

Análise do potencial de valorização dos resíduos de Licor Verde da Indústria de Pasta de Papel

Diana Vanessa Saraiva Matias

Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente

Presidente: Professor Doutor António Rui de Almeida Figueiredo
Professor Associado com Agregação da Universidade de Coimbra

Orientadores: Professor Doutor José Carlos Miranda Góis
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professora Doutora Margarida Maria João de Quina
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogais: Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Engenheiro Pedro Manuel Abreu Jordão
Engenheiro de Produto da Celbi



Celulose Beira Industrial (Celbi) S.A.

Coimbra, Fevereiro, 2012

***“O gasto é inevitável,
O desperdício é opcional.”***

Carlos Drummond de Andrade

Agradecimentos

Ao Professor Doutor José Carlos Miranda Góis, que me orientou, apoiou e esteve sempre disponível para apoiar e dar opinião sobre o desenvolver do trabalho. Obrigada por me ter dado a oportunidade de trabalhar na área de resíduos.

À Professora Doutora Margarida Maria João de Quina, minha orientadora, que se disponibilizou, apoiou, partilhou conhecimentos e opiniões e deu palavras de incentivo para nunca desanimar nem desistir.

À Celbi em especial ao Engenheiro João Manuel Gaspar Rebola por ter demonstrado completa disponibilidade para qualquer assunto ou dúvida que surgisse.

À Vanessa Lopes por me ter apoiado com dedicação e paciência nos testes laboratoriais, mostrando sempre disponibilidade.

Aos colegas de curso e de vivência por todos os momentos de trabalho, companheirismo, partilha de saberes, amizade e diversão.

Ao meu namorado, que sempre esteve do meu lado, nos bons e maus momentos. Agradeço pelo companheirismo, palavras de incentivo e apoio quando mais precisei. Muito Obrigada.

Ao meu irmão e avós pela preocupação demonstrada durante toda esta etapa, dando sempre palavras de apoio e de incentivo.

De forma muito especial aos meus Pais, que me deram a oportunidade de chegar onde cheguei, tanto pela minha formação académica como formação pessoal. A eles devo o que sou hoje. O meu Muito Obrigada.

A todos os que me apoiaram o meu Muito Obrigada, pois sem vocês, esta etapa não teria sido a mesma coisa.

Resumo

Este estudo tem como objecto de análise um resíduo produzido na fábrica de pasta de papel Celbi, que é habitualmente designado de *dregs*. Neste âmbito, os principais objectivos desta dissertação, são o levantamento das suas propriedades físicas e químicas, bem como das potenciais vias de valorizações, de modo a evitar a sua deposição em aterro.

O resíduo em estudo resulta da recuperação de químicos no processo de pasta de papel *Kraft* e tem uma natureza sobretudo inorgânica. Apesar de os objectivos a atingir terem por base a pesquisa bibliográfica, o trabalho também envolveu a análise de amostras recolhidas na Celbi. Assim, foi possível determinar que os *dregs* apresentam 37 % de humidade e 3,75 % de perda ao fogo. A condutividade eléctrica e os sólidos dissolvidos totais (TDS), medidos numa suspensão com uma razão líquido/sólido igual a 10 L/kg, foi de 6,2 mS/cm e 4,48 g/L, respectivamente. O material apresenta uma massa volúmica real entre 2,65 e 2,87 % e uma massa específica *bulk* de cerca de 0,94 g/cm³ para o resíduo tal qual e 0,86 g/cm³ para o resíduo previamente seco. A distribuição granulométrica dos *dregs*, determinada através de peneiração, mostrou que é um material constituído por partículas bastante finas. Os *dregs* apresentam um pH altamente alcalino (cerca de 11,1), sendo caracterizados por valores de neutralização de 34 a 40 %, e valores de reactividade de 33 a 39 %, apresentando assim um forte poder de neutralização.

Quimicamente os *dregs* são constituídos maioritariamente por Ca, Na e Mg e apresentam um bom potencial de biodisponibilidade e mobilidade de nutrientes para o solo. Por outro lado, este resíduo liberta para o ambiente, quantidades mínimas de metais pesados. Com base na difracção de raio-X (XRD), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA), as fases mais significativas são a calcite, pirssonite, barentsite e carbonato de cálcio e magnésio.

As propriedades dos *dregs* permitem a sua classificação como um material não perigoso, sendo possível a sua reutilização em várias vertentes. Contudo, com base na revisão da literatura foi identificada como via mais favorável a sua utilização como agente neutralizante de solos.

Abstract

This study is aimed at examining a residue produced in the pulp mill Celbi, which is commonly referred to as *dregs*. In this context, the main objectives of this thesis are a survey of its physical and chemical properties as well as the eventual ways of valorizing it in order to avoid its landfilling.

The analyzed residue results from the recovery of chemicals in the pulp *Kraft* process and has a mainly inorganic nature. Although the objectives to be achieved are based on bibliographic research, the work has also involved the analysis of samples collected at Celbi. Thus it was possible to determine that the *dregs* present 37 % of moisture and 3.75 % loss on ignition. The electrical conductivity and total dissolved solids (TDS), measured in a suspension with a liquid/solid ratio equal to 10 L/kg, was of 6.2 mS/cm and 4.48 g/L, respectively. The material has a real density between 2.65 and 2.87 g/cm³ and a bulk density of about 0.94 g/cm³ to the residue as such and 0.86 g/cm³ to the previously dried residue. The particle size distribution of *dregs* determined by sieving, showed that it is a material composed of very fine particles. The *dregs* have a highly alkaline pH (around 11.1), and are characterized by neutralizing values of 34 to 40 %, reactivity values of 33 to 39 %, thus showing a strong power of neutralization.

Chemically, the *dregs* are composed mainly of Ca, Na and Mg and have good potential bioavailability and mobility of nutrients into the soil. Moreover, this residue can release for eventually, minor amounts of heavy metals to the environment. Based on X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA), the stage most significant are calcite, pirssonite, barentsite and calcium and magnesium carbonate.

The properties of the *dregs* allow its classification as a non-hazardous material, thus making possible to reuse it in manners. However, based on the revision of the literature, its use as a soil neutralizing agent has been identified as the most favorable via.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vi
Acrónimos	vii
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento e motivação do trabalho	2
1.2. Organização da dissertação	4
2. Processo industrial de produção de pasta de papel	5
2.1. Processo de produção de pasta de papel <i>Kraft</i>	6
2.2. Resíduos da recuperação química	13
3. Estado da arte	15
4. Metodologias experimentais para caracterização dos <i>dregs</i>	18
4.1. Amostragem	18
4.2. Caracterização física dos materiais	18
5. Apresentação e discussão de resultados de caracterização dos <i>dregs</i>	21
5.1. Caracterização física do resíduo	21
5.2. Caracterização química	25
5.2.1. Composição elementar total e comportamento de lixiviação	25
5.2.2. Composição mineralógica	31
5.3. Avaliação das potenciais vias de valorização do resíduo	36
5.3.1. Agente alcalinizante de solos	37
5.3.2. Recuperação de áreas degradadas pela extracção de carvão	40
5.3.3. Estabilização de resíduo de minas	42
5.3.4. Base e sub-base de construções rodoviárias	44
5.3.5. Incorporação de <i>dregs</i> no fabrico de cerâmica estrutural	45
5.3.6. Produção de agregados leves	46
5.3.7. Utilização dos <i>dregs</i> em processos de compostagem	47
5.3.8. Agente neutralizante de efluentes ácidos	48
5.3.9. Substituição do cimento em betão estrutural	48
5.3.10. Comparação das potenciais vias de valorização de <i>dregs</i>	50
6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro	52
Referências bibliográficas	54

Índice de Figuras

Figura 1.1- (a)Produção de pasta;(b)Produção de dregs por tonelada de pasta(Celbi,2010).	3
Figura 2.1- Processo <i>Kraft</i> (modificada de Lemos, 2009).	7
Figura 2.2- Recuperação de químicos (Lemos, 2009).	9
Figura 2.3- Fluxograma simplificado do processo de caustificação com a recuperação de reagentes químicos (modificada de Pöykiö <i>et al.</i> , 2006).	11
Figura 2.4- Prioridades nos processos de gestão de resíduos sólidos (Modolo, 2006).	11
Figura 2.5- Gestão de resíduos na Celbi.	12
Figura 2.6- Silo de resíduos da Celbi.	14
Figura 2.7- Filtro rotativo da Celbi.	14
Figura 2.8- Contentor de armazenamento de <i>dregs</i> da Celbi.	14
Figura 4.1- <i>Dregs</i> antes da secagem na estufa.	18
Figura 4.2- Cadinho após a evaporação de 25 ml de solução a 105 °C.	19
Figura 4.3- Agitador Retsch® com peneiros.	20
Figura 5.1- Distribuição granulométrica dos <i>dregs</i> obtida por peneiração.	24
Figura 5.2- Difractograma dos <i>dregs</i> (a) Pinto, 2005; (b) Manskinen <i>et al.</i> ,(b) 2011.	32
Figura 5.3- Difractograma dos <i>dregs</i> de Martins <i>et al.</i> ,(2007).	32
Figura 5.4- Espectros de Infravermelho dos <i>dregs</i> (a) Martins, 2006; (b) Almeida <i>et al.</i> , 2007.	34
Figura 5.5- Termograma relativo aos <i>dregs</i> da Celbi.	35
Figura 5.6- Curva TG dos <i>dregs</i> (modificada de Martins, 2006).	35
Figura 5.7- Curvas TG/DTG dos <i>dregs</i> (a)Modolo, 2006 (b) Almeida <i>et al.</i> , 2007	36
Figura 5.8- Valorização de <i>dregs</i> .	37
Figura 5.9- pH em água por camada de solo corrigido com doses de (a) <i>dregs</i> ; (b) calcário (Pértile, 2011).	39
Figura 5.10- Relação Ca/Mg por camada de solo corrigido com doses de (a) <i>dregs</i> ; (b) calcário (Pértile, 2011).	39
Figura 5.11- Grau de floculação com aplicação de (a) <i>dregs</i> ; (b) calcário (Medeiros <i>et al.</i> , 2009).	40
Figura 5.12- Produtividade do trigo com aplicação de <i>dregs</i> e de calcário (Medeiros <i>et al.</i> , 2009).	40
Figura 5.13- (a) pH; (b) Relação Ca/Mg com tratamentos aplicados (Pértile, 2011).	41
Figura 5.14- (a) Grau de floculação; (b) Resistência do solo à penetração com tratamentos aplicados (Pértile, 2011).	41
Figura 5.15- (a) Diâmetro à altura do peito; (b) Altura das árvores com tratamentos aplicados (Pértile, 2011).	42
Figura 5.16- Concentração de Cu no lixiviado (Villain, 2008).	43
Figura 5.17- Resultados da resistência à compressão: (a) Molina <i>et al.</i> , 2004; (b) Júnior, 2010.	44
Figura 5.18- Resistência à compressão em função dos tempos de cura. (a) Molina <i>et al.</i> , 2004; (b) Júnior, 2010.	45
Figura 5.19- Resistência de ruptura (a) à flexão; (b) à compressão (Garcia e Coutinho, 2009).	49

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Total de resíduos processuais produzidos na Celbi em 2010 (t a.s) (Celbi, 2010).....	12
Tabela 2.2- Resíduos de produção de 1 tonelada de pasta em kg a.s. (Celbi, 2010).....	13
Tabela 3.1- Propostas de valorizações para os <i>dregs</i> tendo por base a literatura na área. ..	16
Tabela 5.1- Propriedades físicas dos <i>dregs</i> determinadas no presente trabalho e reportados na literatura.....	22
Tabela 5.2- Composição elementar total com base na literatura.....	26
Tabela 5.3- Nutrientes facilmente solúveis com base na literatura.....	27
Tabela 5.4- Quantidades lixiviadas do resíduo em contacto com água.....	29
Tabela 5.5- Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos do resíduo da Celbi.....	30
Tabela 5.6- Análise da composição mineralógica com base na literatura, %.....	31
Tabela 5.7- Resultados obtidos por XRD com base na literatura.....	33
Tabela 5.8- Reacções detectadas na análise TG/DTG (modificada de Martins, 2006).....	35
Tabela 5.9- Resultados da literatura sobre ensaios da alcalinização de solos.....	38
Tabela 5.10- Combinações dos resíduos utilizadas no estudo e resultados de condutividade hidráulica (Villain, 2008).....	43
Tabela 5.11- Resultado da absorção de água nos agregados (Pinto, 2005).....	46
Tabela 5.12- Diferentes misturas submetidas a compostagem (Carvalho <i>et al.</i> , 2002).....	47
Tabela 5.13- Resultado dos testes de ruptura à flexão e à compressão (Modolo, 2006).....	49
Tabela 5.14- Quantidades e conclusões das valorizações estudadas.....	50

Acrónimos

a.s. - Absolutamente seco

ACR - Aterro Controlado de Resíduos

AEMITEQ - Associação para a inovação tecnológica e qualidade

BEKP - *Bleached Eucalyptus Kraft Pulp*

BTEX - Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos

d₅₀ - Mediana da distribuição mássica granulométrica

EMAS - Eco Management and Audit Scheme

ENP - Elementos Não-Processuais

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

LOI - *Loss on Ignition*

LER - Lista Europeia de Resíduos

PCB - Policlorobifenilos

SGA - Sistema de Gestão Ambiental

TDS - Sólidos dissolvidos totais

TGA - Análise termogravimétrica

VN - Valor de neutralização

VR - Valor de reactividade

XRD - Difraccção de raio-X

1. Introdução

As questões ambientais estão cada vez mais patentes nas preocupações das sociedades desenvolvidas. Na sociedade portuguesa as questões ambientais assumem tal importância, que são estabelecidos sobre elas, direitos na Constituição Portuguesa. De facto, a Constituição da República (Lei Constitucional nº 1/2005 de 12 de Agosto) refere no seu Artigo 66 que “Todos têm direito a um ambiente de vida humano, sadio e ecologicamente equilibrado e o dever de o defender.” Em princípio, está bem evidente na política ambiental da unidade fabril de produção de pasta de papel da Celbi, sediada na Leirosa - Figueira da Foz, ao assumir nos seus objectivos uma política “amiga” do ambiente, que procura dar a todos os seus resíduos uma “vida nova”. Este compromisso está expresso no seu Sistema de Gestão Ambiental (SGA), implementado de acordo com a Norma ISO 14001, cuja certificação foi obtida em 1999. Desde 2001 a Celbi tem o registo no EMAS, Eco-Management and Audit Scheme ou seja o Sistema Comunitário de Ecogestão e Auditoria.

O SGA permite à Celbi prevenir, limitar e reduzir continuamente o seu impacte ambiental. Este aspecto é fundamental para esta unidade fabril que gera grandes quantidades de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões gasosas. Em termos ambientais, todos os resíduos devem ser geridos adequadamente, devendo os que apresentam maior reactividade e/ou são produzidos em grandes quantidades receber uma atenção especial. Na verdade, uma gestão adequada dos resíduos, para além de poder permitir a redução de custos, confere uma boa imagem da empresa na opinião pública, e em particular nas comunidades vizinhas e organizações sectoriais. Esta gestão pode ser efectuada utilizando práticas ambientalmente conhecidas como a regra dos 3 R's: Reduzir, Reutilizar e Reciclar. Neste âmbito, a melhor forma de resolver o problema, é definitivamente evitá-lo; quando a produção do resíduo não pode ser evitada, torna-se indispensável tentar encontrar uma reutilização, reciclagem ou tratamento.

Hoje em dia, existe uma intensa actividade científica para tentar encontrar novas formas de aplicação para os resíduos industriais, pois a acumulação de resíduos obriga à existência ou criação de espaço, com custos não desprezáveis.

Nas indústrias de pasta de papel utilizam-se diversos processos mecânicos e químicos complexos para separar as fibras de celulose da lenhina que constituem a madeira. Após esta separação, é fundamental recuperar os reagentes químicos usados para o cozimento da madeira. Esta recuperação, apesar de muito optimizada, gera resíduos sólidos que actualmente têm como destino principal final, o aterro, o qual tem custos consideráveis.

De entre os principais resíduos sólidos que são gerados na fábrica de celulose, surge um resíduo que é produzido na clarificação do licor verde e que tem como designação habitual “*dregs*” (dicionário inglês: partículas sólidas que tendem a depositar-se no fundo de líquidos). Os *dregs* são maioritariamente formados por carbonato e sulfureto de sódio e óxido de cálcio, contendo também outros componentes em quantidades menores (Pértille, 2011). Este resíduo é classificado como não perigoso de acordo com a legislação aplicável, tendo como maior problema o seu pH alcalino, que deverá ser tido em conta para encontrar a melhor solução de valorização. Na Celbi, os *dregs* são um dos resíduos que se geram em maior quantidade, sendo importante encontrar uma solução viável para a sua valorização.

1.1. Enquadramento e motivação do trabalho

Durante a produção da pasta de papel há consumos elevados de madeira, água, energia e produtos químicos, os quais geram significativas quantidades de efluentes líquidos, emissões gasosas e resíduos sólidos. Os resíduos são classificados em diversas categorias de acordo com directivas europeias, transpostas para direito interno sob a forma de decretos-lei e portarias. Na categoria de resíduos processuais estão incluídos os *dregs*. Este resíduo, é produzido em grande quantidade pela Celbi, sendo depositado no Aterro Controlado de Resíduos (ACR) da Celbi. De 2009 para 2010 a quantidade de *dregs* aumentou devido à conclusão de um novo projecto da Celbi (o Projecto C09), tendo em vista a modernização tecnológica e o aumento da capacidade da unidade fabril (Figura 1.1). Actualmente, os *dregs* têm uma valorização muito incipiente, sendo pontualmente enviados para a indústria cimenteira.

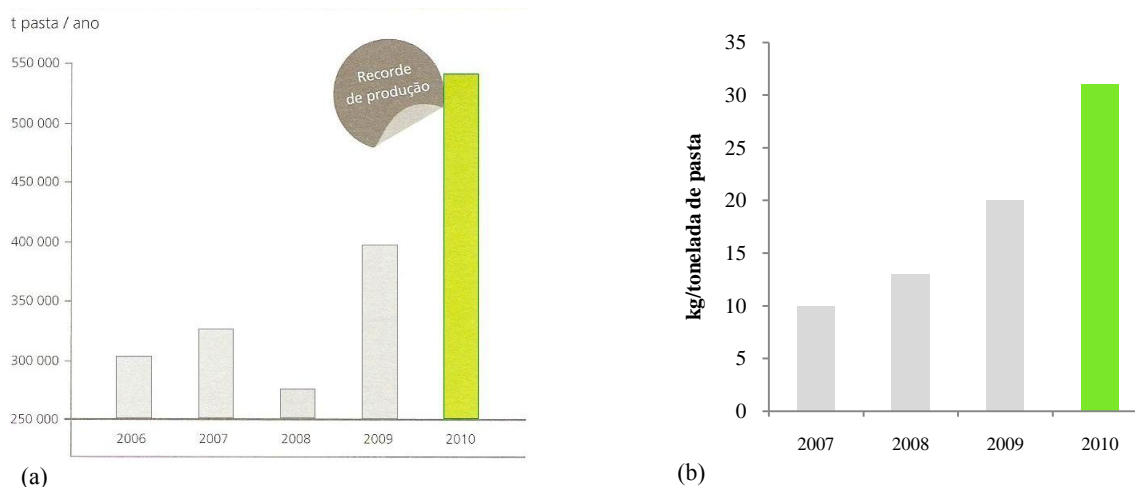


Figura 1.1- (a) Produção de pasta; (b) Produção de dregs por tonelada de pasta (Celbi, 2010).

Os *dregs* correspondem a um subproduto sólido que contém reduzida quantidade de metais pesados tóxicos. A sua classificação na Lista Europeia de Resíduos (LER) corresponde ao código 03 03 02 - Lamas do licor verde (provenientes da valorização do licor de cozimento). ([Portaria 209/2004 de 3 de Março](#)), sendo retirado da recuperação de produtos químicos, da clarificação do licor verde, no processamento de separação da celulose.

Actualmente, os *dregs* são produzidos na Celbi a uma taxa de 40-70 t/dia e ocupam um espaço considerável no aterro industrial. A valorização deste resíduo torna-se por isso uma prioridade para a Celbi. De facto, para além da protecção a nível ambiental, também a redução da taxa de ocupação do aterro, bem como a redução de custos de transporte são aspectos determinantes. Actualmente, a Celbi já envia pontualmente uma pequena quantidade de *dregs* para a indústria cimenteira. Contudo, ainda não foi conseguida uma adequada gestão deste resíduo.

Estes subprodutos são muitas vezes encarados como resíduos, e este trabalho tem como principal objectivo identificar as principais características físicas e químicas dos *dregs* com base em dados da literatura e fazer um levantamento das potenciais soluções e oportunidades para a sua valorização. Com a análise das características dos *dregs* e dos resultados da compatibilidade com outros materiais, procura-se encontrar formas de valorização que permitam desviar parcialmente ou totalmente estes resíduos da deposição em aterro.

1.2. Organização da dissertação

A presente dissertação foi organizada em cinco capítulos para além do presente capítulo, Introdução, onde se faz uma breve introdução ao tema, apresentando o problema que deu origem a este trabalho e evidenciar os objectivos principais que se pretendem atingir.

No capítulo 2, Produção de Pasta de Papel, faz-se uma breve apresentação do processo de produção de pasta de papel, dando ênfase ao processo *Kraft*, que é o utilizado pela Celbi. Neste capítulo será também apresentado o local de produção do resíduo em análise. O capítulo 3 corresponde ao Estado da Arte, no qual se resume a informação descrita na literatura, onde se destacam os estudos relacionados com a caracterização do resíduo e a sua valorização. O capítulo 4 corresponde à descrição das Metodologias Experimentais onde se descrevem os procedimentos utilizados em alguns testes laboratoriais designadamente em relação à determinação da humidade, perda de massa ao fogo, pH e condutividade eléctrica, distribuição granulométrica, quantidade de sólidos dissolvidos e análise térmica gravimétrica. No capítulo 5, Apresentação e Discussão de Resultados, faz-se a análise dos resultados laboratoriais obtidos ao nível da caracterização, sendo comparados e complementados com os da bibliografia. Neste capítulo serão analisados em detalhe os potenciais métodos de valorização dos *dregs*, com vista à selecção da melhor opção que deve ser aprofundada em estudos futuros.

Uma síntese do trabalho realizado é apresentada no capítulo 6, que corresponde às Conclusões onde se faz uma súmula de todo o trabalho e onde se apontam as perspectivas de trabalho futuro.

2. Processo industrial de produção de pasta de papel

À semelhança de outras indústrias, também a produção da pasta de papel produz grandes quantidades de resíduos. Actualmente é um dos grandes desafios de investigação transformar estes materiais em matérias-primas que possam ter novamente uma vida útil. De facto, os recursos naturais deverão ser o mais possível utilizados racionalmente e com responsabilidade ambiental, dado que o crescimento exponencial da população leva a um aumento de produção por parte das indústrias. Se neste aumento de produção não se fizer um esforço para tentar substituir os recursos naturais por materiais valorizados, a depleção da natureza pode ocorrer a taxas muito preocupantes em termos de sustentabilidade. O processo de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais ou produtos com viabilidade económica a partir de resíduos, é uma tarefa complexa que envolve conhecimentos multidisciplinares (Ângulo *et al.*, 2001). Contudo, na conjuntura actual a sustentabilidade das actividades industriais deve o mais possível transformar resíduos em subprodutos.

A produção de pasta de papel é um dos sectores de actividade com elevada exposição às questões relativas ao meio ambiente. Em primeiro lugar por estar dependente da gestão sustentável de um recurso natural renovável – a floresta – que detém um papel fundamental na fixação de carbono. Por outro lado, no final do seu ciclo de vida, o papel deve ser susceptível de ser valorizado através da reciclagem ou recuperação de energia. Por último, os impactes específicos do processo industrial de produção de pasta e papel podem ser muito significativos (Machado, 2002).

O sector da pasta e papel é uma das mais fortes marcas de Portugal no mercado europeu e no mundo, responsável por 0,8 % do PIB nacional, 4,5 % do PIB industrial e 4,6 % de todas as exportações portuguesas de mercadorias. Na prática este sector tem-se assumido claramente como um dos mais estruturantes da economia nacional (Modolo, 2006). Em 2009 a produção europeia de pasta de papel decresceu 13,5 %, sendo Portugal o 4º maior produtor europeu de pasta – com 7,1 % do total – e o 3º maior produtor de pastas químicas – com 8,9 % de produção. Neste contexto, em 2009 as empresas portuguesas produtoras de

pasta e de papel conseguiram registar um aumento da produção de pastas virgens de 7,9 %. Este aumento foi principalmente canalizado para a exportação, tendo existido um aumento de 23 % na venda de pasta para o exterior, e uma diminuição de 40 % na venda para o mercado interno (Celpa, 2009).

A indústria Celbi pertence ao grupo Altri, que é uma das empresas mais eficientes de produção de pasta de eucalipto branqueada. O grupo Altri neste momento é formado por três fábricas de pasta de papel de eucalipto branqueado que são a Celbi, a Caima e a Celtejo que neste momento estão e exportar 90 % da sua produção para o mercado europeu. A gestão florestal é uma actividade central da Altri, que gere em Portugal cerca de 84 mil hectares de floresta certificada, sendo a sua auto-suficiência florestal da ordem dos 30 % (Altri, 2011). A marca Celbi é reconhecida no mercado pela sua elevada qualidade e neste momento é reconhecida como a melhor produtora europeia de pasta de eucalipto do tipo *Bleached Eucalyptus Kraft Pulp (BEKP)*. Deve salientar-se que a partir de 2010 a sua capacidade de produção passou a ser de 600 mil toneladas de pasta/ano, quando anteriormente tinha uma produção de 300 mil toneladas/ano (Altri, 2011).

2.1. Processo de produção de pasta de papel *Kraft*

Na produção de pasta de papel, a madeira é desintegrada em celulose por via mecânica, química ou semi-química. Esta transformação consiste na separação das fibras da madeira.

No processo mecânico a produção da pasta é feita por moagem da madeira e os líquidos utilizados são unicamente água e polpa. O processo químico é hoje dominado pelo processo sulfato (*Kraft*), seguido pelo processo sulfito. O processo *Kraft* alcalino é assim designado devido à intensiva utilização de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S). No processo sulfito, o produto químico activo do licor de cozimento é o sulfito de hidrogénio (HSO₃⁻) (Grace e Tran, 2009). O processo físico-químico ou semi-químico é definido como um processo de duas etapas, que consistem no tratamento químico para retirar parte da lignina ou das substâncias de ligações de fibras, seguido por aperfeiçoamento mecânico para completar a separação das fibras. O processo de produção de polpa de celulose *Kraft* é actualmente o mais utilizado em todo o mundo. O processo industrial da Celbi pode ser esquematizado como se indica na Figura 2.1(Lemos, 2009 e Celbi, 2011).

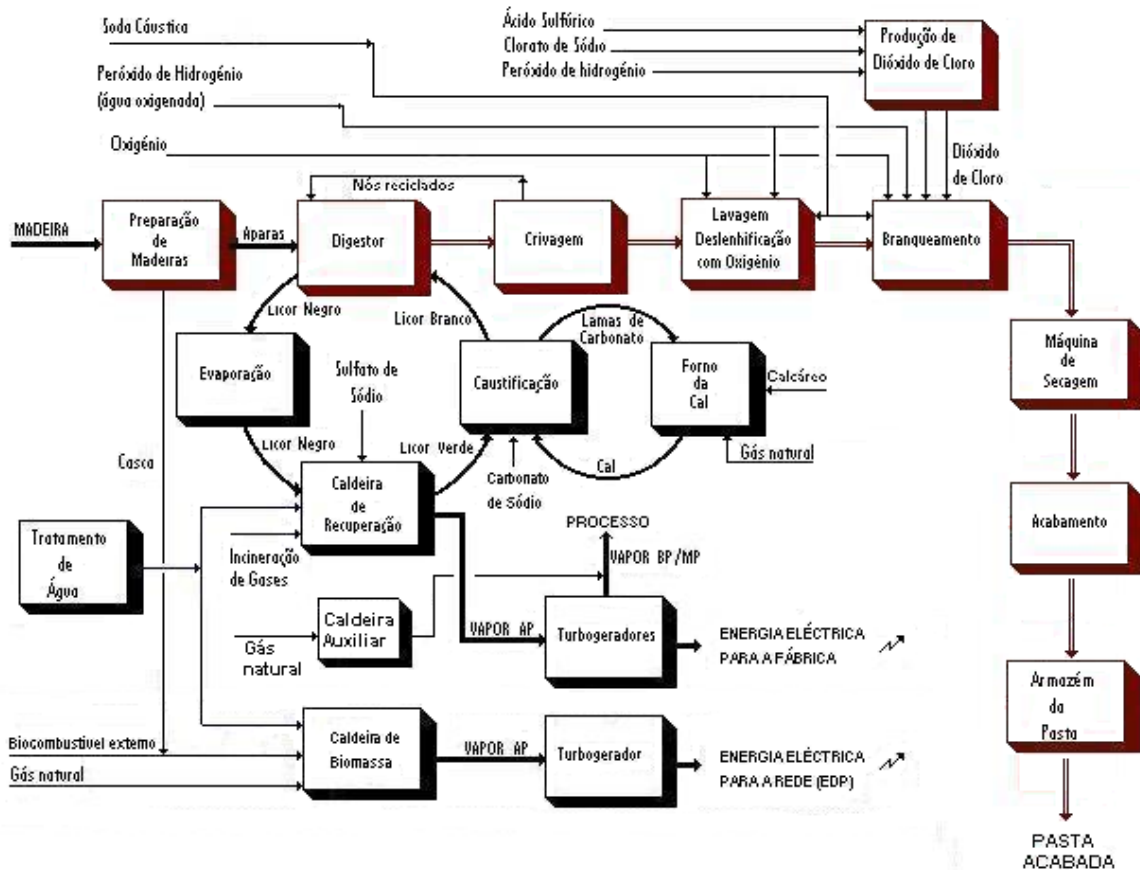


Figura 2.1- Processo Kraft (modificada de Lemos, 2009).

A matéria-prima utilizada no processo da Celbi é madeira de *Eucalyptus globulus*. Esta é recebida na forma de rolaria, que posteriormente é descascada e destrocada em pequenas aparas, que são armazenadas numa pilha exterior. Após um processo de crivagem, as aparas seguem para a linha de produção de pasta entrando num impregnador vertical. Neste recipiente, ocorre a impregnação das aparas com o licor que é sustentado pelo digestor, criando as condições óptimas para que os produtos activos de cozimento iniciem a dissolução da lenhina. As aparas já impregnadas, seguem para o digestor para o processo de cozimento/dissolução da lenhina com licor branco (NaOH e Na₂S) e vapor de água. A pasta que é descarregada continuamente do digestor, após sofrer uma primeira lavagem, é enviada para dois difusores de pressão onde sofre nova lavagem.

Numa primeira fase a pasta é lavada, para remover produtos residuais, orgânicos e inorgânicos, resultantes do processo de cozimento e submetida a operações de crivagem, para remoção de “nós”, que voltam ao digestor, e de outras impurezas. Após a crivagem, a pasta é sujeita a uma nova lavagem e a uma deslenhificação com oxigênio. Os produtos

que são extraídos da lavagem seguem para o circuito de licor de cozimento. Concluída a deslenhificação e a lavagem, resulta uma pasta pré-branqueada, de tonalidade amarelada que é enviada para a instalação de branqueamento. O branqueamento é efectuado em 4 fases, com lavagens intercalares entre meio ácido e meio alcalino. Parte do efluente que resulta da lavagem, segue para a última prensa da instalação de lavagem e crivagem, entrando no circuito do licor com destino a queima na caldeira de recuperação. No final desta fase, a pasta apresenta-se sob a forma de uma suspensão espessa, de cor branca.

A suspensão de pasta branqueada é submetida a crivagem para remoção de partículas de sujidade, sendo depois lançada sobre uma tela filtrante em movimento, onde lhe é retirada grande parte da água, por acção de vácuo. A seguir é prensada e seca em contacto com um grande número de cilindros aquecidos. Após a secagem de aproximadamente 90 %, a folha final é cortada em folhas mais pequenas que são empilhadas em fardos de 250 kg cada, seguindo-se a pesagem, embalagem e união de conjuntos de 8. No armazém da pasta, os fardos são agrupados consoante a classificação que lhe foi atribuída pelo controle contínuo de qualidade seguindo depois para camiões que os transportam para o porto comercial ou directamente para o cliente.

Em suma, o processo utilizado pela Celbi, separa a celulose e a lenhina com o auxílio de uma mistura denominada de licor branco, constituído por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S). Esta mistura apresenta pH superior a 12 e o cozimento é realizado a temperaturas entre 160 °C e 180 °C, com um tempo de residência entre 1 a 3 horas, sendo a lenhina despolimerizada e dissolvida (Biermann, 1993).

A fase de recuperação de químicos que está acoplada ao processo do digestor, envolve alguma complexidade processual e por isso é apresentada com mais detalhe na Figura 2.2, de modo a evidenciar a origem do resíduo em análise neste trabalho.

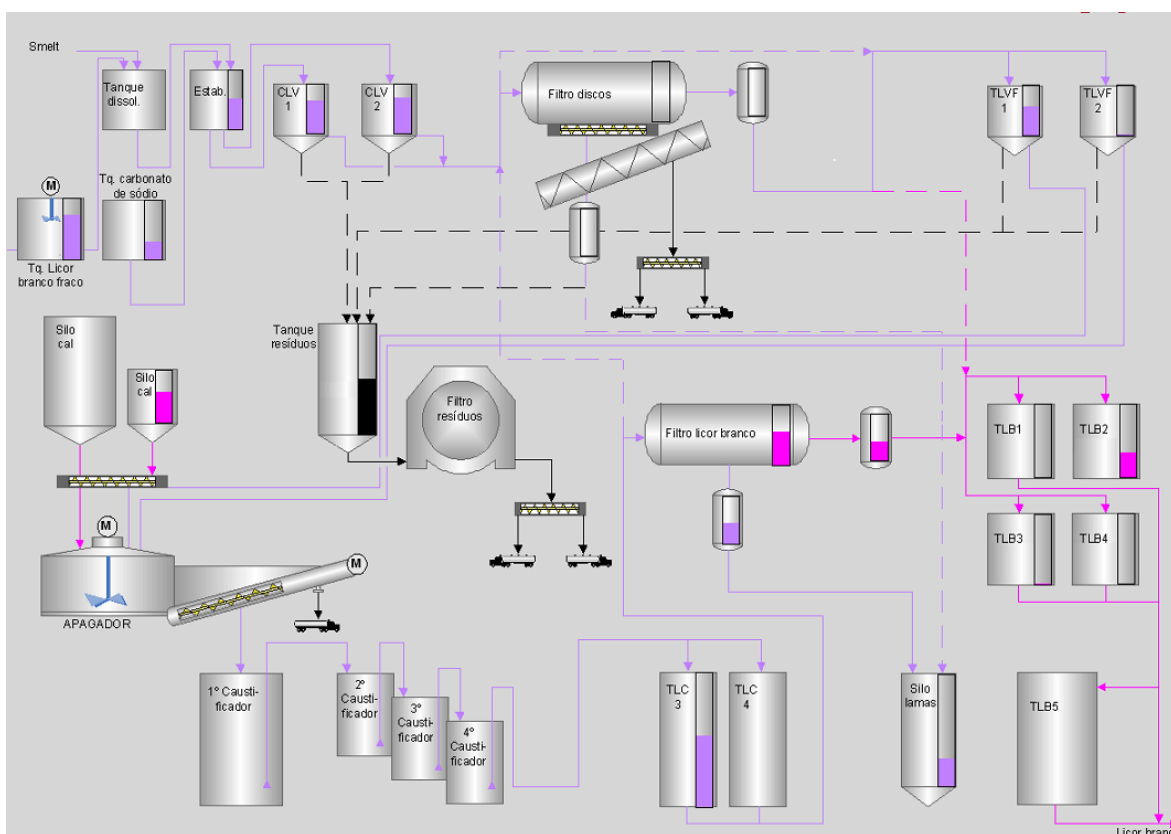
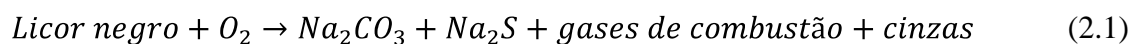


Figura 2.2- Recuperação de químicos (Lemos, 2009).

O licor negro descarregado do digestor, resultante do cozimento das aparas de madeira e sob a forma diluída, contendo produtos químicos inorgânicos originais do licor branco, já com outra composição e também com material orgânico (lenhina) é submetido a evaporação ficando com uma concentração de sólidos finais de $>70\%$. O concentrado, ou biocombustível, entra na caldeira de recuperação originando a fusão dos compostos inorgânicos (*smelt*), e a queima dos componentes orgânicos, gerando vapor de alta pressão que é aproveitado na produção de energia eléctrica.

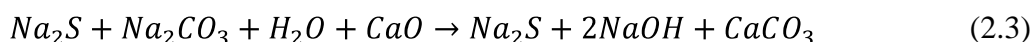
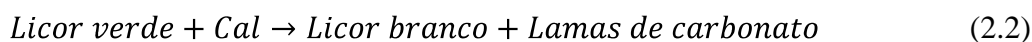
Devido às condições observadas no fundo da caldeira de recuperação, onde a temperatura é $1000-1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, o sulfito de sódio (Na_2SO_3) e outros compostos de enxofre oxidados do licor negro são convertidos a sulfureto de sódio (Na_2S) (Biermann, 1996 e Heinemann, 2006).

Segundo Martins (2006), as reacções de combustão podem ser representadas, segundo a forma simplificada da Eq. (2.1):



Os gases de combustão predominantes são: N₂, O₂, CO₂, SO₂, CO

Os produtos químicos inorgânicos do licor negro (*smelt*) formam uma substância que depois de dissolvida com licor branco fraco da caustificação, a 700 °C e um pH igual a 12, e devido à sua coloração, dão origem ao licor verde, que é constituído principalmente por Na₂CO₃ e Na₂S. No clarificador de licor verde, que funciona a 110 °C, é colocada uma solução flocculante, que faz com que os resíduos sedimentem. Os resíduos, de nome *dregs*, são depois retirados por uma bomba para o tanque de resíduos. Seguidamente, estes são enviados para o filtro de resíduos e descarregados num contentor. O licor verde segue para a caustificação, que se processa a 85 °C, passando por um filtro de discos, para separação dos resíduos ainda existentes, seguindo posteriormente para o apagador classificador. Neste equipamento, é adicionada cal viva ao licor verde, iniciando-se o processo de caustificação, originando o licor branco (Na₂S e NaOH) e CaCO₃ insolúvel, em suspensão (Eq. (2.2) e Eq. (2.3)).



O CaCO₃ em suspensão, é retirado pelo filtro de discos de licor branco, seguindo a solução para os tanques de licor branco. Para fechar o ciclo, este licor regenerado na caustificação, vai ser de novo utilizado no processo no digestor.

Os *dregs* são as impurezas sólidas que constituem o resíduo em análise neste trabalho. As principais impurezas do processo são o potássio, bário, manganês, ferro, alumínio, cobre, níquel, crómio e zinco. Estes elementos não têm parte activa no processo e são prejudiciais para a polpação, branqueamento ou recuperação de químicos. A terminologia elementos não-processuais (ENP), refere-se normalmente a todas as substâncias químicas que surgem no processo e não são sódio, enxofre, carbono, hidrogénio e oxigénio (Biermann, 1996 e Heinemann, 2006). A proveniência dos ENP é devida às fibras da matéria-prima (aparas de madeira), produtos químicos e águas de processo, e à corrosão dos equipamentos de processo. É importante controlar o mais possível a entrada de ENP, pois tendem a acumular-se nos diferentes ciclos, conduzindo a problemas operacionais (Ellis e Empie, 2003).

O processo de caustificação e recuperação de produtos químicos pode ser ilustrado num esquema mais simplificado, apresentado na Figura 2.3:



Figura 2.3- Fluxograma simplificado do processo de caustificação com a recuperação de reagentes químicos (modificada de Pöykiö *et al.*, 2006).

Os resíduos industriais, de um modo geral, têm cada vez mais suscitado atenção devido à sua relação com a protecção ambiental, bem como devido a aspectos económicos. Deste modo, cada vez mais surge a necessidade de caracterizar cada resíduo para tornar possível uma gestão adequada. Esta gestão deve ter por base a hierarquia de prioridades indicada na Figura 2.4.

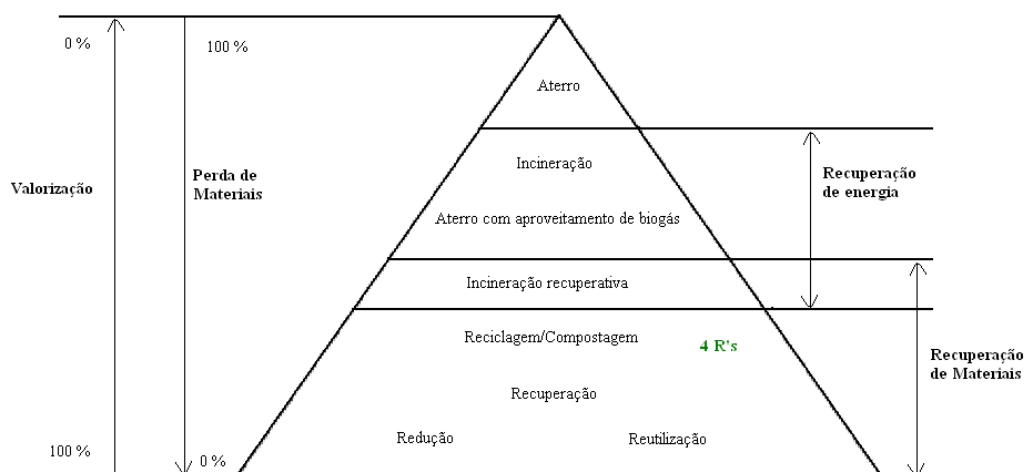


Figura 2.4- Prioridades nos processos de gestão de resíduos sólidos (Modolo, 2006).

Os principais resíduos sólidos gerados no processo de fabrico da celulose são lenhosos (casca de madeira e serragem), lamas primárias e biológicas, sólidos alcalinos (*dregs*, *grits* e lama de cal), resíduos de celulose e cinzas das caldeiras de biomassa (Bellote *et al.*,

1998; Guerra, 2007). Esses resíduos variam em composição química e quantidade segundo a eficiência do processo de extração da celulose (Rodrigues, 2004).

Na Celbi, produzem-se vários resíduos e o seu destino está esquematizado na Figura 2.5:

ACR	<ul style="list-style-type: none"> • resíduos não perigosos e de origem processual
Estação de Compostagem	<ul style="list-style-type: none"> • resíduos orgânicos que resultam da preparação da madeira • lamas que resultam do tratamento de efluentes
Recolha Selectiva	<ul style="list-style-type: none"> • resíduos que resultam de actividades não processuais (vidro, plástico, papel, óleos usados e resíduos contaminados com óleos, resíduos metálicos, etc)
Central Termoeléctrica a Biomassa	<ul style="list-style-type: none"> • cascas e biomassa residual da preparação das madeiras

Figura 2.5- Gestão de resíduos na Celbi.

Os resíduos que são recolhidos através de uma rede de contentores existente para a recolha selectiva são depois encaminhados para operadores externos de gestão de resíduos que são devidamente licenciados para o efeito, onde posteriormente serão tratados, eliminados ou valorizados. Na central termoeléctrica (EDP Produção – Bioeléctrica, S.A.) ocorre a valorização energética da biomassa.

As quantidades de resíduos sólidos em condições absolutamente secas (a.s.) gerados na Celbi em 2010 são apresentadas na Tabela 2.1:

Tabela 2.1- Total de resíduos processuais produzidos na Celbi em 2010 (t a.s) (Celbi, 2010).

Resíduos	Quantidade (t.a.s.)	Quantidade (%)
Resíduos do licor verde	16452	40,5
Resíduos de lamas de cal	10279	25,3
Resíduos do tratamento de efluentes	5320	13,1
Resíduos do parque de madeiras	4358	10,7
Resíduos da crivagem	3387	8,3
Resíduos do apagador	385	0,9
Cinzas secas	229	0,6
Diversos	169	0,4
Total	40579	100

Pode-se verificar na Tabela 2.1 que o resíduo gerado em maior escala é o resíduo do licor verde, correspondendo a 40,5 % do total. De modo a comparar a produção dos vários resíduos no fabrico de uma tonelada de pasta, resumem-se nos valores da Tabela 2.2, relativos aos anos de 2008 a 2010.

Tabela 2.2- Resíduos de produção de 1 tonelada de pasta em kg a.s. (Celbi, 2010).

Resíduos	2008	2009	2010
Depositado em ACR			
Cinzas secas	8	1	0
Cinzas húmidas	4	2	0
Licor verde	13	20	31
Diversos	12	6	1
Total	37	29	32
Compostagem	20	22	18
Valorização energética	3	1,4	0
Para valorização externa	8	13	26

Mais uma vez se pode concluir que os resíduos que são gerados em maior quantidade são os *dregs*, pelo que a sua gestão assume maior preocupação.

A Celbi, todos os anos tenta concretizar objectivos, sendo um deles relativo ao resíduo tratado neste trabalho. Este, denominado de Programa RESCAUT, passa pela diminuição dos resíduos sólidos provenientes da caustificação de 35 kg por tonelada de pasta para 20 kg por tonelada de pasta.

2.2. Resíduos da recuperação química

Os *dregs* são resíduos sólidos resultantes da recuperação química do processo *Kraft* da indústria de celulose, fortemente alcalinos, formados por partículas muito pequenas, com cor acinzentada e os seus principais constituintes são carbonatos, hidróxidos e sulfuretos, sobretudo de Na e de Ca (Almeida *et al.*, 2008).

O resíduo é formado na clarificação do licor verde que ocorre num tanque, onde sedimentam os *dregs*, sendo descarregado para o silo de resíduos apresentado na Figura 2.6.



Figura 2.6- Silo de resíduos da Celbi.

Os *dregs* são de seguida enviados para um lavador, de onde são retirados por meio de um filtro rotativo e separados do sistema. A operação normal do filtro requer a formação de uma pré-camada de lama de cal, onde se depositarão os *dregs*. Isto significa que a lâmina raspadora é fixada a uma distância de 1,5 a 2 cm do tambor, onde é formada a pré-camada. Com a continuidade de filtração, formam-se camadas de *dregs* sobre a pré-camada existente (Wolff, 2008). O filtro rotativo é mostrado parcialmente na Figura 2.7.



Figura 2.7- Filtro rotativo da Celbi.

Depois de removidos do filtro rotativo, os *dregs* são armazenados num contentor, Figura 2.8, até serem transportados para o aterro.



Figura 2.8- Contentor de armazenamento de *dregs* da Celbi.

3. Estado da arte

Actualmente, os *dregs* são produzidos na Celbi a uma taxa de 60-70 t/dia os quais ocupam um espaço considerável no aterro industrial. A valorização deste resíduo torna-se deste modo, uma prioridade para a Celbi. De facto, para além da protecção a nível ambiental, também a redução da taxa de ocupação do aterro, bem como a redução de custos de transporte são aspectos determinantes. Actualmente, a Celbi envia pontualmente uma pequena quantidade de *dregs* para a indústria cimenteira. Contudo, ainda não foi conseguida uma adequada gestão deste resíduo.

Para se conseguir métodos eficazes para valorizar o resíduo, é fundamental conhecer previamente as suas características físicas e químicas. Neste âmbito, no presente estudo foi realizado um levantamento bibliográfico a este respeito, o qual será apresentado em detalhe no capítulo 5 desta dissertação, simultaneamente com a discussão das caracterizações que se efectuaram para os *dregs* da Celbi.

No entanto, é possível referir algumas propriedades que a literatura evidencia claramente em relação aos *dregs*. Assim, destaca-se:

- o elevado valor de neutralização (VN), que caracteriza este resíduo e que se encontra nos valores 34 a 40 % (Manskinen *et al.* (a), 2011 e Nurmesniemi *et al.*, 2005).
- os *dregs* são constituídos por partículas finas (Modolo, 2006; Pinto, 2005; Caux, 2006).
- os elementos maioritários são Ca, Na e Mg (Almeida *et al.* (a), 2007; Landim, 1995; Pértile, 2011).
- o resíduo pode conter um elevado número de elementos minoritários, mas que lixiviam em baixas quantidades (Nurmesniemi *et al.*, 2005).
- os *dregs* são compostos maioritariamente por calcite, pirssonite, barentsite, carbonatos de cálcio e magnésio (Pinto, 2005; Martins, 2006; Manskinen, 2011).

A Tabela 3.1 resume alguns estudos da literatura acerca de possíveis vias de valorização para os *dregs* e algumas conclusões retiradas deles.

Tabela 3.1- Propostas de valorizações para os *dregs* tendo por base a literatura na área.

Método de valorização	Autor	Principais resultados	Potencial de aplicação
Agente alcalinizante de solos	Pértile, 2011	Permite a correcção do pH; Melhoria da qualidade química do solo até aos 10 cm de profundidade; Elevação da relação Ca/Mg. Aumento da produtividade das culturas.	Muito bom
	Medeiros <i>et al.</i> , 2009	Permite a correcção do pH; Elevação da relação Ca/Mg (3/1 para 20/1 ^[a]); Aumento da densidade do solo; Aumento de produtividade.	
	Almeida, 2008	Permite a correcção do pH. Diminuição da lixiviação de Na; Não ocorre lixiviação de K, Ca, Mg.	
Recuperação de área degradada pela extracção de carvão	Pértile, 2011	Aumento do pH do solo; Melhoria da fertilidade química do solo; Não houve mudanças nas propriedades físicas do solo.	Bom
Estabilização dos resíduos de minas	Villain, 2008 e Maurice <i>et al.</i> , 2009	<i>Dregs</i> associados a outros resíduos de fábrica de celulose são eficientes em solidificar/estabilizar resíduos de minas de cobre; Melhoramento da imobilização de Cu com a proporção 90:10 (resíduos minas: <i>dregs</i>).	Bom, utilizando baixa percentagem de incorporação
Base e sub-base de construções rodoviárias	Molina <i>et al.</i> , 2004 e Júnior, 2010	Resistência à compressão das estruturas com valores acima dos limites mínimos para construção; Resíduo juntamente com cal, produz forte efeito ligante, dando maior resistência à tracção do que a mistura solo-cal.	Bom, utilizando baixa percentagem de incorporação com adição de cal para estabilizar
Produção de cerâmica estrutural	Wolff, 2008	Pode ocorrer formação de fases cristalinas responsáveis pela maior resistência mecânica à flexão; Misturas com valores acima dos limites para perda ao fogo.	Bom, utilizando baixa percentagem de incorporação
	Caux, 2006	Redução de plasticidade, da resistência à compressão. Baixa reactividade na sinterização. Humidade do resíduo dificulta a secagem dos corpos cerâmicos. Excesso de <i>dregs</i> leva à formação de porosidade devido à sua elevada perda de massa durante a queima, prejudicando a resistência mecânica.	Bom para construção de tijolos, com baixa percentagem de incorporação
	Ribeiro, 2010	Baixa quantidade de incorporação diminui a porosidade e a absorção de água e aumenta a massa específica e a resistência mecânica.	Bom para telhas, tijolos e blocos, com baixa percentagem de incorporação
Produção de agregados leves	Pinto, 2005	Diminuição da densidade relativa dos agregados leves devido ao aumento de volume de poros interiores levando a uma maior absorção de água. Pode provocar fragmentação.	Bom, com baixa percentagem incorporada
Processo de compostagem	Carvalho <i>et al.</i> , 2002	Processo em que o resíduo fica estabilizado com uma relação C/N mais baixa do que a inicial.	Bom, baixa percentagem utilizada
Agente neutralizante de efluentes ácidos	Nurmesniemi, 2005	Os <i>dregs</i> têm propriedades adequadas para este fim.	Bom, até determinadas quantidades
	Landim, 1995	Adequadas propriedades neutralizantes. A solubilidade do resíduo aumenta se o pH do efluente estiver na gama ácida. Permite diminuir o consumo de Ca(OH) ₂ .	
Substituição do calcário em geral	Martins, 2006	Pode substituir os calcários naturais em suas diversas aplicações.	Bom
Substituição de cimento em betão estrutural	Garcia e Coutinho, 2009	Material sem actividade pozolânica mas é inadequado devido ao alto teor de sódio. Diminuição da resistência mecânica e de índice de actividade.	Maus resultados. Pode ser usado para enchimento, não para substituição
	Modolo, 2006 e Modolo <i>et al.</i> , 2009	Material sem actividade pozolânica. Diminuição de resistência mecânica. Os <i>dregs</i> têm na sua composição valores inferior aos admissíveis de certos constituintes (Cl, SO ₄ ²⁻ , Na ₂ O) para a constituição de cimento.	

[a]- relação acima do limite crítico para o desenvolvimento normal das plantas; [2]- 70:30 (resíduos das minas: resíduos da fábrica de celulose).

Da Tabela 3.1 conclui-se que de entre as diversas aplicações testadas, existem algumas com maior potencial do que outras. De facto, o método em que se utiliza o poder alcalinizante, dos *dregs* para neutralizar solos ácidos parece ser o método com maior viabilidade prática (Pétille (2011), Medeiros *et al.* (2009) e Almeida (2008)). Todos os outros estudos, como a aplicação em cerâmica estrutural, alcalinização de efluentes ácidos, utilização como base ou sub-base de construções rodoviárias, produção de agregados leves e compostagem, apesar de terem um bom potencial, têm a desvantagem de envolver uma baixa percentagem de incorporação. Por outro lado, os estudos de Garcia *et al.* (2009) e Modolo (2006) e Modolo *et al.*, (2009) mostraram que os *dregs* não são adequados para a substituir cimento na produção de betão. Martins (2006) verificou que os *dregs* podem ser utilizados para substituir a matéria-prima no fabrico de cimento, confirmando assim, a potencial viabilização já utilizada pela Celbi.

4. Metodologias experimentais para caracterização dos *dregs*

4.1. Amostragem

Actualmente, está bem estabelecido que a fase de amostragem de resíduos pode ser absolutamente crítica no trabalho de caracterização. Contudo, tendo em conta que os *dregs* são produzidos de modo contínuo ao longo do tempo, e em regime quase estacionário a amostra foi recolhida num só dia e de um só contentor. Ainda assim, a amostragem foi feita de vários pontos do contentor de armazenamento de *dregs*, na fábrica da Celbi (Figura 2.8), sendo depois misturado e homogeneizado de modo a obter uma amostra composta.

4.2. Caracterização física dos materiais

Humidade

A humidade dos *dregs* foi determinada colocando 4 g do resíduo num vidro de relógio (Figura 4.1), levado a uma estufa CARBOLITE à temperatura de 105 °C durante 24 h. Depois desse tempo foi determinada a massa seca do resíduo. A diferença da massa húmida e seca permitiu quantificar a percentagem de água livre existente no material. Este parâmetro foi avaliado com base em 4 repetições.

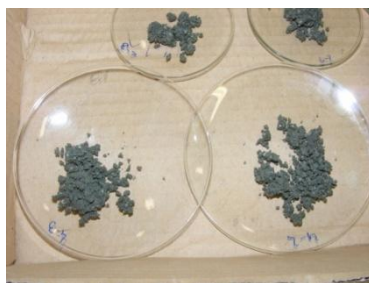


Figura 4.1- *Dregs* antes da secagem na estufa.

Perda ao fogo

A perda ao fogo, também conhecida como *Loss on Ignition* (LOI), foi determinada colocando 2 g de resíduo seco em cadinhos previamente calcinados e pesados. As quatro amostras foram colocadas na mufla Termolab, a 550 °C durante duas horas. Após o seu arrefecimento num exsiccador, as amostras foram de novo pesadas, para determinar a perda de massa ocorrida a essa temperatura. Esta perda de massa será associada à quantidade de matéria orgânica também designada de sólidos voláteis (SV).

pH e condutividade eléctrica

Estes parâmetros foram avaliados numa suspensão de água destilada com uma razão líquido/sólido, L/S, de 10, ou seja, 100 mL de água destilada e 10 g de resíduo em base seca. A suspensão foi agitada magneticamente, em equipamento AGIMATIC-N, durante 10 min e permaneceu em repouso cerca de 15 min. Mediu-se o pH e a condutividade eléctrica no líquido clarificado, utilizando o medidor CRISON, micro pH 2002.

Sólidos dissolvidos totais

Este parâmetro foi determinado após filtrar a suspensão utilizada para medir o pH. A determinação dos sólidos dissolvidos totais (TDS) envolveu quatro amostras. Para tal, coloraram-se cerca de 25 ml de solução em cadinhos, os quais permaneceram na estufa a 105 °C até o líquido ser totalmente evaporado. No final, pesaram-se novamente os cadinhos com os sólidos dissolvidos (Figura 4.2). Através da diferença de massa dos cadinhos no início e no final, foi então possível determinar os TDS.



Figura 4.2- Cadinho após a evaporação de 25 ml de solução a 105 °C.

Distribuição granulométrica

A distribuição do tamanho das partículas foi determinada por peneiração. Para tal, coloraram-se 100 g de material seco no topo de um conjunto de peneiros com malhas de 0,099, 0,149, 0,297, 0,595, 1,19, 2,38 e 4,76 mm. O conjunto de peneiros foi agitado mecanicamente durante 30 min a 60 rpm através do equipamento mostrado na Figura 4.3. Seguidamente pesou-se a massa que ficou retida em cada peneiro.



Figura 4.3- Agitador Retsch® com peneiros.

Massa específica *bulk*

A massa específica *bulk*, foi determinada para o resíduo tal qual foi colectado na Celbi e para uma amostra seca e moída em almofariz. Para tal, coloraram-se as amostras numa proveta de 100 mL de modo a determinar, por gravimetria, a massa correspondente a esse volume.

Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando uma amostra de 8,2 mg de resíduo em base seca previamente moída em almofariz. Esta análise foi realizada no equipamento *Rheometric Scientific STA1500*, fazendo variar a temperatura de 15 a 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min numa atmosfera de azoto.

5. Apresentação e discussão de resultados de caracterização dos *dregs*

A gestão e valorização de resíduos dependem essencialmente das suas características físicas e químicas. Deste modo, este trabalho incide sobretudo na identificação/determinação das propriedades que podem ser mais determinantes para a sua adequada valorização e/ou tratamento.

5.1. Caracterização física do resíduo

A caracterização física dos *dregs* pode envolver diversos parâmetros tais como humidade, perda ao fogo (LOI), sólidos dissolvidos totais (TDS), massa volúmica, distribuição granulométrica, etc. Neste âmbito foi efectuada uma pesquisa muito exaustiva dos valores reportados na literatura, os quais são apresentados na Tabela 5.1. A coluna com a referência “presente trabalho” diz respeito a alguns parâmetros determinados no âmbito deste estudo para os *dregs* da Celbi, os quais são o objecto de análise desta dissertação.

Os *dregs* podem apresentar uma humidade bastante variável dependendo do processo onde são produzidos. No caso da Celbi, este resíduo resulta de um processo de queima seguido de uma dissolução, filtração, sucessivas lavagens e extracção. A determinação da humidade (H) revelou um valor de 37 %. Na Tabela 5.1, esta propriedade foi indicada como teor de matéria seca, ou seja, 100- H (%). Assim, o valor determinado neste estudo, é neste caso de 63 % o qual se encontra na gama de valores indicada na literatura: 45 a 97 %.

A perda de massa ao fogo (LOI) determinada a 550 °C, foi de 3,75 %. Este valor corresponde ao esperado atendendo que está relacionado com a matéria orgânica e ao facto de o resíduo resultar de um processo de combustão. Os valores encontrados na literatura são em alguns casos superiores, sendo o valor máximo registado de 27,4 %. No entanto, deve salientar-se que este parâmetro pode ser determinado a temperaturas superiores, e como tal, a perda ao fogo, pode ser por esta razão, também superior. Esta perda de massa foi também confirmada nos testes de análise termogravimétrica, analisados posteriormente

na secção 5.2.2. O LOI, como já foi reportado anteriormente, é algumas vezes reportado na literatura como correspondendo aos sólidos voláteis (SV).

Tabela 5.1- Propriedades físicas dos *dregs* determinadas no presente trabalho e reportados na literatura.

	Presente Trabalho	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	Intervalo de referência
Teor de matéria seca, %	63±0,08	80,8 ± 0,4	50,8-96,8	54,4 ± 0,6	Ni	53,2	50,8	45 ^(a)	45-97
Perda de massa ao fogo (LOI), %	3,75±0,15	14,5 ± 0,1	8,3-27,4	5,0 ± 0,1	Ni	6,6	8,3 ^(b)	ni	5-27
Sólidos dissolvidos totais (TDS), g/L	4,48±0,1	ni	ni	Ni	Ni	ni	ni	ni	4,48
Condutividade Eléctrica (CE), mS/cm	6,2	23,7 ± 0,3	26,2	16,5± 0,3	Ni	ni	26,2	Ni	6,2-26,2
Massa volúmica real, g/cm ³	Nd	ni	ni	Ni	2,645	ni	2,87	Ni	2,65-2,87
Massa volúmica bulk, g/cm ³	0,94 ^(c) 0,86 ^(d)	ni	ni	Ni	Ni	ni	ni	ni	ni
Valor de neutralização (VN), % ^(e)	Nd	34,2 ± 0,1	ni	39,6 ± 0,3	Ni	ni	ni	ni	34-40
Valor de reactividade (VR), % ^(f)	nd	32,7 ± 0,1	ni	39,4 ± 0,7	Ni	ni	ni	ni	33-39

[1]- Mankinen *et al.* (a), 2011; [2]- Literature value apresentada em [1]; [3]- Nurmesniemi *et al.*, 2005; [4]- Modolo, 2006; [5]- Pinto, 2005; [6]- Modolo *et al.*, 2009; [7]- Carvalho *et al.*, 2002; ^(a) - Teste efectuado a 110 °C; ^(b) - Teste efectuado a 525 °C; ^(c)-Teste efectuado com resíduo tal qual; ^(d)- Teste efectuado com resíduo seco; ^(e) - Titulação com NaOH; ^(f) - Dissolução com ácido clorídrico; ni- não identificado; nd- não determinado

Os sólidos dissolvidos totais (TDS) traduzem a quantidade de material (orgânico e inorgânico) que se solubiliza quando em contacto com um líquido. Este parâmetro pode indicar-nos o teor de sais solúveis que estão presentes no resíduo. Os *dregs* da Celbi revelaram uma quantidade de TDS de 4,48 g/L, significando que os sólidos em análise são pouco solúveis. Deve notar-se que esta pode ser uma característica positiva no âmbito de algumas aplicações como, por exemplo, produção de produtos correctivos de solos.

A condutividade eléctrica medida numa suspensão de *dregs* é uma forma indirecta de avaliar a quantidade de sais dissolvidos. Assim, quanto maior for a condutividade eléctrica, maior será o valor de TDS. A suspensão preparada para medir esta propriedade indicou uma condutividade eléctrica de 6,1 mS/cm, sendo a gama encontrada na literatura de 16,5 a 26,2 mS/cm. Esta diferença pode ser devida à utilização de diferentes razões L/S. No ensaio laboratorial efectuado foi utilizada uma razão L/S=10.

A massa volúmica real, ρ_s , dos *dregs* indicada na literatura está compreendida entre 2,65 e 2,87 g/cm³, o que nos indica a massa de resíduo por volume de partículas sólidas (excluindo todos os espaços inter e intramoleculares). Neste trabalho, a massa volúmica real, não foi determinada. Contudo, foi estimada a massa volúmica *bulk*, ρ_b . Assim, utilizando o resíduo tal e qual foi colectado na Celbi, o valor determinado foi de 0,94 g/cm³. Utilizando uma amostra seca e previamente desintegrada num almofariz, o ρ_b obtido foi de 0,86 g/cm³.

De acordo com a literatura, os *dregs* revelam uma significativa capacidade de neutralização de ácidos. Esta propriedade pode ser muito importante tendo em consideração as suas potenciais aplicações tais como agente neutralizante de solos, e está sobretudo associada ao teor de CaCO₃, MgCO₃, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, CaO, MgO, CaSiO₃ e MgSiO₃ (Almeida *et al.*, (b) 2007). Neste âmbito, podem ser medidos dois parâmetros distintos: valor de neutralização (VN) e valor de reactividade (VR).

O parâmetro VN (também conhecido como poder neutralizante) é geralmente expresso em %, tendo como referência os equivalentes de CaCO₃, e indica a quantidade de constituintes neutralizantes presente num material (Alcarde, 1992). Na literatura, o VN dos *dregs* encontra-se numa gama de 34 a 40 %. Assim, significa que 100 g de *dregs* têm uma acção neutralizante equivalente a 34-40 % de CaCO₃.

De acordo com a prática agrícola, o VR corresponde à capacidade de um material neutralizar a acidez de um solo num período de 3 meses (Prado *et al.*, 2004). Neste contexto, o conhecimento desta propriedade traduz a rapidez e eficácia do potencial de neutralização do resíduo como um material de calagem (Manskinen, *et al.*, (a) 2011). Recorrendo à relação de VR/VN obtém-se a rapidez de neutralização do material, sabendo que quanto maior for o valor dessa relação, melhor é a rapidez de neutralizar (Manskinen *et al.*, (a) 2011). Tendo em conta que os valores encontrados na literatura para este parâmetro foram de 33 a 39 %, o resultando da razão VR/VN tem um valor aproximado de 95 %, considerando assim que os *dregs* podem constituir um neutralizante com uma acção rápida.

Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica que caracteriza um material pode ser um aspecto determinante para avaliar a viabilidade de algumas valorizações, ou mesmo para saber se vai existir necessidade de um pré tratamento, como por exemplo, moagem.

Na Figura 5.1 está representada a distribuição granulométrica obtida através de peneiração, utilizando um conjunto de peneiros com malhas de 0,099, 0,149, 0,297, 0,595, 1,19, 2,38 e 4,76 mm.

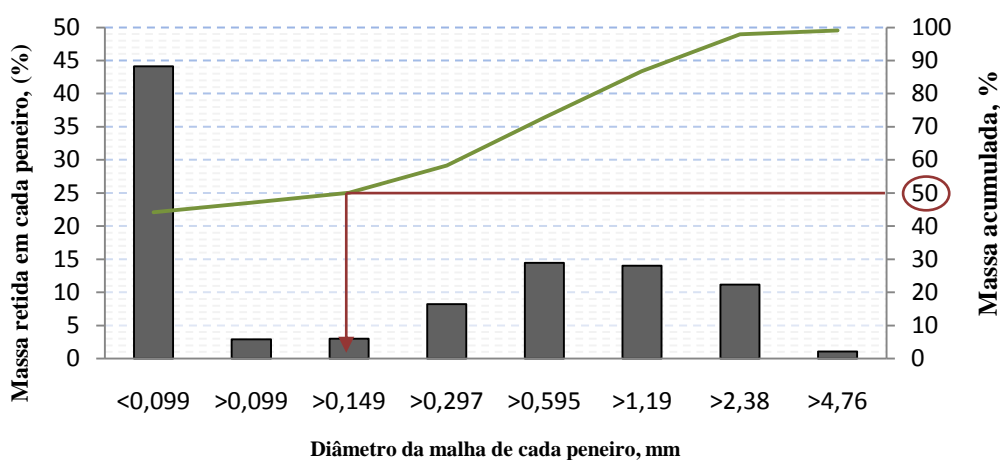


Figura 5.1- Distribuição granulométrica dos *dregs* obtida por peneiração.

Da análise da Figura 5.1 conclui-se que os *dregs* são um resíduo composto, na sua maioria por partículas de diâmetro inferior a 0,099 mm (~44 %), podendo assim dizer-se que é um material bastante fino. A fracção de partículas de diâmetros superiores a 4,76 mm é relativamente pequena (~1 %). No entanto, contém uma quantidade significativa de partículas entre 0,595 e 2,38 mm. A partir da massa cumulativa, foi possível determinar a mediana da distribuição mássica, d_{50} , que caracteriza o material. O d_{50} dos *dregs* está no intervalo de 0,149 a 0,297 mm.

Também Modolo (2006) efectuou uma caracterização granulométrica aos *dregs* através de peneiração, tendo obtido uma distribuição com partículas maiores, dado que o d_{50} obtido estava entre 0,595 e 1,19 mm. Neste estudo é referido que 40 % do material tem diâmetro inferior a 0,297 mm.

Pinto (2005) realizou uma caracterização por sedimentação, tendo determinado uma gama entre 0 e 0,3 mm. Através de técnicas mais sofisticadas, envolvendo por exemplo difracção laser (Caux, 2006), foi possível determinar distribuições numa gama de diâmetros entre 0,01 e 0,1 mm, havendo uma maior percentagem de massa entre os diâmetros 0,02 e 0,04 mm.

5.2. Caracterização química

Para complementar a caracterização do resíduo, é fundamental conhecer a composição química elementar, a composição mineralógica e o comportamento de lixiviação.

5.2.1. Composição elementar total e comportamento de lixiviação

A caracterização da composição elementar de um material pode ser uma tarefa que envolve grande complexidade, dada a elevada quantidade de elementos que podem constituir a matriz sólida. Por outro lado, dada a natureza dos diversos elementos, podem ser necessários procedimentos laboratoriais morosos e técnicas analíticas mais ou menos sofisticadas.

Na Tabela 5.2, indica-se um resumo da composição elementar dos *dregs* obtida com base numa pesquisa bibliográfica aprofundada. De facto, neste caso foi possível encontrar referências aos teores de Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, As, Ba, Be, Co, Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Mo, Ni, Sb, Se, V, Hg, Si, F, Ti, Sr, P, Cl, O e S. Dado que alguns autores apresentam os valores médios com o desvio padrão associado, a gama de concentrações indicada na última coluna da Tabela 5.2, teve em consideração apenas os valores médios.

De um modo geral as amostras utilizadas nos diversos estudos indicados na Tabela 5.2, foram previamente secas a 105 °C, sendo os resultados reportados em base seca. A quantificação destes elementos, envolveu digestão ácida, tendo sido utilizados diversos protocolos de digestão. No entanto, a mistura mais utilizada foi aqua régia (HCl e HNO₃) ou apenas HNO₃.

Tabela 5.2- Composição elementar total com base na literatura.

	[1]	[2] mg/kg	[3] mg/kg	[4] %	[5] %	[6] %	[7] %	[8] %	[9] %	[10]	[11]	[12]	[13] mg/kg	[14]	Intervalo de referência (%)
Ca	354,1±25,1 g/kg			32,39	27-44	32,39	27,66	30	43,81	300 g/kg	29,90%	179,8 g/kg		19,70%	17,9-44,81
Mg	9,2±0,7 g/kg			1,41	0,5-3,2	1,39	1,21	0,49	3,23	10 g/kg	1,44%	51,4 g/kg		2,15%	0,49-5
Na	10,2±1,6 g/kg			1,16	09-13	1,15	12,54		9,58	34 g/kg	1,70%	61,1 g/kg		76000 mg/kg	1,02-13
K	1,2±0,2 g/kg			0,15		0,15	0,63	0,5	0,51	2,3 g/kg	0,08%	5,1 g/kg			0,08-0,63
Fe	3,0 ± 0,5 g/kg	600	400-14000	1,01		1	0,35	0,05	0,76	2,9 g/kg	0,14%	4,2 g/kg		2600 mg/kg	0,04-1,4
Mn	4,8 ± 0,4 g/kg	4150	4000-43000	0,86		0,85	0,57	0,06	0,46	4 g/kg	0,22%	8,6 g/kg		3850 mg/kg	0,06-4,3
Al		820	1500-15000	0,38		0,38	0,43		0,7		0,20%	3,0 g/kg			0,082-1,5
As		<3	2,8-12,2										12,2		2,8×10 ⁻⁴ -1,22×10 ⁻³
Ba		910	120-676	Traço		Traço							737		0,012-0,091
Be		<1	n.d.												<0,0001
Co		8	9,6-22,3								2,2 mg/kg	22,3 mg/kg	12,6		2,2×10 ⁻⁴ -2,23×10 ⁻³
Zn	235,5±10,9 mg/kg	1320	190-5400			n.d.	0,06	0,004		189 mg/kg	43,1 mg/kg	241,5 mg/kg			0,0043- 0,54
Cu	54,3±2,3 mg/kg	61	51-290							61 mg/kg	40,8 mg/kg	129,0 mg/kg	266	140 mg/kg	4,08×10 ⁻³ -0,029
Pb	62,9±8,7 mg/kg	13	8,0-45							3 mg/kg	<10,0	45,2 mg/kg	60,3		3×10 ⁻⁴ -6,29×10 ⁻³
Cd	5,6±0,2 mg/kg	3,8	4,0-24							0,9 mg/kg	1,6 mg/kg	4,5 mg/kg	38,6		9×10 ⁻⁵ -3,86×10 ⁻³
Cr		14	34-280							289 mg/kg	10,2 mg/kg	38,9 mg/kg	332		1,02×10 ⁻³ -0,0332
Mo		<1,0	1,1-2,4												1×10 ⁻⁴ -2,4×10 ⁻⁴
Ni		14	16-110							99 mg/kg	27,2 mg/kg	174,9 mg/kg			0,0014-0,02
Sb		<4,0	n.d.												<4×10 ⁻⁴
Se		<4,0	0,2-7,8												2×10 ⁻⁵ -7,8×10 ⁻⁴
V		<50,0	1,6-2,3												1,6×10 ⁻⁴ -2,3×10 ⁻⁴
Hg		<0,04	0,07-0,2								0,11 mg/kg	0,2 mg/kg	0,08		4×10 ⁻⁶ -2×10 ⁻⁵
Si		270		0,8		0,79	0,85		1,51						0,027-1,51
F		<20,0													<0,0020
Ti				Traço		Traço									
Sr				n.d.		n.d.							470		0,0470
P				0,14		0,14		0,46		0,8 g/kg					0,08-0,46
Cl				Traço		Traço		0,8	0,47						0,47-0,8
O (*)				18,09		17,94									17,94-18,09
S				0,98		0,97	1,12		1,86	7,1 g/kg			51400	1,38%	0,71-5,14

[1] Almeida *et al.* 2007 (a), teores determinados após digestão com HNO₃; [2] Manskinen *et al.* (b), 2011, teores determinados após digestão com HCl e HNO₃; [3] Literature value apresentada em [2]; [4] Martins *et al.*, 2007, XRF; [5] Literatura apresentada em [4]; [6] Martins, 2006; [7] Delcolli *et al.*, 2002; [8] Jordan *et al.*, 2002; [9] Landim, 1995, análise após calcinação a 900°C; [10] Pértile, 2011; [11] Pinto, 2005, XRD; [12] Modolo *et al.*, 2009; [13] Mahmoudkhani *et al.*, 2004; [14] Carvalho *et al.*, 2002; n.d.-não detectado;L.Q -Limite de quantificação; (*)- Oxigênio presente nos óxidos fixos estimado a partir de estequiometria, não tendo em conta oxigênio da água e do dióxido de carbono perdido em ignição.

Da Tabela 5.2 verifica-se que as quantidades totais dos elementos químicos nos *dregs* podem variar significativamente, pelo facto de nas diferentes fábricas de pasta de papel, puderem ser utilizadas diferentes matérias-primas, processos e reagentes. A análise mais aprofundada dos resultados, permite concluir que os elementos maioritários presentes são Ca, Na e Mg, sendo os restantes considerados minoritários ou em quantidades vestigiais (*e.g.* Ba, Ti, Cl). Neste contexto conclui-se que, pelo facto de os elementos maioritários que constituem o resíduo em análise não serem metais pesados, as potenciais valorizações deste subproduto são em maior número. Na verdade, os metais pesados relativamente aos quais se lhes associa elevada toxicidade, como por exemplo As, Cd, Cr, Hg, Cu, Pb, estão presentes em quantidades traço, e como tal, será mais fácil encontrar soluções ambientalmente aceitáveis.

Na Tabela 5.3 apresenta-se uma caracterização de nutrientes facilmente solúveis que foram extraídos com acetato de amónia ($\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH}$), designadamente P, Ca, Na, K, Mg, S. Os elementos Mn, Cu e Zn foram quantificados utilizando uma mistura de acetato de amónia e ácido etilenodiamino tetra-acético de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$). Este tipo de caracterização pode ter grande importância, uma vez que permite conhecer quais os nutrientes que se solubilizam facilmente quando o resíduo é colocado no solo. Deste modo, é possível inferir acerca da potencial biodisponibilidade e mobilidade dos nutrientes que constituem os *dregs*.

Tabela 5.3- Nutrientes facilmente solúveis com base na literatura.

	[1] (mg/kg)	[2] (mg/kg)	[3] (g/kg)	Intervalo de referência
P (NH_4Ac)	20,7±0,6	100	0,01±0,003	10-100 mg/kg
Ca (NH_4Ac)	900±70		84,5±1,4	0,9-84,5 g/kg
Na (NH_4Ac)	134,3±0,6 g/kg		26,1±1,2	26,1-134,3 g/kg
K (NH_4Ac)	1200±10	800	1,7±0,1	800-1700 mg/kg
Mg (NH_4Ac)	5900±200		29,2±0,9	5,9-29,2 g/kg
S (NH_4Ac)	5790±40		10,6±0,5	5,79-10,6 g/kg
Mn ($\text{NH}_4\text{Ac}+\text{Na}_2\text{EDTA}$)	1358±35			1,358 g/kg
Cu ($\text{NH}_4\text{Ac}+\text{Na}_2\text{EDTA}$)	26,2±0,8		113±3,5 mg/kg	26,2-113 mg/kg
Zn ($\text{NH}_4\text{Ac}+\text{Na}_2\text{EDTA}$)	740±14		1218±21 mg/kg	740-1218 mg/kg

[1]- Mankinen *et al.*, (a) 2011; [2]- Literature value presente em Mankinen *et al.*, (a) 2011;

[3]- Nurmesniemi *et al.*, 2005.

Pela Tabela 5.3 confirma-se os elementos Ca, Na e Mg como maioritários, existindo também uma quantidade significativa de S. A elevada quantidade de Ca facilmente solúvel resulta dos *dregs* serem formados, principalmente, por carbonato de cálcio, e também por este ser um dos

constituintes inorgânicos mais abundante na madeira (McGovern *et al.*, 1983). As elevadas concentrações de Na e Mg, resultam sobretudo dos químicos usados no cozimento (Na_2S , NaOH e Na_2SO_4), sendo o MgSO_4 utilizado na deslenhificação com oxigénio (Nurmesniemi *et al.*, 2005). Estes resultados dão a indicação de que os *dregs* poderão constituir um bom material para fornecer nutrientes para solos.

Comportamento de lixiviação

Os processos de lixiviação envolvem o contacto de um material sólido com um líquido, ocorrendo dissolução parcial ou total de determinados componentes. Neste sentido, a lixiviação pode traduzir o resultado da ocorrência de reacções químicas mais ou menos complexas, sendo as espécies químicas mobilizadas por processos de difusão e/ou convecção (Quina, 2006). No âmbito do presente estudo torna-se fundamental a análise destes processos, dado que correspondem à via mais provável pela qual os resíduos sólidos podem contaminar os recursos hídricos, e conseqüentemente os seres vivos.

Na prática, existem desenvolvidos diversos protocolos que podem ser usados consoante os objectivos que se pretendem atingir. Contudo, é importante compreender que existem variáveis que são absolutamente determinantes para o comportamento observado, designadamente o pH natural do resíduo. Neste estudo foi preparada uma suspensão com uma razão líquido/sólido igual a 10, para avaliar o pH característico dos *dregs*. O valor do pH médio medido em quatro amostras foi de 11,1, o qual é concordante com os valores encontrados na literatura (Manskinen *et al.*,(a) 2011; Nurmesniemi *et al.*, 2005; Modolo, 2006; Carvalho *et al.*, 2002). Na verdade, todos os valores reportados se encontram na gama de 10 a 13, confirmando claramente que se trata de um resíduo altamente alcalino. Este carácter alcalino revela a importância da obtenção das propriedades de valor de neutralização (VN) e do valor de reactividade (VR).

Na Tabela 5.4 é efectuada uma comparação entre os resultados obtidos na análise de um eluato obtido com água e resíduo da Celbi, e alguns resultados da literatura. Os resultados da Celbi foram obtidos no laboratório AEMITEQ, em Coimbra, não se conhecendo exactamente as condições experimentais usadas para preparar o eluato com água, sendo contudo, neste âmbito a razão L/S igual a 10, o valor mais frequentemente utilizado (ensaio padronizado, em CEN 12457-2, para estimar a libertação de poluentes que irá ser libertada a partir dos resíduos

expostos à passagem de água) (Velinni, 2007). No estudo de Nurmesniemi *et al.*, (2005), a lixiviação foi efectuada numa solução de 1 g de *dregs* com 40 mL de H₂O (pH=4,8). A determinação das concentrações observadas por lixiviação com água tem uma grande importância, tendo em conta que os *dregs* são depositados em aterro ou poderão ser aplicados em solos.

Tabela 5.4- Quantidades lixiviadas do resíduo em contacto com água.

Elemento	<i>Dregs</i> da Celbi (mg/kg)	Nurmesniemi <i>et al.</i> (2005) (mg/kg)
As	< 0,1	<0,5
Ba	<5	<1
Cd	<0,013	<0,5
Co	nd	0,06
Cr	<0,2	0,8
Cu	<0,4	<2
Fe	nd	<4
Hg	<0,01	ni
Mn	nd	<1
Mo	<0,25	ni
Ni	<0,25	<0,5
Pb	<0,25	1,9
S	nd	7724
Se	<0,1	ni
Ti	nd	<1
V	nd	1,5
Zn	<0,4	ni

nd- não determinado; ni- não identificado

Da Tabela 5.4, conclui-se que as concentrações determinadas no eluato da Celbi se encontram abaixo dos limites de quantificação dos equipamentos analíticos utilizados, o que traduz claramente os baixos teores lixiviados. Os valores obtidos por Nurmesniemi *et al.* (2005) traduzem uma realidade análoga, apesar de neste caso o pH do eluato ser ácido, e portanto, quimicamente mais agressivo. Estes resultados são ambientalmente muito importantes, dado que evidenciam que o resíduo não será problemático ao nível dos teores libertados por processos de lixiviação. De acordo com os critérios actuais na legislação, estes resultados permitem potencialmente classificar o resíduo como não perigoso tendo em conta que um resíduo perigoso é todo aquele que apresenta uma característica de perigosidade para a saúde e/ou ambiente (Artigo 3º do Decreto-Lei nº 178/2006 de 5 de Setembro).

O boletim de análise da Celbi continha também resultados relativos a diversos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX) e a policlorobifenilos (PCB). Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são motivo de preocupação, pois alguns deles causam efeitos cancerígenos nos humanos e desregulam a actividade endócrina nos mamíferos (Cavalieri e Rogan, 1998). Também os BTEX são compostos extremamente tóxicos para os humanos mesmo em pequenas concentrações, podendo levar a lesões do sistema nervoso central, e uma exposição aguda pode mesmo causar a morte. Os PCB, causam entre outros, problemas de pele, como o cloroacne, a humanos que estiverem expostos a teores elevados (APA, 2010).

Na literatura não foram encontrados valores de concentração relativos a estes compostos pelo que apenas os resultados da análise da Celbi são reportados na Tabela 5.5. Da análise destes resultados conclui-se que o resíduo não é preocupante para o ambiente nem para a saúde humana tendo em conta estes compostos, pois encontram-se todos em baixas quantidades (inferiores aos limites de quantificação analítica).

Tabela 5.5- Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos do resíduo da Celbi.

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	mg/kg	BTEX	mg/kg
Naftaleno	<0,05	Benzeno	<0,35
Acenaftileno	<0,1	Tolueno	<0,31
Acenafteno	<0,05	Etilbenzeno	<0,33
Fluoreno	<0,01	o-Xileno	<0,31
Fenantreno	<0,01	m-Xileno	<0,36
Antraceno	<0,01	p-Xileno	<0,37
Fluoranteno	<0,01		
Pireno	<0,01	PCB	mg/kg
Benzo(a)antraceno	<0,01	PCB 28	<0,025
Criseno	<0,01	PCB 52	<0,025
Benzo(b)fluoranteno	<0,01	PCB 101	<0,025
Benzo(k)fluoranteno	<0,01	PCB 118	<0,025
Benzo(a)pireno	<0,01	PCB 138	<0,025
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,02	PCB 153	<0,025
Benzo(g,h,i)perileno	<0,02		
Indeno(1,2,3-cd)pireno	<0,02		

5.2.2. Composição mineralógica

Genericamente, a composição mineralógica de uma matriz sólida é importante para compreender e prever o comportamento de materiais. Também no âmbito dos resíduos, esta caracterização é fundamental, designadamente quando se pretende encontrar uma aplicação prática para o material. A Tabela 5.6 mostra a composição mineralógica dos *dregs* com base na pesquisa bibliográfica efectuada.

Tabela 5.6- Análise da composição mineralógica com base na literatura, %.

	[1]	[2]	[3]	Intervalo de referência
SiO ₂ , %	4,71	2,2	3,93	2,2-4,7
Al ₂ O ₃ , %	1,42	1,3	1,33	1,33-1,42
CaO, %	12,3	38,7	61,30	12,3-61,3
Fe ₂ O ₃ , %	1	0,5	1,08	0,5-1,1
K ₂ O, %	1,77	0,8	0,62	0,62-1,77
MgO, %	19,1	2,0	5,36	5,36-19,1
MnO ₂ , %	5,11			5,11
Na ₂ O, %	11,8		12,91	11,8-12,91
P ₂ O ₅ , %	0,06	0,40		0,06-0,4
SO ₄ ²⁻ , %			5,57	5,57
MnO, %		0,7	0,59	0,6-0,7

[1]- Mahmoudkhani *et al.*, 2004; [2]- Delcolli *et al.*, 2002; [3]- Landim, 1995, estudo efectuado após calcinação 900°C

Pela Tabela 5.6 conclui-se que os *dregs* são maioritariamente constituídos por CaO, Na₂O e MgO revelando a sua potencialidade de neutralização em meios ácidos.

Esta caracterização envolveu diferentes métodos, de entre os quais se destacam XRD (difracção de raio-X), FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) e TGA (análise térmica gravimétrica).

Caracterização química através de XRD

A técnica de difracção de raios X (XRD) permite determinar qualitativa ou quantitativamente a presença de fases cristalinas pelas distâncias interplanares das suas estruturas (Martins *et al.*, 2006), sendo este método de grande importância na análise micro-estrutural de um material.

Nas Figura 5.2, Figura 5.3 e na Tabela 5.7, encontram-se os resultados obtidos em *dregs* utilizando XRD.

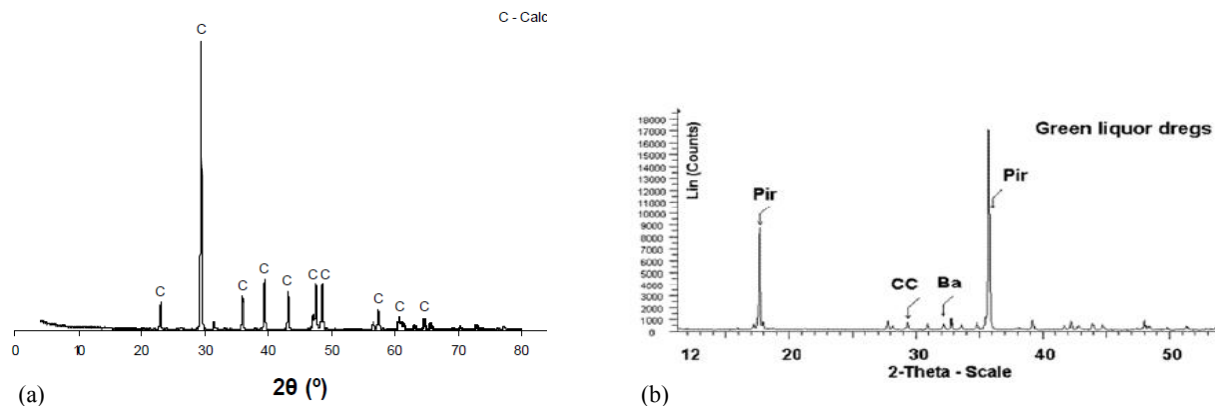


Figura 5.2- Difractograma dos *dregs* (a) Pinto, 2005; (b) Manskinen *et al.*,(b) 2011.

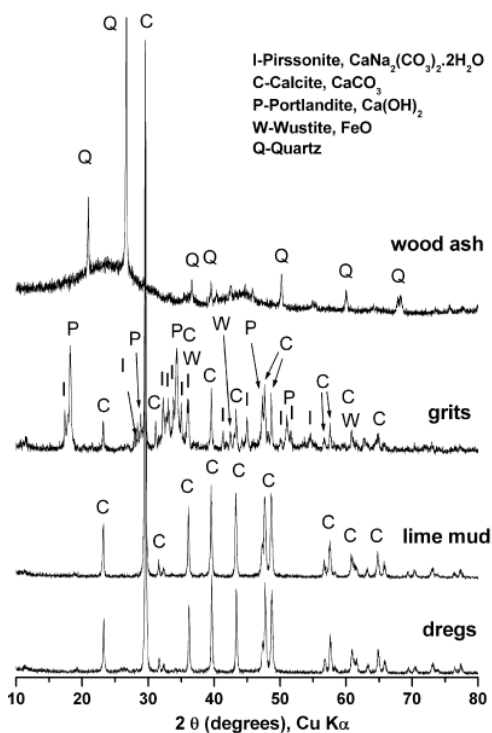


Figura 5.3- Difractograma dos *dregs* de Martins *et al.*,(2007).

Na Figura 5.2 a), verifica-se que a fase mineralógica identificada pela letra C, corresponde à calcite (CaCO₃), e na Figura 5.2 b) a fase assinalada com Pir corresponde a pirssonite (Na₂Ca(CO₃)₂·2H₂O), CC corresponde a CaCO₃ e Ba a barentsite (Na₇AlH₂(CO₃)₄F₄).

Assim, estes resultados indicam que o resíduo é composto maioritariamente pelos minerais calcite, pirssonite e barentsite. Estes resultados estão em conformidade com os elevados teores elementares de Ca e Na, anteriormente referidos.

Tabela 5.7- Resultados obtidos por XRD com base na literatura

	Mankinen, 2011	Martins et al., 2007	Martins, 2006
$\text{Na}_7\text{AlH}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}_4$	5,80 %	Ni	ni
CaCO_3	3,10 %	Ni	ni
$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	91,10 %	Ni	ni
$\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$	ni	85,4 % [a]	76,20 % [b]
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ni	5,30 %	2,10 %
Perdas não identificáveis	ni	2,8 % [c]	7,30 %
Fixos não identificados	ni	6,8 % [d]	14,40 %
TOTAL	100,00%	100,30%	100,00%

[a]- $x=0,07$; [b]- Estimativa feita usando a formula CaCO_3 ; [c]- combinação de TG e XRF, excepto H_2O perdida da gipsite, pirssonite, portlandite e CO_2 perdido da calcite e/ou pirssonite); [d]- excepto CaO , MgO and CaSO_4 ; ni- não identificado

Também os resultados reportados na Tabela 5.7 confirmam os difractogramas, surgindo agora referidas outras formas mineralógicas. No entanto, os minerais indicados têm sempre na sua composição os elementos maioritários Ca e Na. As fases mineralógicas encontradas para além da calcite, pirssonite e barentsite são o carbonato de cálcio e magnésio ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$) e gipsite ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Caracterização química através de FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite também determinar os compostos existentes no resíduo, sendo essa identificação feita com base nos modos de vibração das ligações químicas que existem nas moléculas. A Figura 5.4 reproduz dois espectros de FTIR da literatura, obtidos em amostras de *dregs*.

Estes resultados revelam a existência de carbonato de cálcio e magnésio ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$) nas bandas de 1790 , $1441/1428$, $877/874$ e 710 cm^{-1} (Canevarolo, 2004 e Bellamy, 1975). Nos valores de 2500 cm^{-1} encontram-se bandas com menos intensidade que indicam a presença de ligações S-H (Martins, 2006). Nas bandas de baixa intensidade com valores de 1108 e 618 cm^{-1} surge o anião sulfato SO_4^{2-} (Bellamy, 1975). Em ambos os espectros se observa uma banda de média intensidade em 3454 cm^{-1} , que poderá ser atribuída ao grupo hidroxilo (OH^-) (Bellamy, 1975). Esta constituição química justifica de algum modo o valor de neutralização, dada a presença de carbonatos e de grupos hidroxílicos.

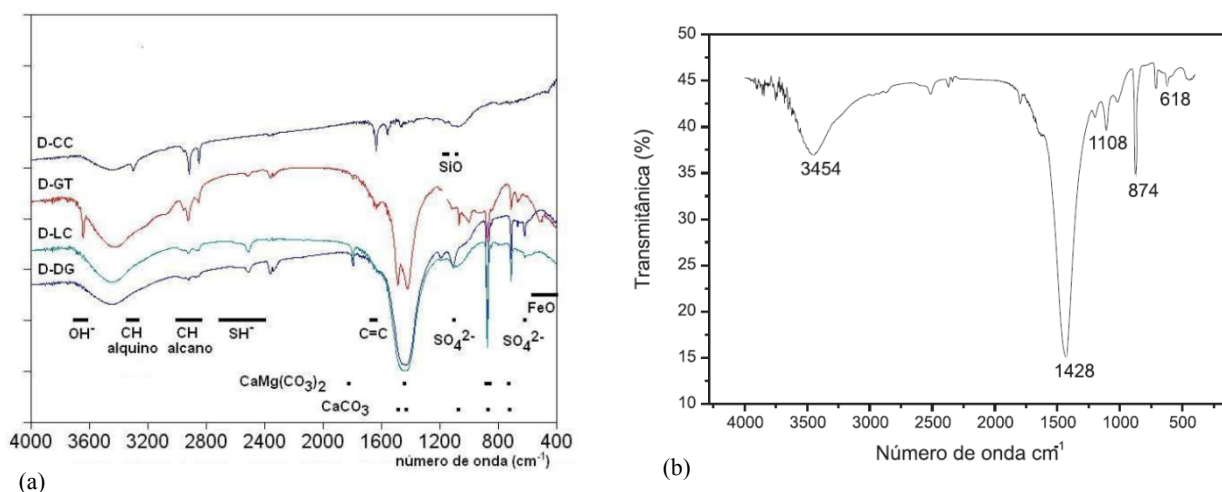


Figura 5.4- Espectros de Infravermelho dos *dregs* (a) Martins, 2006; (b) Almeida *et al.*, 2007.

Caracterização química através de análise térmica gravimétrica

A análise térmica gravimétrica (TGA) é também um método analítico importante, que permite quantificar a variação de massa da amostra quando esta sofre um aumento de temperatura num determinado tempo, de acordo com um programa de aquecimento pré-definido.

Estas análises permitem então caracterizar qualitativa e quantitativamente as alterações sofridas no material em análise, devido às alterações térmicas, através de curvas termogravimétricas (TGA). Na TGA, a massa da amostra utilizada é muito baixa, sendo a sua variação registada em contínuo em função da temperatura.

A Figura 5.5 apresenta o resultado do teste da análise térmica efectuada aos *dregs* da Celbi. Da observação da Figura 5.5, verifica-se que quando a temperatura atingiu 550 °C, o resíduo perdeu uma pequena quantidade de massa, o que está de acordo com o valor do LOI de 3,75 % referido anteriormente neste trabalho. De facto, até aos 550 °C, apesar das oscilações observadas na curva TG, não se verificam grandes variações de massa. Contudo, entre ~600 °C e ~ 700 °C, observou-se uma acentuada diminuição da massa de aproximadamente 35 %. Para temperaturas superiores a 700 °C até aos 1000 °C a perda é pouco significativa. Estes resultados são concordantes com outros termogramas encontrados na Figura 5.6 e Figura 5.7.

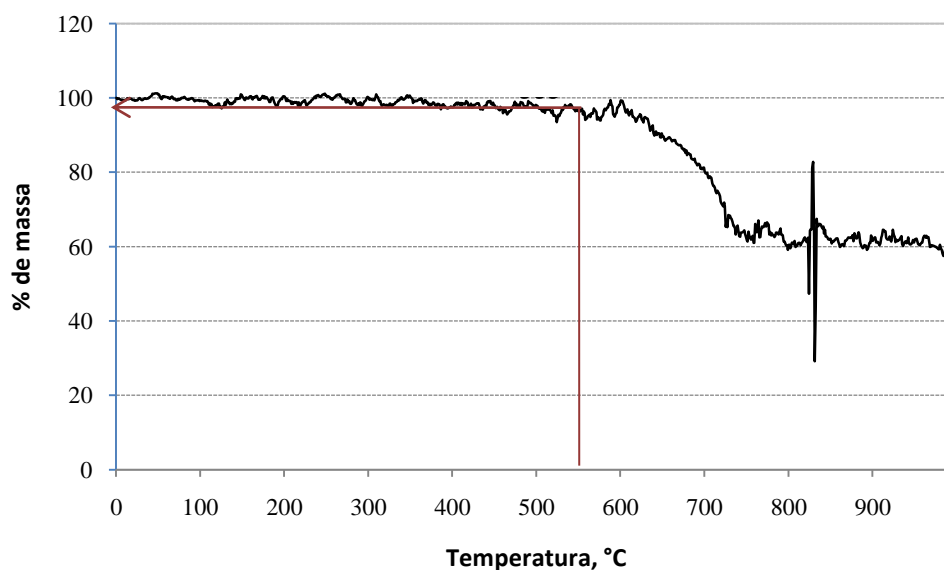


Figura 5.5- Termograma relativo aos *dregs* da Celbi.

Os resultados mostrados na Figura 5.6 foram obtidos por Martins (2006), e podem ser interpretados como se indica na Tabela 5.8.

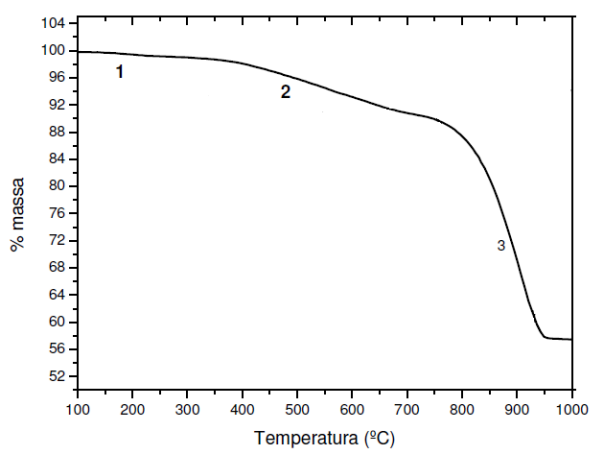


Figura 5.6- Curva TG dos *dregs* (modificada de Martins, 2006).

Tabela 5.8- Reações detectadas na análise TG/DTG (modificada de Martins, 2006).

Eventos	Intervalo de T (°C)	Perda de massa (%)
1) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	100-260	0,6
2) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{(s)} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CaSO}_{4(s)} + 0,5\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ e outras perdas não identificadas		8,0
3) $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_{3(s)} \rightarrow (\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	710-1000	33,5
	Total	42,1

Na Figura 5.7, apresentam-se também os resultados de TGA de Modolo, 2006 e Almeida *et al.* 2007.

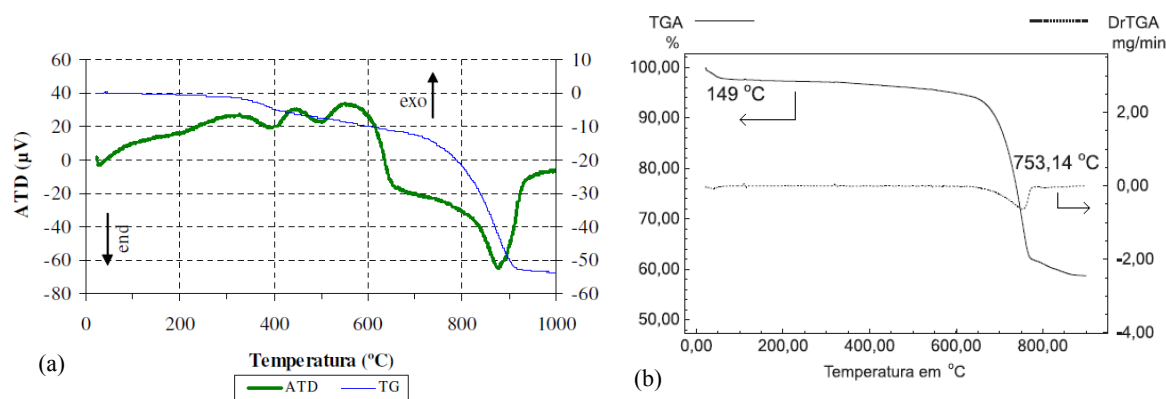


Figura 5.7- Curvas TG/DTG dos *dregs* (a) Modolo, 2006 (b) Almeida *et al.*, 2007

Os resultados de Martins (2006) mostram que o resíduo perde cerca de 40 % de massa, até uma temperatura de 1000 °C. De acordo com a interpretação aí indicada, pode-se concluir que a pequena perda de massa até aos 600 °C, é devida inicialmente à desidratação da gipsita (Martins, 2006). Contudo, Modolo (2006) refere também a contribuição da decomposição de matéria orgânica. Depois dos 600°C, a perda acentuada de massa até aos 700-800 °C corresponde à decomposição de carbonato de cálcio e magnésio (Almeida *et al.*, 2007, Martins, 2006 e Modolo, 2006). Para temperaturas superiores a 800 °C, a perda de massa é pouco acentuada, e deve-se à elevada estabilidade térmica dos materiais inorgânicos até 1100°C, que permanecem na amostra (Almeida *et al.*, 2007).

Na Figura 5.7 (b) é também indicada a derivada da curva da perda de massa, a qual evidencia as perdas mais importantes no material, que neste caso ocorrem a 600 °C. Na Figura 5.7 (a) é representada, a variação de energia que ocorre durante as transformações químicas, permitindo saber se se trata de reacções endotérmicas ou exotérmicas.

5.3. Avaliação das potenciais vias de valorização do resíduo

A realização de uma pesquisa bibliográfica permitiu identificar diversas possibilidades para valorizar os *dregs*. A Figura 5.8 resume as vias identificadas, as quais foram ordenadas de cima para baixo de acordo com o seu potencial.

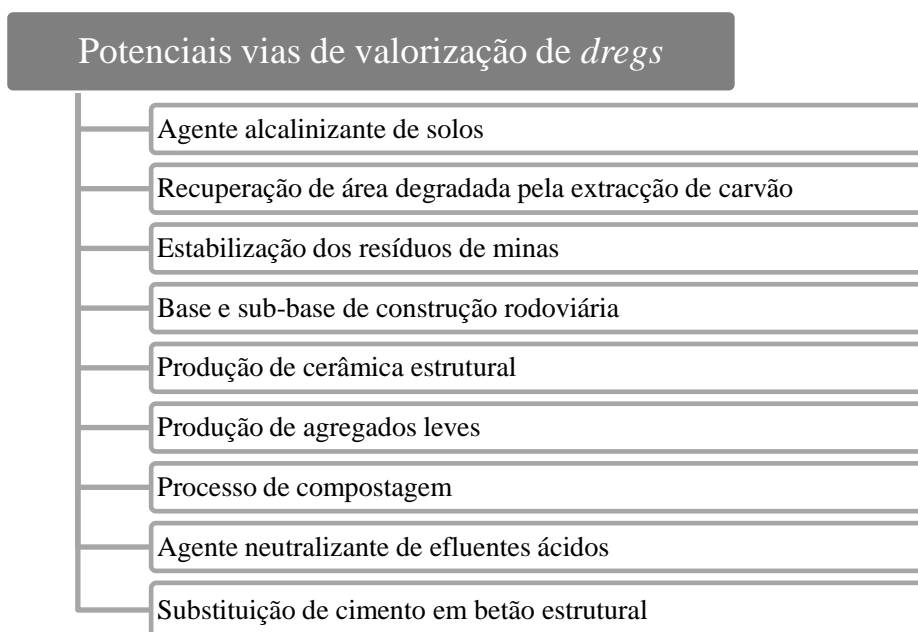


Figura 5.8- Valorização de *dregs*.

Para melhor compreender estes métodos de valorização, são indicados de seguida alguns detalhes e as principais conclusões.

5.3.1. Agente alcalinizante de solos

Uma das soluções mais estudada na literatura, e que se baseia numa das propriedades do resíduo, é a utilização dos *dregs* como agente alcalinizante de solos. De facto, este resíduo é caracterizado por um valor de neutralização de 34 e 40 %, o que o torna um bom candidato para esta aplicação. Na prática, o uso de resíduos na agricultura, tornou-se bastante comum devido à capacidade do solo estabilizar quimicamente diversos compostos, designadamente os metais (Sparks, 2002).

A utilização dos *dregs* como agente alcalinizante de solos agrícolas, pode em simultâneo contribuir como fonte de nutrientes para as plantas. Contudo é necessário assegurar que a sua composição química é adequada a este fim. Se forem cumpridos estes requisitos, os *dregs* podem ser uma alternativa barata e interessante do ponto de vista ambiental (Mello e Vitti, 2002). Para esta valorização, diversos estudos têm sido realizados, de modo a determinar possíveis alterações físico-químicas que podem ocorrer tanto no solo como nas plantações em causa. Sendo os *dregs* um resíduo industrial, este pode ser também uma fonte de metais pesados. Neste âmbito, Henrique *et al.* (2006) e Almeida *et al.*,(a) (2007) realizaram estudos que tiveram como objectivo caracterizar quimicamente o resíduo quanto aos teores totais de Ca, Mg, Na, K,

Fe, Cu, Mn, Zn, Cd, Pb, ao pH e também ao VN. Em ambos os casos foi concluído que este resíduo pode ser utilizado como correctivo de acidez do solo e também como fonte de calcário e de alguns micronutrientes às plantas, sem risco de contaminação a curto e médio prazo. Outros trabalhos mais recentes reforçaram a ideia de aplicar o resíduo em solos, tanto para alcalinizar como para fornecer nutrientes às plantas (Almeida *et al.*, 2008; Medeiros *et al.*, 2009 e Pértile, 2011). Estes resultados permitem concluir que o resíduo pode substituir os correctivos convencionais, podendo deste modo reduzir os custos de exploração agrícola.

Para esta utilização do resíduo, existem outras propriedades que necessitam de ser analisadas, tais como as propriedades químicas e físicas do solo após a incorporação dos *dregs*. Na Tabela 5.9 são resumidas as conclusões de alguns estudos em relação à capacidade de alcalinização, às alterações químicas e físicas sofridas pelo solo bem como à quantidade utilizada.

Tabela 5.9- Resultados da literatura sobre ensaios da alcalinização de solos.

Propriedades	Almeida <i>et al.</i> , 2008	Medeiros <i>et al.</i> , 2009	Pértile, 2011
Alcalinização	Satisfatória	Satisfatória	Satisfatória
Propriedades químicas do solo	Melhoramento	Melhoramento	Melhoramento
Propriedades físicas do solo	Sem alterações	Aumento da densidade do solo e diminuição do grau de flocculação da argila	Diminuição da resistência do solo à penetração em superfície
Quantidade utilizada, t/ha	19,1	10,5	6,5

Para complementar a informação da Tabela 5.9, apresentam-se resultados adicionais nas Figura 5.9 - 5.12, tendo em vista a aplicação dos *dregs* no solo.

A Figura 5.9 mostra que a aplicação de 13 t/ha de *dregs*, alcançam o mesmo aumento de pH que 10,5 toneladas/ha de calcário. Os resultados da relação Ca/Mg apresentados na Figura 5.10, mostram que, a aplicação dos *dregs* contribuiu para o aumento desta. Esta relação está ainda acima do limite crítico para o desenvolvimento das plantas (Medeiros *et al.*, 2009). Estes testes foram efectuados a várias profundidades como indica a legenda da figura.

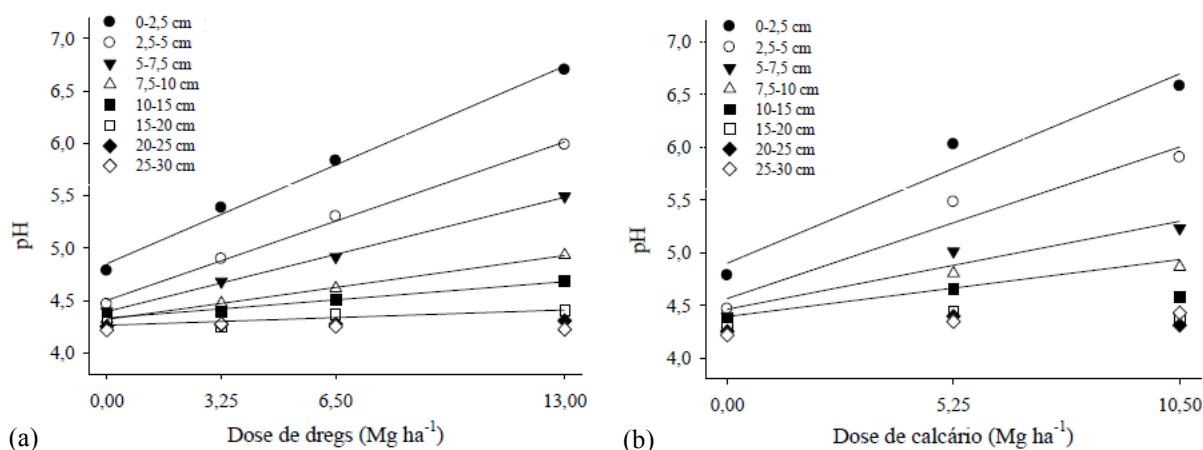


Figura 5.9- pH em água por camada de solo corrigido com doses de (a) *dregs*; (b) calcário (Pértile, 2011).

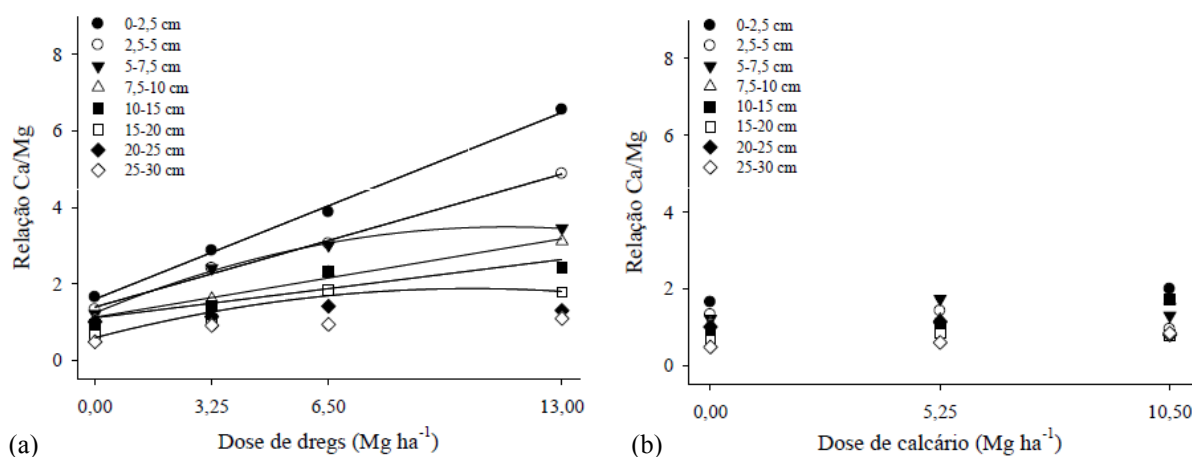


Figura 5.10- Relação Ca/Mg por camada de solo corrigido com doses de (a) *dregs*; (b) calcário (Pértile, 2011).

A Figura 5.11 revela a diminuição do grau de flocculação de argila com a aplicação de *dregs* a várias profundidades (indicadas na legenda da figura). A diminuição do grau de flocculação implica o aumento da dispersão da argila, ocupando os espaços vazios no solo, compactando-o e dificultando a infiltração de água no mesmo (Reichert e Norton, 1994).

Tendo em conta o melhoramento das culturas, a Figura 5.12 comprova esse facto. A aplicação dos *dregs* (Prod. (Res)) em comparação com a aplicação de calcário comercial (Prod. (Cal)), provocou o aumento da quantidade de produção de trigo por hectare.

Assim, pode concluir-se que esta valorização tem um grande potencial, tanto a nível dos resultados como das quantidades de utilização do resíduo, podendo ser esta uma solução a colocar em prática pela empresa, nomeadamente nos solos das suas plantações florestais.

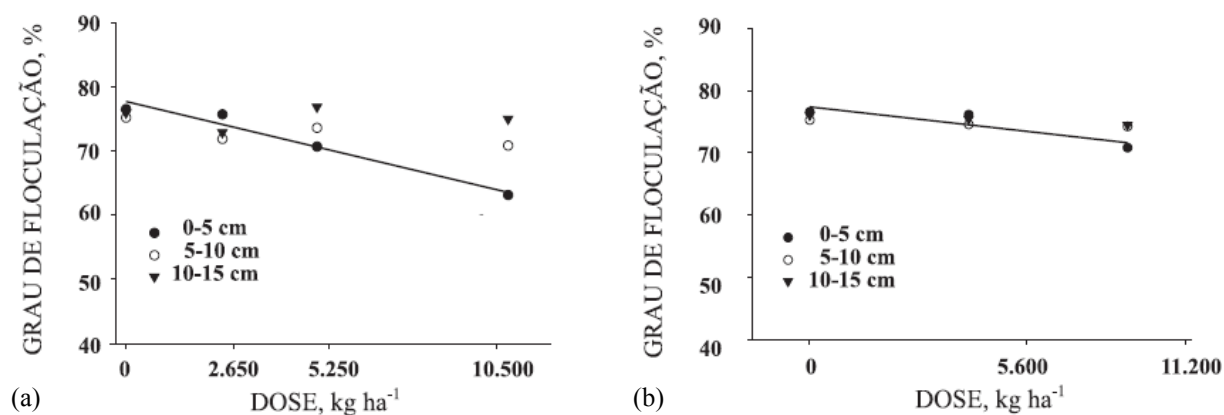


Figura 5.11- Grau de flocculação com aplicação de (a) *dregs*; (b) calcário (Medeiros *et al.*, 2009).

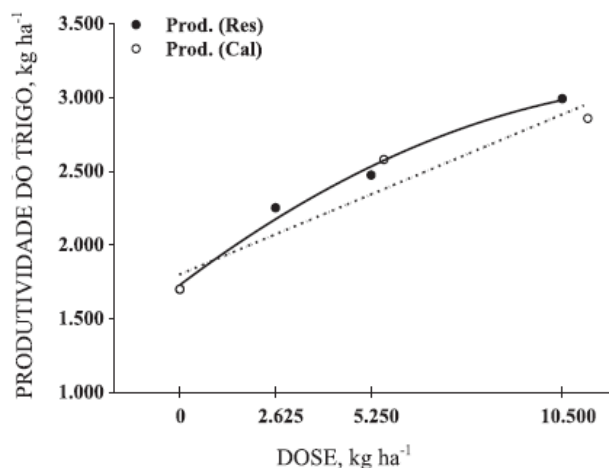


Figura 5.12- Produtividade do trigo com aplicação de *dregs* e de calcário (Medeiros *et al.*, 2009).

5.3.2. Recuperação de áreas degradadas pela extração de carvão

Os resíduos sólidos alcalinos podem também ser aplicados em áreas que não sejam de cultivo, mas que necessitem de correção de acidez, de modo a reduzir as despesas com correctivos comerciais (Rodrigues, 2004).

Pértile (2011) avaliou a capacidade dos *dregs* para estabilização de área degradada pela extração de carvão. Neste estudo, o efeito dos *dregs* foi comparado com calcário, adubação orgânica (cama de aviário) e cobertura verde com *Brachiaria brizantha* (braquiária), ao nível das características químicas e físicas do solo. As plantas consideradas nesta análise foram a *Pinus taeda* L. e *Eucalyptus saligna* Sm.. Pértile concluiu neste estudo que os *dregs* tiveram um efeito na correção do pH análogo ao calcário e que ocorreu um aumento significativo da

relação Ca/Mg (50:1). A elevada relação Ca/Mg do solo com *dregs*, pode ser uma limitação no uso isolado deste resíduo em solos com baixos níveis de Mg (Miotto, 2009), como se pode verificar pela Figura 5.13. De um modo geral, as propriedades químicas do solo melhoram no que respeita à sua fertilidade.

Na Figura 5.13 apresentam-se os resultados a dois níveis de profundidade (0-5 cm e 5-10 cm), relativos ao pH do solo e à relação Ca/Mg no ensaio de controlo, na aplicação dos *dregs*, do calcário, do calcário+braquiária (Ca+Br) e do calcário+braquiária+cama de aviário (Ca+Br+Cam).

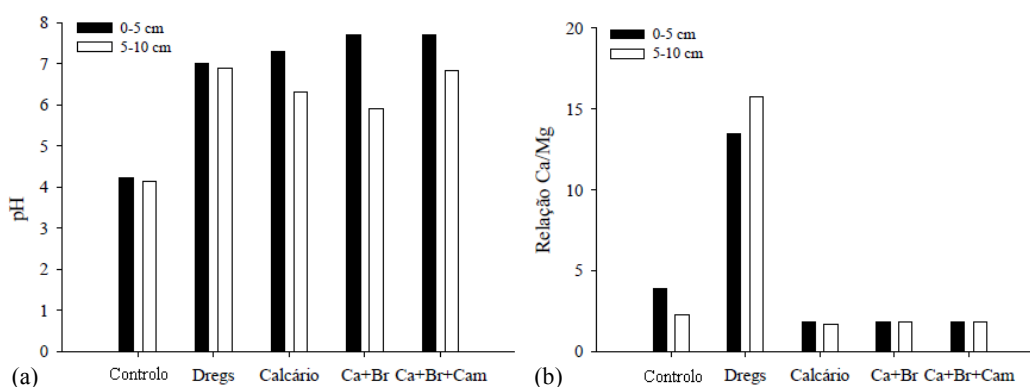


Figura 5.13- (a) pH; (b) Relação Ca/Mg com tratamentos aplicados (Pértile, 2011).

A nível físico, não se observaram mudanças significativas. No entanto, o grau de floculação da argila diminuiu, Figura 5.14 (a), podendo este efeito ser perigoso para os solos degradados, dado que a argila dispersa obstrui os poros, reduzindo a taxa de infiltração e favorecendo o escoamento superficial (Reichert e Norton, 1994). Contudo, a resistência do solo à penetração aumentou, Figura 5.14 (b), mas sempre num valor menor do que 2.000 kPa (valor acima do qual o crescimento radicular é dificultado) (Lier, 2010).

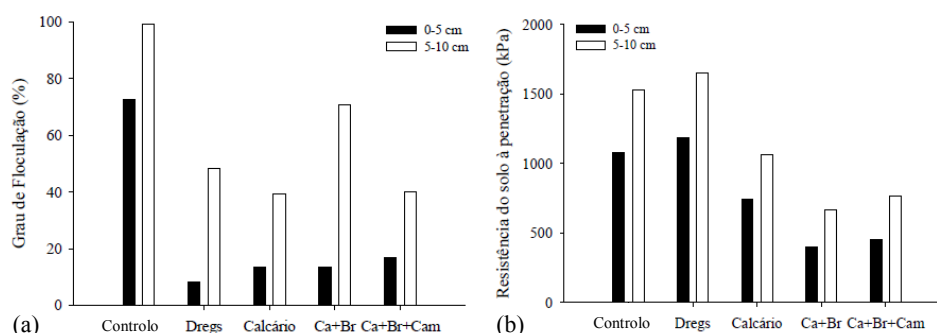


Figura 5.14- (a) Grau de floculação; (b) Resistência do solo à penetração com tratamentos aplicados (Pértile, 2011).

Com vista ao estudo do crescimento de *Pinus taeda* L. (*Pinus*) e *Eucalyptus saligna* Sm. (*Eucalipto*), foram registados os resultados indicados na Figura 5.15 em relação ao diâmetro medido à altura do peito (DAP) e da altura atingida pelas plantas (H). Em relação ao *Eucalyptus saligna* SM., a Figura 5.15 (a) e (b) mostram que com a aplicação dos *dregs* não se verifica grande alteração ao nível do DAP nem de H. Contudo, para a espécie *Pinus taeda* L. verifica-se uma diminuição do DAP e também de H. De facto, esta espécie é mais sensível a nível de pH, adaptando-se melhor a solos mais ácidos, e que apresentam mais nutrientes disponíveis (Novais *et al.*, 2007)

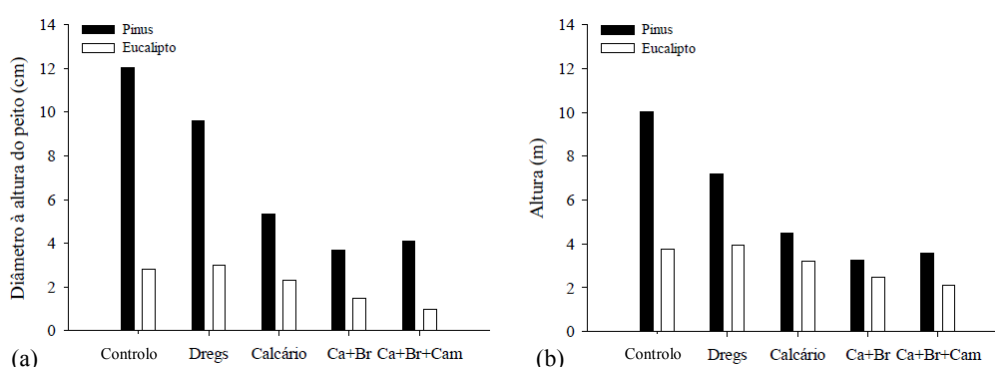


Figura 5.15- (a) Diâmetro à altura do peito; (b) Altura das árvores com tratamentos aplicados (Pértile, 2011).

Em conclusão, esta pode ser uma solução com bom potencial e que pode utilizar grandes quantidades de *dregs*.

5.3.3. Estabilização de resíduo de minas

Em 2008, Villain (2008) e Maurice *et al.* (2009) estudaram a utilização de *dregs* para estabilizar resíduos de minas, associados ou não a outros resíduos como cinzas e lamas. No entanto, foi avaliada a permeabilidade e a libertação de contaminantes metálicos, após estabilizar com *dregs* resíduos de minas de cobre abandonadas. A acção dos *dregs* foi avaliada isoladamente ou quando combinados com outros resíduos da fábrica de celulose (Tabela 5.10). Villain (2008) foram utilizadas três amostras de *dregs*, provenientes de fábricas distintas e referidas com GLS 30, GLS30EM e GLS 31, cada uma correspondente a uma fábrica. As cinzas volantes testadas foram identificadas como FA, FA1 e FA2a, e as lamas como BS (lamas de cascas) e SS (lamas de tratamentos de água). A condutividade hidráulica nos resíduos das minas foi reduzida, sendo que a melhor combinação foi de 70:30 (resíduos das minas (TAILINGS):resíduos da fábrica de celulose (60 % de *dregs* + 30 % de cinzas + 10 % de lodo)) onde ocorre uma redução de 800 vezes (Tabela 5.10). Este estudo permite concluir que a adição de *dregs* é eficiente na

imobilização do cobre, uma vez que conduz a uma redução de até quatro vezes para todas as misturas, Figura 5.16.com o melhor resultado observado, na mistura de resíduos de 90:10 (resíduos de minas: *dregs*).

Tabela 5.10- Combinações dos resíduos utilizadas no estudo e resultados de condutividade hidráulica (Villain, 2008).

Amostras	% de matéria seca				Condutividade hidráulica (m/s)
	Resíduos de minas (RES)	<i>Dregs</i>	Cinzas volantes	Lamas	
GLS 30		100			$1,2 \times 10^{-06}$
GLS 30 EM		100			$2,2 \times 10^{-08}$
GLS 31		100			$2,5 \times 10^{-07}$
GLS 30 EM + FA		70	30		$2,0 \times 10^{-07}$
GLS 31 + FA		70	30		$2,5 \times 10^{-07}$
GLS 30 EM + FA1		70	30		$1,6 \times 10^{-06}$
GLS 30 EM + FA1 + BS		60	30	10	$1,4 \times 10^{-08}$
GLS 30 EM + FA2a + SS		60	30	10	$1,4 \times 10^{-07}$
RES	100				$5,8 \times 10^{-07}$
90 RES. + 10 GLS 30	90	10			$2,8 \times 10^{-07}$
70 RES + 30 (GLS 30 EM+FA1)	70	21	9		$6,4 \times 10^{-08}$
70 RES+30 (GLS30EM+FA1+BS)	70	18	9	3	$7,7 \times 10^{-10}$
40 RES+60(GLS30EM+FA1+BS)	40	36	8	6	$9,7 \times 10^{-09}$

Os resultados obtidos, por Villain (2008) permitem concluir que o recurso a *dregs* poderá ser uma mais-valia para se obter uma boa barreira hidráulica para os resíduos das minas. Foi também verificado que, humedecendo os materiais, estes podiam melhorar a sua impermeabilidade.

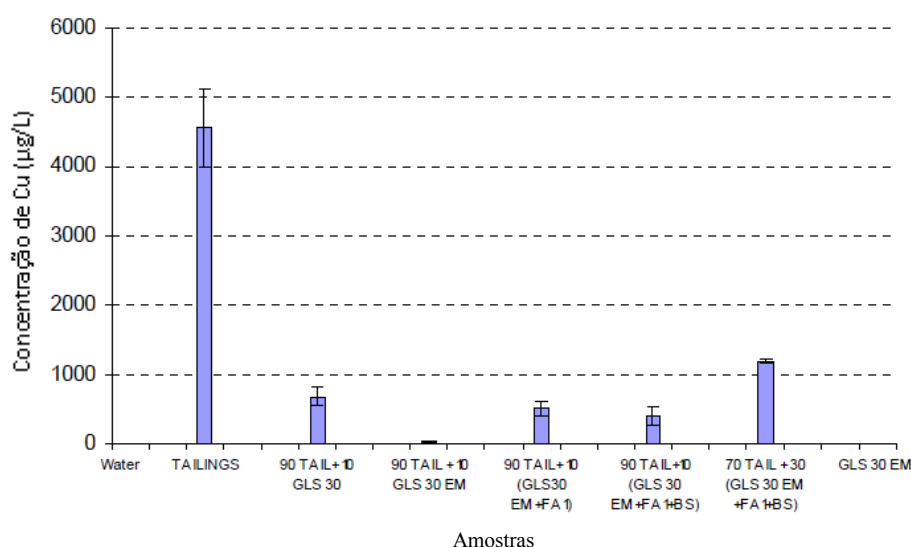


Figura 5.16- Concentração de Cu no lixiviado (Villain, 2008).

Esta via de valorização poderá conduzir a bons resultados, mas a capacidade de incorporação é limitada.

5.3.4. Base e sub-base de construções rodoviárias

Uma possibilidade de utilização de *dregs* em grande escala, é o seu uso na fase de construção de vias rodoviária, designadamente ao nível da sua base e sub-base. Molina *et al.* (2004) e Júnior (2010) realizaram estudos laboratoriais de modo a determinar o comportamento mecânico de misturas de solo com *dregs*. Os resultados permitiram determinar que as misturas testadas apresentavam resistências à compressão que as qualificam como material para a construção de bases de pavimentos, e que as misturas solo-*dregs* conduziam a resistências superiores às das misturas solo-cal (Molina *et al.*, 2004). O trabalho destes investigadores também envolveu o estudo das propriedades das misturas do solo com *dregs* e várias quantidades de cal.

A Figura 5.17 mostra o comportamento da resistência mecânica (em kPa) para misturas de diferentes solos, diferentes percentagens de *dregs* e de cal. Analisando estes resultados, e considerando para Júnior, solo arenoso (LA), solo argiloso (LG) e solo argiloso não-laterítico (NG) verifica-se que o aumento da quantidade de cal na mistura solo:*dregs* leva a uma maior resistência à compressão do solo argiloso. Contudo, para o solo arenoso ocorre uma diminuição quando a percentagem de cal é 10 %. Comparando a introdução de *dregs* ou não e a introdução de cal nos dois tipos de solos, verifica-se pelos resultados de Molina *et al.* (2004) que a resistência à compressão aumenta.

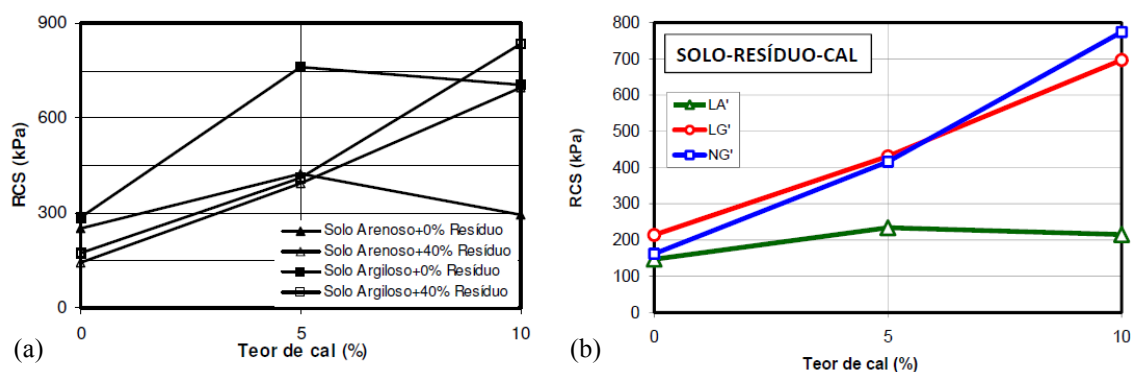


Figura 5.17- Resultados da resistência à compressão: (a) Molina *et al.*, 2004; (b) Júnior, 2010.

Os dois estudos, também referem a influência dos *dregs* nos tempos de cura para o solo arenoso e argiloso, combinados com cal para melhorar a estabilização dos materiais. A Figura 5.18 (a) e

(b), mostra a resistência à compressão desenvolvida ao longo do tempo, onde se considera também na Figura 5.18 (b), a influencia da análise com imersão e sem imersão dos provetes testados. A comparação dos resultados para o solo argiloso de Molina *et al.* e para o solo argiloso sem imersão de Júnior (2010), conclui-se que, quanto mais dias forem de tempo de cura, maior será a resistência. Se os provetes sofrerem imersão (Júnior, (2010)) verifica-se uma diminuição da resistência do provete, tanto para o solo argiloso, como para o solo não laterítico.

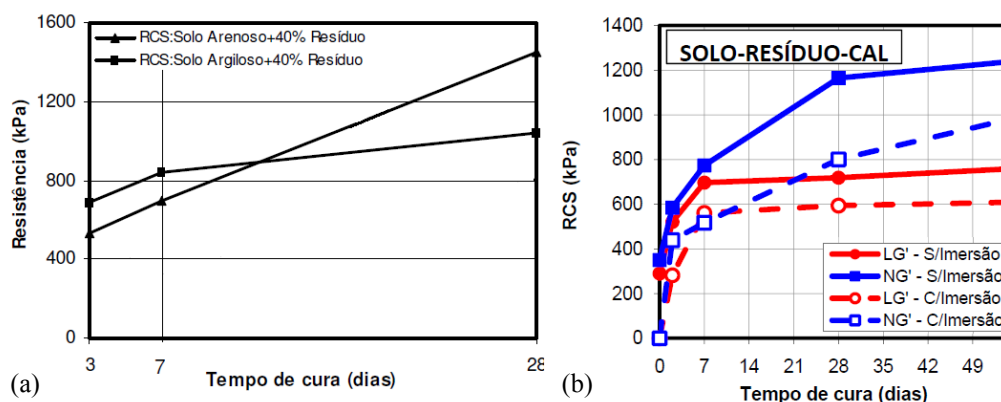


Figura 5.18- Resistência à compressão em função dos tempos de cura. (a) Molina *et al.*, 2004; (b) Júnior, 2010.

Os resultados dos estudos de Molina *et al.* (2004) e Júnior (2010), permitem concluir que esta é uma via de valorização de *dregs* com um potencial significativo.

5.3.5. Incorporação de *dregs* no fabrico de cerâmica estrutural

Em alguns estudos foi avaliada a possibilidade de incorporar os *dregs* na formulação de cerâmica estrutural, tendo em conta que este resíduo poderá ter substâncias críticas para esta produção, a nível de porosidade e de retracção volumétrica (Caux, 2006). Os resultados obtidos por Caux (2006) permitem concluir que os *dregs* têm capacidade de serem utilizados como substituto da argila no fabrico de tijolos, mas em pequenas quantidades de incorporação. Também Wolff (2008) utilizou misturas de *dregs* com lamas de ETA, *grits* e lama de cal como matérias-primas para produção de tijolos. O objectivo era obter uma melhor resistência mecânica após a cozedura. As propriedades estudadas levaram à conclusão de que esta substituição poderá ser feita, mas tal como no estudo de Caux (2006), só se poderá obter bons resultados com pequenas quantidades incorporadas. Em 2010, Ribeiro (2010) realiza também um estudo sobre a incorporação de *dregs* em materiais cerâmicos tradicionais, tendo também neste concluído que a quantidade de resíduo incorporada tem de ser baixa para se obterem resultados satisfatórios. De facto, pequenas quantidades de *dregs* melhoram algumas

propriedades tecnológicas, dado que conduzem a uma diminuição de porosidade e de absorção de água, e a um aumento de resistência à compressão. Nos estudos anteriormente referidos, a introdução de grandes quantidades de *dregs*, mostra-se ineficaz para os corpos cerâmicos, devido aos efeitos negativos observados nas seguintes propriedades:

- Redução de plasticidade
- Retracção volumétrica
- Redução de resistência à compressão
- Dificuldade de secagem dos corpos cerâmicos devido à humidade
- Excesso de carbonatos e elevada perda de massa leva à formação de porosidades

5.3.6. Produção de agregados leves

A produção de agregados leves com este resíduo também foi avaliada, no sentido de substituir uma determinada quantidade de argila natural com características expansivas, mas de modo a não afectar negativamente as características tecnológicas deste material de construção (Pinto, 2005). Dos vários testes que foram realizados, tendo em consideração que foram testadas várias quantidades de *dregs*, conclui-se que a incorporação poderá ser feita, mas em percentagens baixas. Elevadas quantidades incorporadas, conduzem a que os agregados fiquem com menores densidades, maior volume de poros interiores, conduzindo a um aumento de absorção de água (Tabela 5.11). Por outro lado, os níveis de fragmentação eram elevados, traduzindo a sua baixa resistência mecânica.

Tabela 5.11- Resultado da absorção de água nos agregados (Pinto, 2005).

Material	Absorção média (%)
Agregados experimentais simples	173,8
Agregados experimentais com 5% de <i>dregs</i>	223,2
Agregados experimentais com <i>dregs</i> e <i>grits</i> (2:1)	189,4
Agregados experimentais com <i>dregs</i> e <i>grits</i> (1:1)	175,7

Em suma, também a incorporação de *dregs* em agregados leves apresenta um bom potencial, mas com incorporação de resíduo em pequena escala.

5.3.7. Utilização dos *dregs* em processos de compostagem

Outra solução analisada a fim de reutilizar *dregs*, foi a possibilidade de valorizar o resíduo através de compostagem. Carvalho *et al.* (2002), realizaram testes de compostagem com resíduos de fábrica de celulose (lamas activadas, *dregs*, *grits*, cinza de caldeira e casca de eucalipto moída (considerada de Biomassa na Figura 5.12), em que os materiais foram testados com diferentes proporções nas várias misturas apresentadas na Tabela 5.12. Na tabela apresentam-se as várias relações e quantidades utilizadas nas várias misturas. Deve notar-se que sendo os *dregs* de natureza essencialmente inorgânica, será sempre necessário a sua combinação com materiais orgânicos. As misturas 1 e 2 servem para informar a altura em que se faz a mistura do conjunto de resíduos

Tabela 5.12- Diferentes misturas submetidas a compostagem (Carvalho *et al.*, 2002).

Mistura	Composição da mistura	Relação C/N final
1	Resíduo 1 (lamas activadas+ <i>dregs</i> + <i>grits</i> +cinza, misturados no início da compostagem)	12/1
2	Resíduo 2 (lamas activadas+cinza de compostos)*	17/1
3	Mistura Resíduo 1/Biomassa (Relação 1:1)	25/1
4	Mistura Resíduo 1/ Biomassa (Relação 3:1)	37/1
5	Mistura Resíduo 2/ Biomassa (Relação 3:1)	21/1
6	Mistura Resíduo 1/ Biomassa (Relação 5:1)	15/1
7	Mistura Resíduo 1/ Biomassa (Relação 3:1) + 22 kg KCl	17/1
8	Mistura Resíduo 1/ Biomassa (Relação 3:1) + 67 kg de P	16/1
9	Mistura Resíduo 1/ Biomassa (Relação 3:1) + 67 kg de P + 5 kg KCl	13/1
10	Mistura Resíduo 1/ Biomassa (Relação 5:1) + 50 kg de ureia	14/1
11	Mistura Resíduo 1/ Biomassa (Relação 3:1) + 50 kg de ureia	17/1

* - Mistura que é remechada após decomposição, com a adição de *dregs* e *grits*.

Em alguns destes testes, houve também a adição de P, K e $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, como se pode comprovar com as misturas 7, 8, 9, 10 e 11. A aplicação de P e K surge na qualidade de produzir um fertilizante organo-mineral completo, economizando-se a aplicação desses fertilizantes químicos na fase de implantação. A ureia foi aplicada para reduzir a relação C/N. Os resultados obtidos nestes testes, permitiram concluir que a compostagem pode ser um processo satisfatório, do ponto de vista tecnológico, para o tratamento dos resíduos, obtendo-se uma estabilização acelerada do material, ou seja, foram obtidas baixas razões C/N no final do processo (Carvalho *et al.*, 2002). A relação C/N final de qualquer material que sofre compostagem, deve ser de 8/1 a 12/1. Contudo, materiais com razão C/N=18 ou um pouco maior, já se consideram muitas vezes

bioestabilizados podendo ser utilizados como fertilizante orgânico sem risco de causar danos às plantas (Kiehl, 1998).

O estudo realizado por Carvalho *et al.*(2002) permitiu concluir que os resíduos da fábrica de pasta de papel, podem ser valorizados por processos de compostagem de modo a restituir uma diversidade de nutrientes ao solo da área florestal, diminuindo deste modo, o material que seria destinado para o aterro. Com esta solução, a empresa poderá obter ganhos económicos, dado que estes produtos podem ser utilizados nas suas culturas florestais e evita a deposição de resíduos.

5.3.8. Agente neutralizante de efluentes ácidos

As propriedades alcalinas dos *dregs* permitem utilizar este resíduo na neutralização de efluentes ácidos, que podem ser, por exemplo, das fábricas onde o resíduo é produzido. Este estudo foi realizado por Nurmesniemi (2005) e Landim (1994). Nurmesniemi (2005) mostra que a utilização de *dregs* da indústria de celulose como um agente de neutralização dos efluentes ácidos teve início em 1990, mas só em 1995 se fez a sua utilização contínua. Os estudos mostram que esta é uma utilização com um potencial significativo, dado que a neutralização do efluente com características ácidas é eficiente, havendo uma redução do consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que seria necessário para obter o mesmo efeito.

5.3.9. Substituição do cimento em betão estrutural

Por último, uma outra aplicação dos *dregs* identificada na literatura. Tem a ver com a substituição de cimento no fabrico de betão estrutural. Garcia e Coutinho (2009) e Modolo (2006), testaram a influência da incorporação de 5 a 10 % de *dregs* na resistência à compressão. A Figura 5.19 e Tabela 5.13 mostram um resumo dos principais resultados obtidos nos referidos estudos. No estudo realizado por Garcia e Coutinho (2009) a referência 1CTL corresponde a amostras com 100 % de cimento (utilizadas para controlo) e a designação 1DRG10 significa que se fez a substituição de 10 % de cimento por *dregs*. Os resultados são referentes aos diferentes dias de cura (7, 28, 50, 90). Na tabela 5.27 DL5 %, DL10 % corresponde a amostras com incorporação de 5 e 10 % de resíduo lavado e DTQ5 % e DTQ 10 % reporta para a presença de 5 e 10 % de *dregs* tal e qual eles saem da fábrica, tendo como referência a amostra Ref2. Estes resultados têm também por base os dias de cura, neste caso só se apresenta valores para 7 e 28 dias.

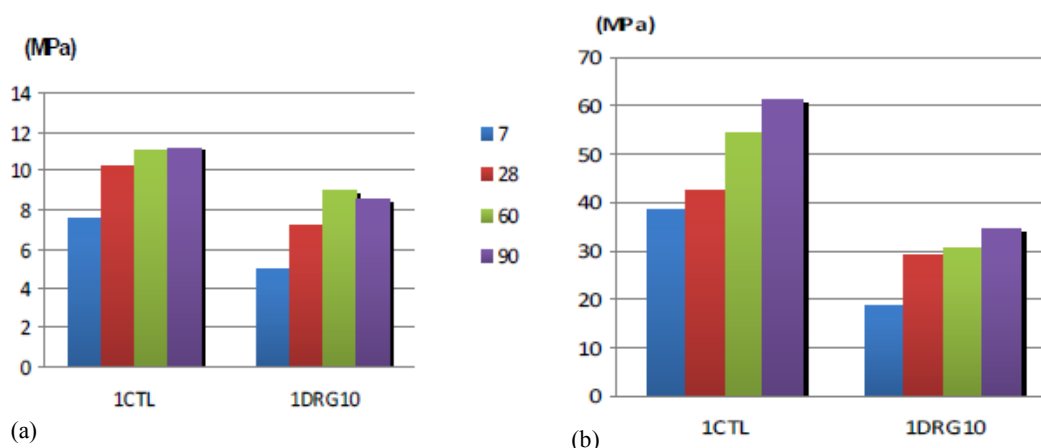


Figura 5.19- Resistência de ruptura (a) à flexão; (b) à compressão (Garcia e Coutinho, 2009).

Tabela 5.13- Resultado dos testes de ruptura à flexão e à compressão (Modolo, 2006).

Amostras	Média de ruptura (MPa)			
	7 dias		28 dias	
	Flexão	Compressão	Flexão	Compressão
Ref2	8,66	34,675	9,16	53,38
A3DL5%	8,48	34,12	8,35	52,93
A3DL10%	7,33	36,35	7,55	52,87
A4DTQ5%	8,5	33,64	8,97	51,75
A4DTQ10%	6,67	37,90	7,46	42,85

Os resultados apresentados, permitem concluir que a presença de *dregs*, diminui a resistência mecânica em relação às amostras de controlo, tanto ao nível da resistência de ruptura à flexão como à compressão. Este efeito negativo pode ser devido ao facto do resíduo poder dificultar a reacção da água e areia com o cimento, ou ainda pelo desajuste de granulometria (Modolo, 2006). De facto, os *dregs* não possuem actividade pozolânica, a qual se observa para materiais siliciosos ou silico-alunimosos, e que com a presença de água, reagem com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando compostos com propriedades ligantes (Petrucci, 1993). Contudo, é importante realçar que o resíduo é composto quimicamente por alguns constituintes que estão em quantidades inferiores aos valores admissíveis para composição do cimento, como por exemplo Cl , Na_2O (Modolo, 2006). Ainda assim, nos estudos referidos foi possível concluir que o resíduo pode ser utilizado como enchimento e não como substituição de cimento em betão.

5.3.10. Comparação das potenciais vias de valorização de *dregs*

A análise bibliográfica efectuada permitiu identificar nove potenciais vias de valorização de *dregs*. Para além destas nove potenciais vias; Martins (2006), afirmou que o subproduto pode substituir o calcário em todas as suas aplicações. No sentido de resumir alguns aspectos fundamentais das secções 5.3.1 a 5.3.9, foi elaborada a Tabela 5.14 onde se destaca se as quantidades envolvidas são significativas ou não, bem como as principais conclusões.

De facto, esta análise permite concluir que a melhor aplicação e mais sustentável, será a aplicação dos *dregs* no solo como agente alcalinizante, dado que se observa uma significativa melhoria das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. No entanto, ainda é necessário efectuar estudos complementares para determinar as doses seguras a utilizar, bem como determinar o efeito dos *dregs* ao longo do perfil do solo (Bellote *et al.*, 1998). Na verdade, deve salientar-se que existem solos com propriedades muito distintas e podem comportar-se de modo totalmente diferente consoante as incorporações que lhe são feitas.

Uma outra solução que poderá conduzir a bons resultados, será a aplicação dos *dregs* como agente de estabilização de resíduos de minas, ou, mesmo na recuperação de áreas degradadas pela extracção de carvão. Todas as outras vias de valorização do resíduo, têm a limitação de utilizarem baixos níveis de incorporação em relação à quantidade de *dregs* produzidos pela Celbi.

Por último, a possibilidade de utilizar os *dregs* em substituto de cimento no betão estrutural, deve ser posta de lado, dado que os *dregs* não possuem actividade pozolânica.

Tabela 5.14- Quantidades e conclusões das valorizações estudadas.

Valorização	Quantidade	Conclusão
Alcalinização	de 6,5 a 19 t/ha	Muito bom potencial
Recuperação de área degradada pela recuperação de carvão	20t/ha	Bom potencial
Estabilização dos resíduos de minas	60% <i>dregs</i> + 30% de cinzas + 10% de lodo de casca de árvores na proporção de 70:30*	Bom potencial mas com menor quantidade
Base e sub-base de construção rodoviária	Até 40% da mistura	Bom potencial, em determinadas quantidades de resíduos e com estabilidade com cal
Produção de cerâmica estrutural	De 10 a 15% da mistura	Bom potencial para telhas, tijolos e blocos, em pequenas quantidades

Tabela 5.14- (Continuação) Quantidades e conclusões das valorizações estudadas.

Valorização	Quantidade	Conclusão
Produção de agregados leves	5%	Bom potencial para pequenas quantidades
Compostagem	Quantidades baixas	Bom potencial, em pequenas quantidades
Agente neutralizante de efluentes ácidos	0,13% em volume de efluente bruto	Bom potencial, em determinadas quantidades de resíduos
Substituição de cimento em betão estrutural	De 5 a 10%	Maus resultados. Servirá para enchimento, não para substituição

6. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Este trabalho teve como principal objectivo a caracterização física e química dos *dregs*, de modo a identificar uma via de valorização adequada, tendo em conta as elevadas quantidades que são produzidas na Celbi, e de modo a evitar a sua deposição.

Com base na profunda pesquisa realizada, foi possível concluir que os *dregs* não são classificados com um resíduo perigoso. Este subproduto é caracterizado por 45 a 97 % de matéria seca e 3,75 % de perda ao fogo. Esta baixa perda de massa (relacionada com a matéria orgânica) era a esperada, pois o material resulta de forma indirecta de processos de combustão. A quantidade de sólidos dissolvidos totais é de 4,48 g/L e a condutividade eléctrica de 6,1 a 26,2 mS/cm (consoante a razão L/S utilizada no teste). A massa volúmica real, ρ_s , é de 2,65 a 2,87 %, sendo o valor da massa volúmica *bulk*, ρ_b , de 0,94 g/cm³ para o resíduo tal qual e de 0,86 g/cm³ para o resíduo em base seca. Os *dregs* revelaram um valor de neutralização entre 34 e 40 % e de reactividade entre 33 e 39 %, mostrando que o resíduo tem um bom potencial de neutralização e com uma acção rápida. Considerando a distribuição granulométrica, o resíduo é constituído por partículas de diâmetros muito pequenas, sendo considerado um material bastante fino.

A análise da composição elementar total, mostrou que o resíduo é constituído na sua maioria por Ca, Na e Mg, e tem um potencial de biodisponibilidade e mobilidade de nutrientes capaz de melhorar solos agrícolas. O comportamento de lixiviação de metais pesados e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, revelou que os teores libertados são muito baixos, confirmando que o resíduo é não perigoso.

Os resultados de caracterizações através de XRD, FTIR e TGA permitira concluir que os *dregs* são maioritariamente constituídos por fases minerais à base de carbonatos de cálcio, sódio e enxofre (CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7\text{AlH}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}_4$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

As vias de valorizações identificadas na literatura foram diversas (agente alcalinizante de solos, recuperação de áreas degradadas pela extracção de carvão, estabilização de resíduos

de minas, base e sub-base de construções rodoviárias, produção de cerâmica estrutural, produção de agregados leves, compostagem, agente neutralizante de efluentes ácidos, substituição do calcário em geral, e substituição de cimento em betão estrutural). Contudo, a que foi identificada como tendo maior potencial foi a possibilidade de utilizar *dregs* como agente de alcalinização de solos. Assim, se esta valorização for concretizada pela Celbi, evita a deposição de *dregs* no seu aterro industrial.

Perspectivas de trabalho futuro

Como perspectivas de trabalho futuro, de modo a complementar questões que ficaram em aberto neste estudo, propõe-se:

- efectuar uma caracterização aprofundada dos *dregs* da Celbi, de modo a determinar de forma mais rigorosa a sua composição física e química. Designadamente, deveriam ser analisadas diversas amostras para determinar a variabilidade temporal do resíduo.
- tendo em conta que a potencial via de valorização identificada para os *dregs* foi a sua capacidade como agente de neutralização de solos, seria importante seleccionar amostras com acidez elevada, para realizar testes concretos neste âmbito. (pH, doses correctas dos *dregs*, lixiviação, relação Ca/Mg, grau de flocculação da argila no solo, resistência do solo à penetração das raízes das plantações).
- avaliar as características dos solos das florestas da Celbi e identificar as eventuais necessidades de correcção.
- equacionar a utilização dos *dregs* no processo da Celbi, designadamente para a neutralização dos seus efluentes ácidos.
- pesquisar as aplicações correntes de calcários naturais, e avaliar a possibilidade de os *dregs* (subproduto industrial) poderem substituir essas matérias primas actualmente extraídas da natureza.

Referências bibliográficas

- Alcarde, J. C., 1992, *Correctivos de acidez dos solos: características e interpretações técnicas*, Associação nacional para difusão de adubos e correctivos agrícolas (ANDA). Boletim Técnico nº 6. São Paulo.
- Almeida, H. C., Silveira, C. B. da; Ernani, P. R.; Campos, M. L.; Almeida, D., (a) 2007, *Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (dregs)*, Departamento de solos, Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do estado de Santa Catarina, Lages, Brasil.
- Almeida, H.C., Ernani, P.R.; Marin, H.H.; Escapini, E.H.; Macabô Junior, J., (b) 2007, *Influência da adição de um resíduo industrial alcalino na velocidade de neutralização da acidez do solo, adsorção de sódio e disponibilidade de magnésio para o trigo*, Revista de Ciências Agroveterinárias, Lages. 6, 104-113.
- Almeida, H. C., Ernani, P. R., Albuquerque, J. A., Júnior, 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*, Parte da Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo do primeiro autor apresentada à Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Nota, Revista Brasileira, Ciência do. Solo, 32, 1775-1784.
- Altri, 2011, disponível em <http://www.altri.pt/acercadaaltri/>, acedido em 20 de Dezembro de 2011.
- Ângulo, S. C., Zordan, S. E.; John, V. M., 2001, *Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem de Resíduos na Construção Civil*, PCC – Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo.
- Agência Portuguesa do Ambiente (APA), 2010, *Guia de boas práticas, gestão de equipamentos com PCB*, Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional, Março.

- Bellamy, L. J., 1975, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed., Chapman and Hall, New York.
- Bellote, A.F.J., Silva, H.D., Ferreira, C.A., Andrade, G.C., 1998, *Resíduos da indústria de celulose em plantios florestais*. Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, 37, 99-106.
- Biermann, C. J., 1993, *Essentials of pulping and papermaking*, San Diego, Academic Press, Inc., California.
- Biermann, C. J., 1996, *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd ed., Academic Press, New York.
- Canevarolo, S. V. J., 2004, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, São Paulo.
- Carvalho, A. G. M., Guerrini, I. A., Valle, C. F., Corradini, L., 2002, *A compostagem como processo catalisador para a reutilização dos resíduos de fábrica de celulose e papel*. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel, São Paulo, Brasil, Outubro.
- Caux, L. S., 2006, *Análise da Viabilidade técnica da utilização de resíduos da indústria de celulose Kraft na produção de corpos cerâmicos*, Monografia para conclusão do curso de graduação em Engenharia de Materiais, Coronel Fabriciano, Minas Gerais.
- Cavalieri, E. e Rogan, E., 1998, *Mechanisms of tumor initiation by polycyclic aromatic hydrocarbons in mammals*. Em Neilson, A. H. (ed.), PAHs and related compounds, The handbook of environmental chemistry, 3, J, Berlin: Springer-Verlag. 81-117.
- CELBI, 2010, *Celulose Beira Industrial (CELBI)*, S. A. Altri Celbi, relatório de Sustentabilidade.
- Celbi, 2011, disponível em <http://www.celbi.pt/>, acessado a 20 de Dezembro de 2011.
- Celpa, 2009, *Boletim Estatístico, Industria Papeleira Portuguesa*, Lisboa.
-

- Delcolli, J. S., Oliveira, H. A., Oliveira, G. A., Toffoli, S. M., 2002, *A influência do resíduo DREGS da fabricação de papel na produção de argila expandida*, 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, SP, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo.
- Ellis, M. J., Empie, J., 2003, *Towards kraft mill closure: influence of non-process elements on green liquor dregs settling and filterability*. *Appita Journal* , 56, 6, 466-470.
- Garcia, M. L., Coutinho, J. S., 2009, *Grits and dregs for cements replacement-Preliminary studies*, Proceedings of the 11th International Conference on non- conventional Materials and Technologies (NOCMAT 2009), Bath, U.K., September.
- Grace, T. M., Tran, H., 2009, *The effect of dead load chemicals in the kraft pulping and recovery system*. *Tappi Journal*, 8, 18-24.
- Guerra, M. A. S. L., 2007, *Avaliação de indicadores biológicos e físico-químicos no composto orgânico produzido a partir de resíduos da indústria de celulose*, Dissertação para obtenção de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- Heinemann, S., 2006, *Chemical pulp*, in: Handbook of Paper and Board, Holik, H. (Ed.) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2, 2.1.2.
- Henrique, C. A., Cristian, B. S., Paulo, R. E., Mari, L. C., Denise, A., 2006, *Composição Química de um Resíduo Alcalino da Indústria de Papel e Celulose (DREGS)*, Departamento de solos, Universidade do Estado de Santa Catarina, Santa Catarina.
- Jordan, M., Sánchez, M. A., Padilla, L., Cespedes, R., Osses, M., Gonzalez, B., 2002, *Kraft Mill Residues Effects on Monterey Pine Growth and Soil Microbial Activity*, *Journal of Environmental Quality*, 31, 1004-1009.
- Júnior, W. S. S., *Estudo para a utilização de resíduo da fábrica de papel na construção rodoviária*. Dissertação para obtenção de título de Mestre em Ciências. São Carlos, 2010.
- Kiehl, E. J., 2002, *Manual de compostagem – Maturação e qualidade do composto*, Piracicaba, Editado pelo autor, Piracicaba, 171.
-

-
- Landim, A. B., 1995, *Reciclagem de resíduos - Parte I: adição de dregs ao efluente do branqueamento ácido*, O papel, Fevereiro.
- Lemos, J. F., 2009, *Descrição resumida do processo de fabrico*. Departamento de sistemas de gestão, IOP 000.02.01, Celbi.
- Lier, J. V. Q., 2010, *Física do solo*, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Voçosa, 298.
- Machado, L. M. M., 2002, *Valorização de Resíduos de Natureza Fibrosa do Processo Kraft de Produção de Pastas de Eucalipto*, Universidade da Beira Alta, Covilhã.
- 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*, Institution of Chemical Engineers, Forest products and chemical Engineering, Department of Chemical Engineering and Environmental Science, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- Manskinen, K., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., (a) 2011, *Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill*. *Quemical Enginnering Journal*, 166, 954 – 961.
- Manskinen, K., Pöykiö, R., Nurmesniemi, H.(b) 2011, *Ectractability of heavy metals in green liquor dregs using artificial sweat and gastric fluids*, *International Journal of civil and environmental engineering*, 3:1.
- Martins, F. M., 2006, *Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais do estado do Paraná*, Dissertação para obtenção de grau de mestre em Química, curso de Pós graduação em Química, Sector de Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Martins, F. M., Martins, J. M., Ferracin, L. C., 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*, 147, 610-617.
- Medeiros, C. J., Albuquerque, J. A., Mafra, Á. L., Batistella, F., Grah, J., 2009, *Calagem superficial com resíduo alcalino na indústria de papel e celulose em um solo*
-

-
- altamente tamponado*, Revista brasileira de ciência do solo. Secção IV – Fertilidade do solo e nutrição de plantas, 33, 1665.
- Mello, S. C., Vitti, G. C., 2002, *Desenvolvimento do tomateiro e modificações nas propriedades químicas do solo em função da aplicação de resíduos orgânicos, sob cultivo protegido*, Horticultura Brasileira, Brasília. 20, 2, 200-206.
- Miotto, A., 2009, *Calcários calcítico e dolomítico e alterações nos atributos de solos e plantas sob sistema de plantio direto*, Dissertação para obtenção de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 78.
- Modolo, R. C. E., 2006, *Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil*, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Modolo, R., Benta, A., Ferreira, V. M., Machado, L. M., 2009, *Pulp and paper plants wastes valorization in bituminous mixes*. Journal Waste Management.
- Molina, C. E. C., Parreira, A. B., Júnior, J. L. F., 2004, *Comportamento mecânico de misturas de resíduos da fabricação de papel e solo para utilização na construção rodoviária*. XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes. Departamento de Transportes, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Novais, R. F., Alvarez, V. H. V., Barros, N. F., Fontes, R. L. F., Cantarutti, R. B., Neves, J. C. L., 2007, *Fertilidade do Solo*. Viçosa. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 1017.
- Nurmesniemi, H., 2005, *Utilization of wastes at Stora Enso Veitsiluoto Mills*, In: Proceedings of the RESOPT closing seminar ‘Waste minimization and utilization in Oulu region: Drivers and constraints’, Eva Pongrácz, Oulu University Press, Oulu.
- Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Perämäki, P., Kuokkanen, T., 2005, *The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill*, Chemosphere, 61, 1475-1484.
-

- Pértile, P., 2011, *Resíduo alcalino da indústria de celulose em solos ácidos e área degradada*, Programa de pós-graduação em Ciências Agrárias, Mestrado em Manejo de Solo; Universidade do Estado de Santa Catarina- UDESC, Centro de Ciências Agroveterinárias-CAV, Lages, Santa Catarina.
- Pinto, S. J. F., 2005, *Valorização de resíduos da indústria da celulose na produção de agregados leves*, Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Pöykyö, R., Nurmesniemi, H., Kuokkanen, T., Perämäki, P., 2006, *Green liquor dregs as an alternative neutralizing agent at a pulp mill*, Environmental Chemistry Letters, Berlin, 4, 37- 40.
- Prado, R. M., Natale, W., Fernandes, F. M., Corrêa, M. C. M., 2004, *Reatividade de uma escória de siderurgia em um latossolo vermelho distrófico*, Revista Brasileira de Ciências do Solo, 28, 197-205.
- Quina, M. J., 2006, *Processos de Inertização e Valorização de Cinzas Volantes – Incineração de Resíduos Sólidos Urbanos*, Tese de Doutorado, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Reichert, J. M., Norton, D. L., 1996, *Fluidized Bed Combustion Bottom-Ash Effects on Infiltration and Erosion of Variable-Charge Soils*, Soil Science Society of America Journal, Madison, 60, 275-282.
- Ribeiro, A. P., 2010, *Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos*, Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Metais, São Paulo.
- Rodrigues, C.M., 2004, *Efeito da aplicação de resíduo da indústria de papel e celulose nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, na nutrição e biomassa do Pinus taeda*, Dissertação para obtenção de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
-

Sparks, D. L., 2002, *Environmental soil chemistry*, 2nd, Academic Press: San Diego.

Velinni, A. A., 2007, *Landfill, research trends*, Nova Science Publishers, New York, 2, 2.1, 170.

Villain, L., 2008, *Pulping Wastes and Abandoned Mine Remediation. Application of green liquor dregs and other pulping by-products to the solidification/stabilization of copper mine tailings*, Master Thesis Chemistry, Department of Civil and Environmental Engineering. Division of Architecture and Infrastructure, June.

Wolff, E., 2008, *O uso do lodo de estação de Tratamento de água e resíduos da Indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica Vermelha*. Tese para obtenção de Doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.