



**Valorização de resíduos da indústria de pasta de papel -
Incorporação em misturas betuminosas para pavimentação
rodoviária**

Ana Rita Rodrigues Lopes

Orientador: Professora Doutora Carla Rodrigues

Co-orientador: Professor Doutor Silvino Capitão

Coimbra, 2022



Valorização de resíduos da indústria de pasta de papel - Incorporação em misturas betuminosas para pavimentação rodoviária

Ana Rita Rodrigues Lopes

Relatório de Estágio Profissionalizante apresentado à Escola Superior Agrária de Coimbra –
Instituto Politécnico de Coimbra para a obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental

Orientador: Professora Doutora Carla Rodrigues

Co-orientador: Professor Doutor Silvino Capitão

Coimbra, 2022

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Carla Rodrigues por todo o apoio, ensinamentos, amizade, motivação e orientação ao longo de todo o meu trabalho. Por estar sempre disponível e disposta a ajudar os alunos, e pelo seu cativante método de ensino ao longo do mestrado.

Ao Professor Doutor Silvino Capitão por todos os conhecimentos transmitidos, numa área nova para mim, e por todo o trabalho desenvolvido. Agradeço por todo o apoio, ânimo e enorme disponibilidade que sempre demonstrou para comigo.

À Doutora Sofia Rebola, por todos os conhecimentos e apoio transmitido, permitindo-me explorar um tema com relevância para a empresa.

À Engenheira Leonor Margalho, pelos ensinamentos e por me ajudar e permitir conciliar o meu desempenho profissional com esta etapa académica.

À Engenheira Daniela Rocha por me transmitir a sua experiência e sempre estar prontamente disponível para me auxiliar e facultar resultados relevantes para a execução do trabalho.

Ao Engenheiro Carlos Renato por toda a sua preciosa ajuda na realização dos ensaios às misturas betuminosas.

Aos meus colegas de laboratório pelo apoio, motivação e conhecimentos transmitidos.

Às minhas amigas por estarem sempre disponíveis para me ouvir e apoiar, motivando-me e acompanhando-me nesta jornada.

Ao Frederico, que sempre me acompanhou e apoiou ao longo destes anos, acreditando em mim e tendo sempre uma palavra de força e motivação.

À minha mãe, pai, avós e restante família, por serem o meu pilar e a minha maior motivação, por acreditarem sempre em mim e por todo o amor que sempre me transmitem.

RESUMO

Do constante desenvolvimento social, tecnológico e industrial, urge a necessidade de uma adequada gestão dos recursos naturais e dos resíduos produzidos, de modo a mitigar e reduzir os impactos ambientais resultantes das atividades humanas. A importância da sustentabilidade e da circularidade dos materiais dos processos no setor industrial, tem sido sublinhada nos últimos anos. A reciclagem e valorização de resíduos assumem um papel relevante neste contexto. O estudo de formas de valorização de resíduos, transformando-os numa nova matéria-prima de outro processo, contribui para uma indústria sustentável e circular.

Atualmente alguns resíduos resultantes do processo produtivo de pasta de papel são encaminhados para um Aterro Controlado de Resíduos, o que reforça a necessidade de encontrar formas de valorização dos mesmos. Apesar de na literatura existirem alguns trabalhos sobre a valorização destes resíduos, a sua possível incorporação em misturas betuminosas para pavimentação rodoviária tem vindo a ser alvo de estudo ao longo dos últimos tempos, estando, porém ainda pouco desenvolvida.

A realização deste trabalho teve como objetivo caracterizar e explorar uma aplicação sustentável para dois dos resíduos resultantes da etapa de caustificação, da produção de pasta de papel, os *dregs* (resíduos do licor verde) e os *grits* (resíduos do apagador). A incorporação de *dregs* e *grits* na produção de misturas betuminosas foi explorada neste trabalho. Para a realização do estudo, além da mistura betuminosa de referência AC 14 surf 35/50, foram formuladas amostras com a incorporação de 5 e 10% de *dregs*, bem como de 5 e 10% de *grits*. Foram realizados ensaios de compressão de Marshall, sensibilidade à água e *Wheel-Tracking* de modo a avaliar o comportamento das misturas com *dregs* e *grits*.

A aplicação de *dregs* em misturas betuminosas apresentou algumas limitações, na medida em que estes reduzem a estabilidade e resistência à compressão. Por sua vez, as misturas com incorporação de *grits* apresentaram um desempenho aceitável, o que torna esta forma de valorização de resíduos promissora, sendo de interesse a continuação de estudos mais aprofundados sobre o tema.

Palavras-chave: *dregs*, *grits*, resíduo, método de valorização, misturas betuminosas

ABSTRACT

From the constant social, technological and industrial development, the need for an adequate management of natural resources and the waste produced is urgent, in order to mitigate and reduce the environmental impacts resulting from human activities. The importance of sustainability and circularity of process materials in the industrial sector has been underlined in recent years. Recycling and recovery of waste assume a relevant role in this context. The study of ways to valorize waste, transforming it into a new raw material for another process, contributes to a sustainable and circular industry.

Currently some waste resulting from the pulp production process is sent to controlled landfill, which reinforces the need to find ways to recover it. Although there are some papers in the literature on the recovery of this waste, its possible incorporation into bituminous mixtures for road paving has been the subject of study in recent times, but it is still underdeveloped.

This study aimed to characterize and explore a sustainable application for two of the residues resulting from the causticizing stage of pulp production, the *dregs* (green liquor waste) and *grits* (slaker waste). The incorporation of *dregs* and *grits* in the production of bituminous mixtures was explored in this work. To conduct the study, in addition to the reference asphalt mixture AC 14 surf 35/50, samples were formulated with the incorporation of 5 and 10% *dregs*, as well as 5 and 10% *grits*. Marshall compression, water sensitivity, and Wheel-Tracking tests were performed in order to evaluate the behaviour of the mixtures with *dregs* and *grits*.

The application of *dregs* in asphalt mixtures presented some limitations in that they reduce stability and compressive strength. On the other hand, the mixtures incorporating *grits* showed an acceptable performance, which makes this form of waste valorization promising, being of interest the continuation of further studies on the subject.

Keywords: *dregs*, *grits*, waste, recovery method, bituminous mixtures

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xiii
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Motivação e objetivos do trabalho	4
1.3. Estrutura da dissertação	5
2. Produção de pasta de papel – Caso de estudo	7
2.1. A indústria papelreira	7
2.2. Processo de produção de pasta de papel Kraft	9
2.3. Caracterização dos resíduos da recuperação química	18
3. Potenciais formas de valorização dos <i>dregs</i> e <i>grits</i>	23
3.1. Correção da acidez do solo e fornecimento de nutrientes	23
3.2. Indústria da construção civil	27
3.3. Misturas betuminosas para pavimentação rodoviária	31
4. Parte Experimental	39
4.1. Amostragem	39
4.2. Formulação das misturas betuminosas com incorporação de resíduos	39
4.3. Determinação de parâmetros mecânicos – Ensaio de Compressão de Marshall	43
4.4. Determinação de parâmetros volumétricos	44
4.5. Lixiviação das misturas betuminosas	45
4.6. Ensaio de avaliação da sensibilidade à água	46
4.7. Ensaio de <i>Wheel-Tracking</i>	48
5. Apresentação e Discussão de Resultados	51
5.1. Propriedades de AC 14 surf 35/50	51
5.2. Determinação de parâmetros mecânicos e volumétricos	51

5.3. Lixiviação e impactos ambientais	54
5.4. Ensaio de avaliação da sensibilidade à água	57
5.5. Ensaio de <i>Wheel-Tracking</i>	58
6. Conclusões e Recomendações	61
Referências Bibliográficas	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo de Economia Circular na Indústria Papeleira (CELPA, 2020).	7
Figura 2 – Diagrama do processo produtivo de pasta de papel Kraft (Celbi S.A, 2019).	10
Figura 3 – Lavagem, crivagem e deslenhificação com oxigênio (adaptado de Celbi S.A, 2018) 12	
Figura 4 – Etapa do branqueamento (adaptado de Celbi S.A, 2018).....	13
Figura 5 – Ciclos de recuperação de químicos no processo Kraft (adaptado de BREF, 2001). ...	14
Figura 6 – Reações químicas ocorridas na caldeira de recuperação (adaptado de BREF, 2001). 15	
Figura 7 – Etapa de caustificação (adaptado de Celbi S.A, 2019).....	16
Figura 8 – Prioridades nas opções de gestão de resíduos sólidos (PERNU2030).	18
Figura 9 – Resíduos processuais produzidos ao longo dos últimos três anos (Celbi, 2021).	19
Figura 10 – Amostras de resíduos da caustificação – <i>dregs</i> (1) e <i>grits</i> (2).....	20
Figura 11 – Relação do pH com a disponibilidade de nutrientes no solo (Malavolta, 1979).	23
Figura 12 – Produtividade da cultura de trigo em solo com aplicação de doses crescentes de <i>dregs</i> e calcário (Medeiros, <i>et al</i> , 2009).	25
Figura 13 – Desenvolvimento dos compostos do clínquer nas cinco zonas principais de um forno (Wolter, 1985).....	28
Figura 14 – Camadas de um pavimento rodoviário (Modolo <i>et al</i> , 2010).....	32
Figura 15 – Resultados dos ensaios de Marshall da amostra de referência (Modolo <i>et al</i> , 2010).35	
Figura 16 – Resultados dos ensaios de Marshall das amostras contendo 10% de <i>grits</i> (Modolo <i>et al</i> , 2010).	36
Figura 17 – Curva granulométrica e fuso granulométrico da mistura de referência AC14 surf 35/50..	41
Figura 18 – Curvas granulométricas das misturas betuminosas com incorporação de <i>dregs</i> e <i>grits</i>	41
Figura 19 – Moldagem de um provete de mistura betuminosa.....	42
Figura 20 – Compactador de impacto (1) e provetes cilíndricos resultantes (2).	43
Figura 21 – Equipamento utilizado no ensaio de compressão de Marshall (1) e esquema do resultado obtido (2) (adaptado de Capitão, 1996).....	43
Figura 22 – Etapas do ensaio de sensibilidade à água.	48
Figura 23 – Compactação (1) de uma laje (2) e equipamento de ensaio de Wheel-Tracking (3). 49	

Figura 24 – Relação dos parâmetros mecânicos consoante o tipo de mistura betuminosa com incorporação de resíduos.....	53
Figura 25 – Relação dos parâmetros volumétricos consoante o tipo de mistura betuminosa com incorporação de resíduos.....	54
Figura 26 – Resultados (a) do ensaio de <i>Wheel-Tracking</i> ; (b) baridade e altura das lajes.	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização dos <i>dregs</i> e <i>grits</i> e valores-limite legais de aterros para resíduos não perigosos.	21
Tabela 2 – Síntese sobre a aplicação dos <i>dregs</i> no solo.....	27
Tabela 3 – Caracterização dos resíduos (adaptado de Modolo <i>et al</i> , 2010).	33
Tabela 4 – Valores-limite legais de lixiviados em aterros de resíduos inertes e não perigosos. ..	38
Tabela 5 – Composição das misturas betuminosas com incorporação dos resíduos.	40
Tabela 6 – Fuso granulométrico para uma mistura AC14 surf 35/50.....	40
Tabela 7 – Amostras para análise dos lixiviados.	46
Tabela 8 – Requisitos de uma mistura betuminosa AC 14 surf 35/50 (adaptado de Caderno de Encargos Tipo Obra – 14.03 Pavimentação, Estradas de Portugal S.A.).	51
Tabela 9 – Resultados dos ensaios de determinação dos parâmetros mecânicos e volumétricos das amostras com incorporação de resíduos.	52
Tabela 10 – Resultados da análise da lixiviação das várias misturas.....	55
Tabela 11 – Resultados do ensaio de avaliação da sensibilidade à água, em comparação com a mistura betuminosa de referência.	57
Tabela 12 – Resultados do ensaio de <i>Wheel-Tracking</i> , em comparação com a mistura betuminosa de referência.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

ACEL - Associação das empresas produtoras de pasta de celulose

ACR – Aterro controlado de resíduos

AOX – Compostos orgânicos halogenados

a.s ptp – Absolutamente seco por tonelada de pasta

CELPA – Associação da indústria papelreira

CEPI - Confederation of european paper industry

COD – Carbono orgânico dissolvido

COT – Carbono orgânico total

CTC – Capacidade de troca iônica

FAPEL - Associação de fabricantes de papel e cartão

HMA – Hot mix asphalt

L – Líquido

LQ – Limite de quantificação

mm - milímetros

ND – Não detetável

PIB – Produto interno bruto

s – Sólido

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

Os efeitos das várias atividades económicas nas diferentes componentes ambientais têm vindo a merecer particular destaque no discurso dos vários setores da sociedade, a nível internacional e nacional. Este tema tem motivado uma crescente preocupação e discussão acerca da escassez de recursos naturais, das emissões de substâncias poluentes para o ambiente e da produção de resíduos. Esta preocupação é também evidente em contexto industrial, não só por cumprimento legislativo, como devido à crescente consciencialização das fragilidades do meio ambiente e da necessidade de proteção dos recursos naturais. Os impactes negativos resultantes da atividade industrial intensiva e do desenvolvimento tecnológico têm condicionado a saúde e bem-estar das populações bem como o equilíbrio dos recursos naturais (Foster, *et al.*, 2016). Esta consciencialização humana para as questões ambientais permitiu definir normas, regras e limites, com o objetivo de manter o equilíbrio da vida na Terra.

O desenvolvimento da atividade industrial contribui de forma muito positiva para a economia mundial com reflexo no bem-estar da população, permitindo satisfazer as suas necessidades. Apesar das inúmeras vantagens, a produção industrial envolve o consumo de matérias-primas, água, energia e gera resíduos. A gestão integrada dos resíduos industriais, constitui um desafio importante para promover a sustentabilidade industrial. A gestão de resíduos requer procedimentos para a prevenção e diminuição da sua produção, otimizando os processos produtivos das indústrias. A União Europeia elaborou o 8º Programa de Ação Ambiental, com base nas diretrizes do Pacto Ecológico Europeu, tendo o objetivo de conduzir as ações até 2030 a fim de se construir uma Europa verde, que respeite os limites do planeta. As principais temáticas abordadas dizem respeito à redução das emissões de gases com efeito de estufa, a adaptação às alterações climáticas, a um modelo de crescimento que restitua ao planeta mais do que lhe retira, a uma meta de poluição zero, à proteção e restauração da biodiversidade e à redução das principais pressões climáticas e ambientais relacionadas com a produção e o consumo (União Europeia, 2022).

Com tais objetivos delineados, surge um novo conceito de Economia Circular que visa a reutilização, recuperação e reciclagem durante o ciclo de vida de fabrico e utilização de um produto. A Economia Circular é um modelo económico reorganizado focado na coordenação dos sistemas de produção e no consumo em circuitos fechados. Este novo conceito económico é um

elemento-chave para promover a dissociação entre o crescimento económico e o aumento no consumo de recursos, relação sempre vista como inexorável.

A produção limpa e a ecologia industrial fazem parte do conceito de Economia Circular que procura a reutilização dos resíduos sendo mais tarde utilizados como matéria-prima noutros processos produtivos. A implementação baseia-se no conceito de ecologia industrial (Morseletto, 2020) que visa princípios como:

- minimização de saídas do sistema produtivo;
- melhoria de eficiência de processos industriais, através da promoção de processos de produção que visem a máxima conservação de recursos naturais;
- desenvolvimento de fontes de energia renováveis para a produção industrial;
- seleção de materiais com reduzido impacto ambiental;
- aplicação da simbiose industrial ou ecossistemas industriais.

A ecologia industrial envolve os conceitos de “ecoefficiência” na indústria e “simbiose industrial”. A ecoeficiência é um conceito que conjuga a economia com as questões ambientais, promovendo benefícios quer para a empresa, quer para a sociedade em geral. A simbiose industrial é um conceito que promove o modelo de negócio em círculos baseado na “extração – consumo – matéria-prima” (Morseletto, 2020).

Entre os vários setores industriais, a indústria de produção de pasta de papel representa um contributo muito importante para a economia de Portugal, nomeadamente através das exportações refletidas de forma positiva no produto interno bruto (PIB) (CELPA, 2020) e através do elevado número de trabalhadores que emprega. Permite também, paralelamente à produção de pasta de papel, a produção de energia elétrica, bem como o ordenamento e desenvolvimento da floresta, da qual depende pela sua matéria-prima. O processo produtivo de pasta de papel gera quantidades significativas de resíduos de origem sólida e líquida. São os resíduos sólidos que conferem uma crescente preocupação por parte da indústria devido ao espaço físico necessário para a sua deposição em aterro, solução cada vez menos viável e pouco sustentável. A constante atualização e exigência da legislação no que diz respeito à deposição de resíduos em aterros sanitários, obriga a uma constante atenção ao tema e sublinha a importância, por um lado a procurar formas de valorização dos resíduos e por outro a diminuir a sua produção. A produção de resíduos está diretamente ligada à eficiência da indústria, pois quanto maior a quantidade de resíduos gerados,

menor será a sua eficiência e mais se afasta do conceito de Economia Circular. A realização de ações e melhorias no âmbito da Economia Circular permite uma gestão sustentável da empresa. Para além da importância para a proteção do meio ambiente, é do inteiro interesse deste tipo de indústria a otimização dos processos produtivos que proporcionem uma diminuição na quantidade de resíduos. A gestão adequada de resíduos industriais envolve a existência de estratégias de valorização, que além de evitarem ou diminuírem a sua deposição em aterros, contribuem para reduzir impactos ambientais e energéticos com ganhos económicos.

Uma das barreiras que a valorização de resíduos da indústria de pasta de papel enfrenta é exatamente o estatuto de resíduo, sendo necessário passar a classificar as substâncias como subprodutos. Um resíduo classifica-se como uma substância ou objeto de que o detentor se deve desfazer preferencialmente de forma sustentável. Por outro lado, segundo o Decreto-Lei n.º 102-D/2020 de 10 de dezembro, é considerado subproduto qualquer substância ou objeto que resulte de um processo produtivo cujo objetivo principal não seja a sua produção. Porém, é necessário garantir a existência de uma posterior utilização da substância tal qual esta foi obtida, sem ser necessário outro processamento. É também necessário garantir que a produção da substância é parte integrante de um outro processo produtivo que não desencadeie impactos negativos do ponto de vista ambiental ou de saúde humana.

A comunidade científica tem vindo a contribuir para encontrar soluções e garantir um fim sustentável para os resíduos sólidos gerados na produção de pasta de papel. A aplicabilidade dos resíduos nos solos principalmente florestais, para correção de pH, é uma possível via de valorização (Almeida, *et al*, 2007). A área da construção civil, pelos grandes volumes de materiais utilizados, mostra-se bastante promissora para o aproveitamento dos resíduos, podendo estes ser incorporados em argamassas, tijolo, cerâmica, entre outros (Modolo, *et al*, 2014). Na pavimentação rodoviária, a incorporação de resíduos nas misturas betuminosas pode ser promissora, permitindo escoar significativas quantidades de resíduo e minimizar a exploração e uso de outros materiais utilizados convencionalmente (Modolo, *et al*, 2010).

1.2 Motivação e objetivos do trabalho

Em Portugal, a produção de pasta de papel é garantida pelas empresas que integram a CELPA (Associação da Indústria Papeleira), entre as quais a Celbi S.A. Esta, localizada na Leirosa, Figueira da Foz, produz pasta de eucalipto branqueada através do processo Kraft. Este processo apresenta várias vantagens processuais, contudo gera diferentes resíduos nas suas várias etapas. Com o aumento da produção, a quantidade diária desses resíduos torna-se elevada, pelo que a procura de destino adequado assume grande importância. Apesar de ser atualmente possível reintroduzir grande parte dos resíduos noutras fases do processo, existem outros que ainda não são totalmente valorizados. Nestes incluem-se os resíduos processuais resultantes da etapa de caustificação – resíduos do licor verde (*dregs*) e resíduos do apagador (*grits*) – os quais são encaminhados para o Aterro Controlado de Resíduos (ACR). Os *dregs* são atualmente os resíduos produzidos em maior quantidade, e com pouca ou nenhuma valorização. A Celbi tem elevada preocupação com o valor ambiental dos recursos naturais e com os impactos ambientais associados à indústria, assim, para melhorar continuamente o seu desempenho, dispõe de um Sistema de Gestão Ambiental certificado em conformidade com normas internacionais. De forma a otimizar o seu desempenho ambiental, tem sido realizado um esforço para a redução do consumo de matérias-primas, combustíveis fósseis e água, bem como para a redução da emissão de poluentes e da produção de resíduos, de acordo com o Compromisso de Sustentabilidade 2030.

Deste modo, a obtenção de potenciais vias de valorização destes resíduos torna-se uma prioridade para a empresa por questões ambientais, sendo também necessária uma redução da taxa de ocupação do ACR, bem como dos custos associados à gestão dos resíduos. Apesar do aumento gradual da capacidade de produção de pasta, tem sido possível diminuir a quantidade total de resíduos produzida ao longo dos últimos anos (Declaração Ambiental Celbi, 2020). A grande maioria dos resíduos produzidos na empresa encontram-se atualmente a ser reinseridos no processo produtivo. Os resíduos de carácter orgânico são valorizados energeticamente e os restantes introduzidos noutras etapas processuais. São os *dregs* e os *grits*, resíduos provenientes da etapa de caustificação, que atualmente geram maior preocupação pois são depositados no ACR, sendo, portanto, uma prioridade identificar uma potencial valorização destes resíduos permitindo o seu desvio parcial de aterro. Por outro lado, são os *dregs* os resíduos que atualmente representam maior quantidade.

O principal objetivo deste trabalho é dar um contributo para a valorização dos resíduos da indústria de pasta de papel, *dregs* e *grits*, através da sua incorporação em misturas betuminosas para pavimentação rodoviária. Através de uma pesquisa bibliográfica foi possível identificar algumas potenciais formas de valorização dos resíduos. De seguida, foi elaborada uma caracterização dos resíduos processuais e realizado um estudo de natureza exploratória para avaliar a possibilidade de valorização dos resíduos em misturas betuminosas para pavimentação rodoviária.

1.3. Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se organizada sob a forma de capítulos, num total de seis.

Neste capítulo um é apresentada uma breve introdução ao tema, expondo pareceres ambientais e uma crescente urgência da correta e eficaz gestão dos resíduos industriais. São ainda expostos os principais objetivos a atingir. No capítulo dois é apresentada a indústria de pasta papel e o seu relevante contributo para a economia europeia e nacional. É sintetizado o processo produtivo de pasta de papel Kraft e caracterizados os resíduos resultantes da etapa de recuperação de químicos, os *dregs* e os *grits*. No capítulo três, com base numa revisão da literatura sumária são abordadas formas de valorização destes resíduos processuais. No capítulo quatro é abordado o procedimento experimental e ensaios realizados para explorar a viabilidade da incorporação de *dregs* e *grits* em misturas betuminosas para pavimentação rodoviária. No capítulo cinco são apresentados e analisados os resultados dos ensaios realizados às misturas betuminosas com incorporação dos resíduos processuais. No capítulo seis são descritas as conclusões do estudo e propostas algumas recomendações.

2. PRODUÇÃO DE PASTA DE PAPEL – CASO DE ESTUDO

2.1. A indústria papelreira

A designação de Indústria Papelreira é atribuída ao conjunto de entidades que se dedicam à produção de pasta de papel e diferentes tipos de papel e cartão. A atividade desta indústria expande-se a todo o ciclo de vida do papel desde a produção de matérias-primas ao tratamento de produtos em fim de vida através da reciclagem ou valorização energética. Deste modo, é uma indústria que aposta fortemente num modelo de Economia Circular. Esta indústria, como ilustrado na Figura 1, é responsável por todas as etapas do processo produtivo de papel, desde a produção de madeira à sua exploração e transformação em pasta de papel para posterior transformação em vários tipos de papel e cartão. Em Portugal, a Indústria Papelreira detém cerca de 192 mil hectares de floresta sustentável e certificada (CELPA, 2020).

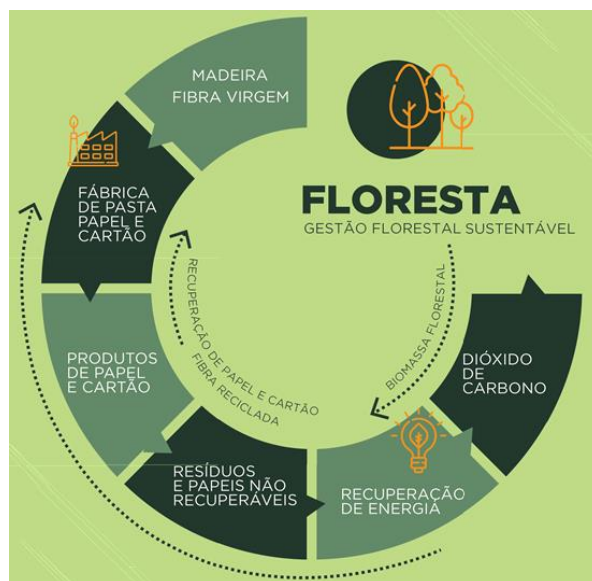


Figura 1 – Modelo de Economia Circular na Indústria Papelreira (CELPA, 2020).

No panorama europeu, a indústria papelreira é representada pela CEPI (Confederation of European Paper Industry) que é responsável por 18 países. É uma indústria com um peso muito significativo para a economia de cada país bem como da Europa dado que é responsável por elevado fluxo de exportações e importações. Segundo dados da CEPI, os seus países membro aumentaram a sua produção em 5,8% no ano de 2021 comparado com o ano anterior. A produção anual de 2021

alcançou os 90,2 milhões de toneladas o que contribuiu para o crescimento da economia europeia. A CELPA nasceu em 1993 e resultou da fusão entre a ACEL (Associação das Empresas Produtoras de Pasta de Celulose) e a FAPEL (Associação de Fabricantes de Papel e Cartão). À CELPA pertencem 14 empresas industriais e florestais do grupo Altri, DS Smith, Renova e The Navigator Company e são responsáveis pela total produção de pasta de fibra virgem nacional e cerca de 90% de todo o papel e cartão.

Em Portugal, no ano de 2019, cerca de 4,6% do PIB era da responsabilidade das indústrias com base florestal e em 2020, a indústria papelreira representava cerca de 1,2% do PIB, oferecendo cerca de 4445 postos de trabalho, o que simboliza um aumento do emprego de 1% face a 2019. O ano de 2020 foi atípico devido à pandemia vivida em todo o mundo o que levou a um decréscimo de 13% das exportações em Portugal. Contudo, a indústria papelreira foi responsável por 4,3% das exportações nacionais (CELPA, 2020).

No primeiro semestre do passado ano de 2021 notou-se uma melhoria no mercado, tendo havido um aumento de 8,6% nas exportações face a 2020. Na comercialização de produtos florestais, é sem dúvida o setor do Papel e Cartão o responsável pelo maior fluxo económico. Portugal é o terceiro maior produtor europeu de pasta e o 11º que mais produz papel e cartão (CELPA, 2020).

A Celbi S.A é atualmente uma das maiores e mais eficientes produtoras mundiais de pasta de eucalipto branqueada (Celbi S.A, 2022). A sua construção teve início em 1965, encontrando-se sediada na Leirosa, a cerca de 15 km a sul da Figueira da Foz. Esta unidade fabril, pertencente ao grupo Altri desde 2006, tem como principal atividade a produção e comercialização de pasta de papel de fibra curta a partir do eucalipto, bem como a produção de energia elétrica. Com uma capacidade de produção superior a 700 mil toneladas por ano, a Celbi é uma produtora de referência no panorama europeu. No início da sua história, a empresa tinha o nome de Celulose Billerud SARL que surgiu de uma iniciativa sueca associada a um dos maiores grupos industriais da época. No arranque da empresa, em 1968, produzia pasta solúvel destinada ao fabrico de fibras têxteis, com uma capacidade máxima de produção de 80 mil toneladas anuais. Rapidamente a unidade fabril foi ajustada para passar a produzir pasta papelreira, possuindo uma produção anual de 120 mil toneladas. Foi em 1970 que se passou a designar por Celulose Beira Industrial (Celbi S.A), SARL e em 1984 passou a ser detida pelo grupo sueco STORA. Em 1995 o governo português vendeu a sua parte da empresa, passando esta a estar apenas sob o domínio sueco, mais tarde aliando-se à Enso (Finlândia), repondo-se o nome anterior de Celulose Beira Industrial (Celbi

S.A), S.A. Foi em 2006, que a empresa passou a pertencer ao grupo Altri e em 2007 assinado um contrato de investimento que permitiria alargar a produção anual de pasta de 300 para 550 mil toneladas. Em 2014, um novo recorde de produção é atingido com cerca de 687 mil toneladas de pasta branqueada de eucalipto. Mais recentemente em 2019, a Celbi S.A foi premiada, pela 11^a vez, pela revista Exame como a maior e melhor empresa no mercado de materiais de base pelo seu contributo no comércio internacional e na empregabilidade (Celbi S.A., 2021). Uma das formas de assegurar confiança e credibilidade na gestão tanto para clientes e fornecedores, como para a comunidade em geral, garantido que são mantidas boas práticas no âmbito da qualidade, ambiente, saúde e segurança são as certificações. Como tal, a Celbi S.A é detentora das seguintes certificações:

- Sistema de Gestão da Qualidade pela ISO 9002 em 1995, transitando para a ISO 9001:2000 em 2004;
- Acreditação do Laboratório pela EN 45001 em 1996, transitando para a NP EN/IEC ISO 17025 em 2002;
- Sistema de Gestão Ambiental pela ISO 14001 em 1999;
- Registo no EMAS, Sistema Comunitário de Ecogestão e Auditoria em 2001;
- Sistema de Gestão de Segurança e Saúde no trabalho pela OHSAS 18001 em 2005;
- Certificação energética pela ISO 50001 em 2012.

O processo produtivo da Celbi S.A, desde a matéria-prima ao produto final, bem como os resíduos processuais gerados, é de seguida apresentado.

2.2. Processo de produção de pasta de papel Kraft

A Celbi produz pasta de papel de fibra curta através do processo Kraft (Figura 2). Este processo apresenta várias vantagens face a outros processos, possibilitando ciclos de cozimento mais curtos bem como a recuperação de grande parte dos produtos químicos utilizados, originando pasta com boas características físicas e com elevados níveis de brancura (Tran, *et al*, 2016). De uma forma genérica, este processo consiste na separação das fibras de celulose e hemicelulose presentes na madeira para obter a pasta que será posteriormente branqueada por ação química.

Inicialmente são preparadas as aparas de madeira que irão sofrer impregnação em licor branco para seguirem para o processo de cozimento. Posto isto, a pasta que resulta do cozimento segue

para a etapa designada de LCO onde ocorre respetivamente lavagem, crivagem e deslenhificação com oxigénio, seguindo depois para a etapa de branqueamento. Por fim a pasta é encaminhada para a depuração, formação e secagem da folha final. Em paralelo à produção de pasta, ocorre a recuperação de químicos, que engloba as etapas de evaporação e caustificação, que são de extrema importância para a sustentabilidade do processo, aliado a uma produção de energia.

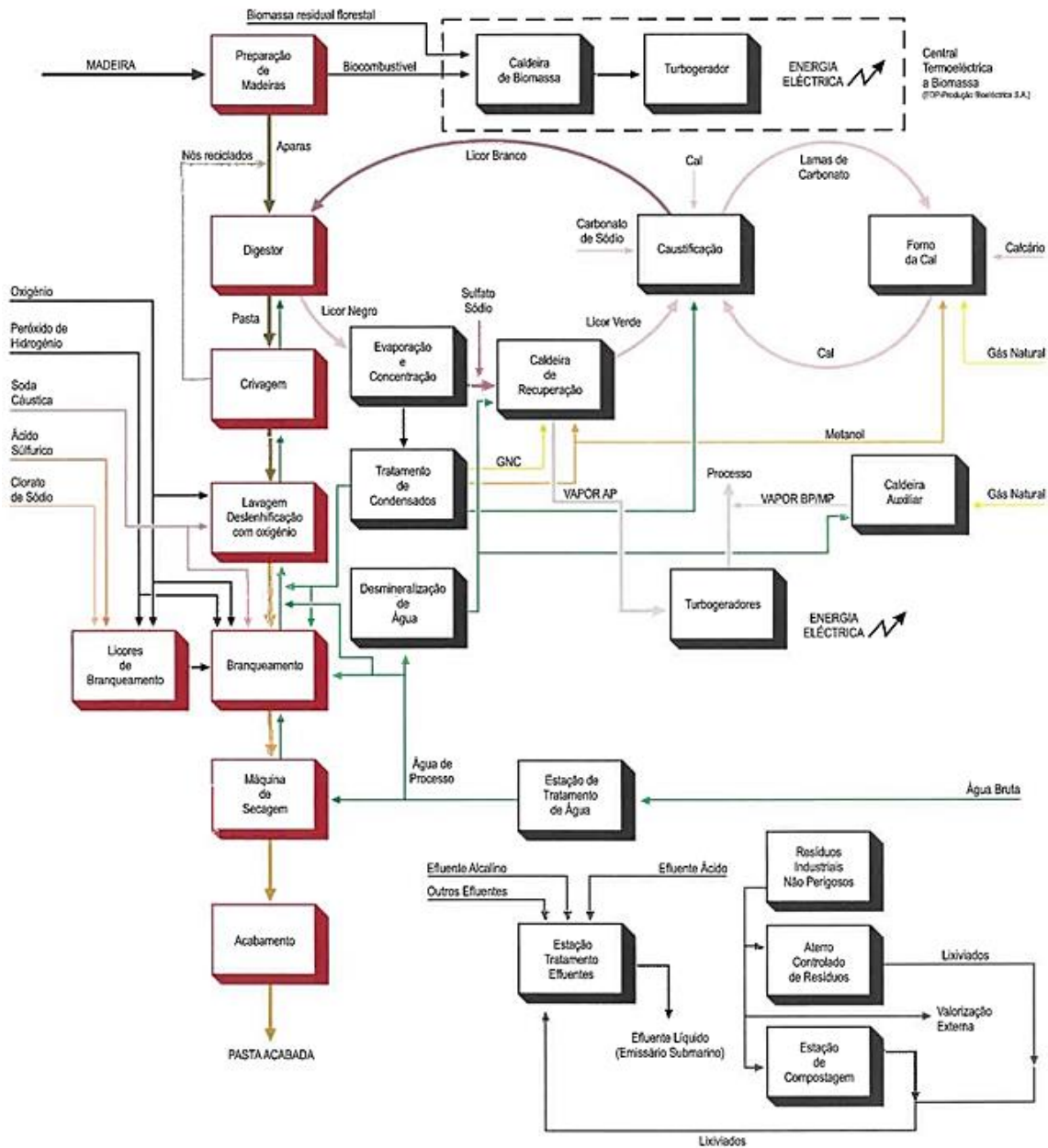


Figura 2 – Diagrama do processo produtivo de pasta de papel Kraft (Celbi S.A, 2019).

De seguida é apresentada uma breve síntese das diferentes etapas do processo produtivo, com especial destaque para a fase de recuperação de químicos que está associada ao processo do digestor, e na origem dos resíduos em análise neste trabalho.

Preparação de madeiras

A madeira, matéria-prima do processo de produção de pasta de papel, é um bio-compósito constituído essencialmente por fibras (celulose, hemicelulose e lenhina). O eucalipto, mais especificamente o *Eucalyptus globulus*, é a árvore utilizada na produção de pasta. Sendo madeira de uma árvore folhosa, esta apresenta uma estrutura menos densa, mais porosa, mas com fibras curtas e robustas que resultam numa pasta com excelentes características (Roberts, 1996).

À receção de madeiras da fábrica chega a matéria-prima na forma de rolaria ou na forma de estilha (aparas), podendo ser de origem nacional ou extra-ibérica. Quando não estão na forma de aparas, os toros de madeira que ainda chegam com casca são descascados e em seguida destroçados e armazenados num silo. O destroçamento da rolaria em aparas permite que, na etapa seguinte, a impregnação com o licor branco para cozimento ocorra de forma eficaz.

As aparas são crivadas, dividindo-as em frações, de forma a seleccionar as que possuem o tamanho ideal para um processo de cozimento rentável, facilitando a penetração e difusão dos químicos. As aparas não seleccionadas na crivagem que possuem um tamanho maior são novamente destroçadas. Desta fase inicial do processo resultam dois tipos de resíduos: a casca e o serrim. A casca é reintroduzida no processo sendo triturada e valorizada energeticamente na caldeira de biomassa.

Cozimento da madeira

Através de transportadores, as aparas são guiadas para a tremonha onde começam a preparação para o processo de cozimento. Seguem, de seguida, para um pré-aquecedor que remove o ar e os compostos voláteis no interior das mesmas. Posto isto as aparas são alimentadas a um impregnador vertical e expostas ao licor branco, que vai originar a dissolução da lenhina. Este licor é composto maioritariamente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na₂S) e tem como função possibilitar a separação das fibras da madeira, dissolvendo a lenhina. As aparas impregnadas em licor são enviadas para o topo de um reator químico (digestor) e, em condições de pressão e temperatura controladas, inicia-se o processo de cozimento. No digestor as aparas movem-se em

sentido descendente, por ação da gravidade, sendo sujeitas a uma corrente também descendente de licor branco. Pela base do digestor sai a pasta crua, tendo sido sujeita a uma primeira lavagem, e é encaminhada para dois difusores de pressão onde se segue outra fase de lavagem. A pasta segue de seguida para a fase de lavagem, crivagem e deslenhificação com oxigénio. Do cozimento da madeira resulta o licor negro fraco, junção do licor branco com a matéria orgânica dissolvida e com os reagentes químicos residuais. Este licor é encaminhado para a evaporação para o processo de recuperação de químicos.

Lavagem, crivagem e deslenhificação com oxigénio

Numa primeira fase, a pasta crua saída do digestor contém elementos que não devem avançar no processo, como incozidos, nós ou areias. Assim, é feita uma crivagem (Figura 3) para remover estas partículas de modo a que só as fibras prossigam. Desta fase resulta outro resíduo processual designado por resíduos da crivagem. Este resíduo é valorizado dentro do processo, contribuindo positivamente para a produção de pasta.

Após a crivagem, a pasta é lavada em quatro prensas e sujeita a uma deslenhificação em reatores de oxigénio, que permitem oxidar parte da lenhina residual ainda presente na pasta e reduzir a sua carga orgânica.

No final deste processo a pasta encontra-se na fase pré-branqueada, ainda que com uma cor levemente acastanhada devido a alguma lenhina ainda presente.

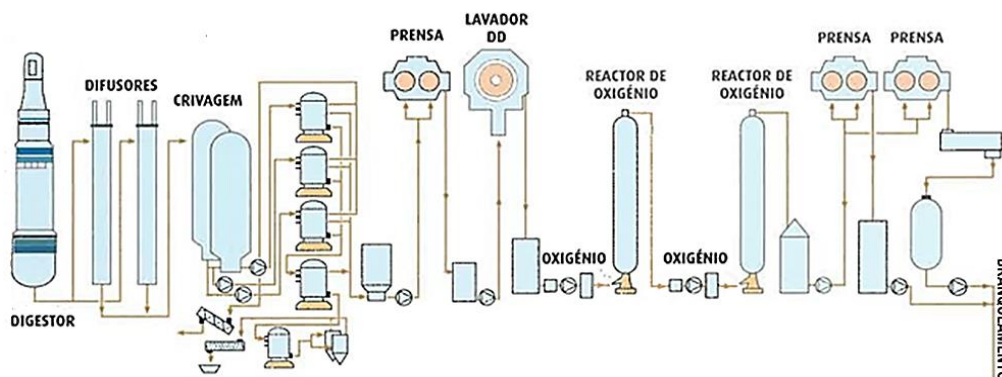


Figura 3 – Lavagem, crivagem e deslenhificação com oxigénio (adaptado de Celbi S.A, 2018).

Branqueamento

A pasta pré-branqueada segue para o branqueamento. Esta etapa ocorre em quatro fases distintas, intercaladas com lavagens em prensas. O primeiro estágio com a designação D ocorre em meio ácido com adição de dióxido de cloro. O segundo estágio, o PO, ocorre em meio alcalino com a adição de peróxido de hidrogénio e oxigénio. No terceiro estágio, em meio ácido, é feita a adição de dióxido de cloro em torres de reação. Por último, o quarto estágio, que ocorre em meio alcalino com adição de peróxido de hidrogénio (Figura 4).

A intercalação das fases em meio ácido com fases em meio alcalino tem o propósito de eliminar a lenhina e os extratáveis existentes.

O efluente resultante das lavagens entra no processo de recuperação de químicos.

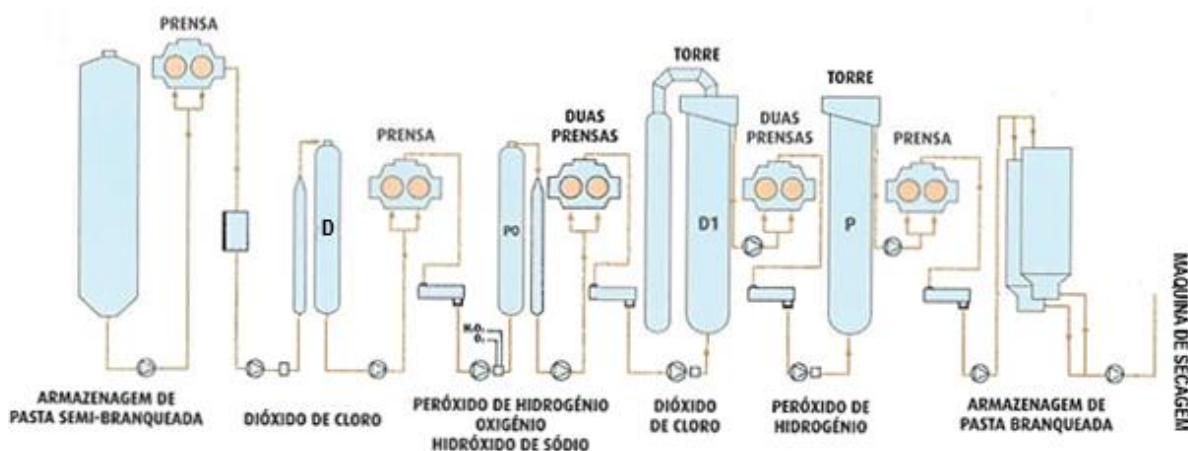


Figura 4 – Etapa do branqueamento (adaptado de Celbi S.A, 2018).

Depuração, formação e secagem da folha

Para garantir a qualidade e limpeza do produto final, a pasta vinda do branqueamento é encaminhada para a depuração por ação de crivos e depuradores centrífugos que removem partículas de sujidade. Segue depois para a zona de formação de uma folha de pasta contínua na máquina de secagem. Durante este processo a pasta passa por rolos que prensam a folha removendo a água, sendo depois encaminhada para o secador várias vezes fluando entre caixas. O sistema de circulação de ar interno, para além de secar a folha, sustenta-a ao longo desta etapa. A pasta sai do secador com uma secura de cerca de 90% e entra na cortadeira, que corta a folha contínua em folhas de 85 x 70 cm e as empilha em fardos com cerca de 250 kg. Na linha de acabamento, os fardos são pesados, embrulhados, carimbados e unificados em conjuntos de oito fardos. Seguem

para o armazém onde, após atribuição de qualidade por parte do controlo analítico, seguem para expedição.

Recuperação de químicos

A produção de pasta de papel traduz-se num processo que requer elevado investimento financeiro e disponibilidade de produtos químicos. Como tal, é de extrema importância que o processo se torne num ciclo fechado, tornando-o mais sustentável, de modo a minimizar desperdícios e a geração de resíduos indesejados (Figura 5). Para evitar estes desperdícios, os produtos químicos utilizados como matéria-prima, que já sofreram alterações, são recuperados. À produção de pasta está associada a produção de energia pois o cozimento das aparas de madeira com o licor branco origina o licor negro que tem elevado potencial de combustível pela matéria orgânica, nomeadamente lenhina, que possui. Por questões económicas e ambientais existe esta etapa no processo.

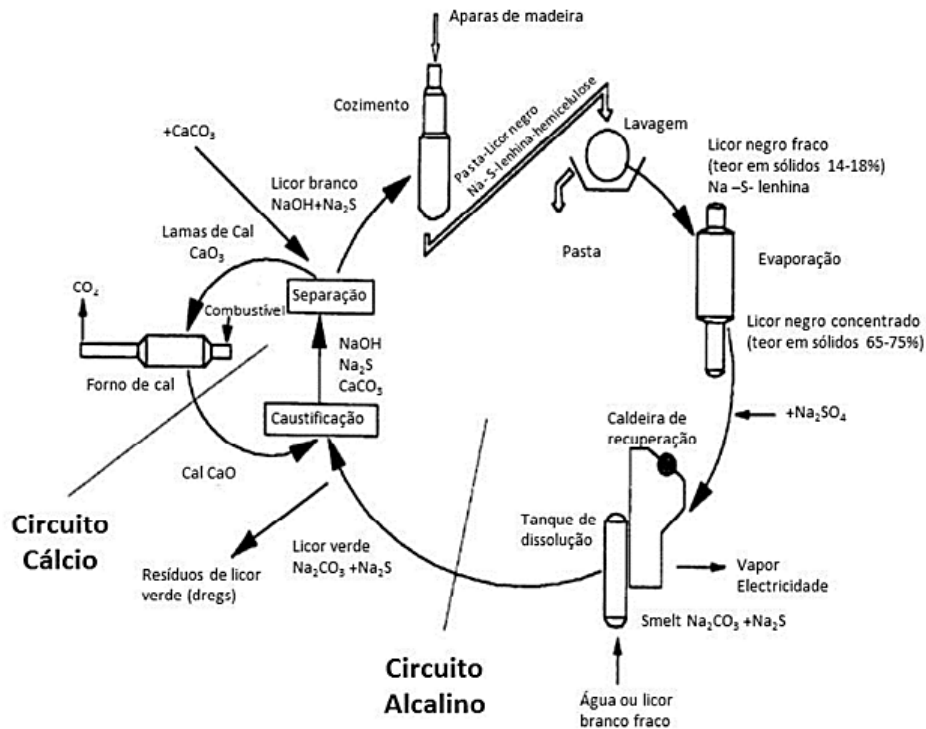


Figura 5 – Ciclos de recuperação de químicos no processo Kraft (adaptado de BREF, 2001).

O processo de recuperação de químicos inicia-se com a fase de evaporação em que o licor negro fraco, proveniente da lavagem da pasta crua após cozimento, é concentrado num conjunto de evaporadores de múltiplo efeito onde se enriquece o seu teor em sólidos, passando a designar-se por licor negro forte. Ao evaporador, para além do licor negro fraco, é alimentado vapor para aquecer o licor. Este vapor resulta num condensado que, consoante a sua contaminação, será utilizado numa determinada fase do processo.

O licor negro forte encontra-se então em condições para ser utilizado com combustível pela sua composição rica em lenhina (matéria orgânica) e em compostos inorgânicos residuais do licor branco. A este licor adiciona-se sulfato de sódio, para compensar perdas existentes durante o processo, e é posteriormente pulverizado na caldeira de recuperação (Figura 6). A pulverização do licor negro forte na caldeira origina várias reações. As gotículas, ao entrarem na caldeira, sofrem uma última evaporação da água ainda existente e, por ação das altas temperaturas, a matéria orgânica é decomposta num processo com ausência de oxigénio. Deste rápido processo resulta apenas a componente inorgânica do licor, designado agora por *smelt*, que é composto essencialmente por carbonato de sódio e sulfureto de sódio e algumas impurezas como carbono não queimado, sais de ferro, sílica, cálcio, alumínio e sulfeto de ferro. A combustão da parte orgânica do licor gera calor e, conseqüentemente, vapor sobreaquecido que é encaminhado para a turbina para produzir energia elétrica e vapor para o processo.

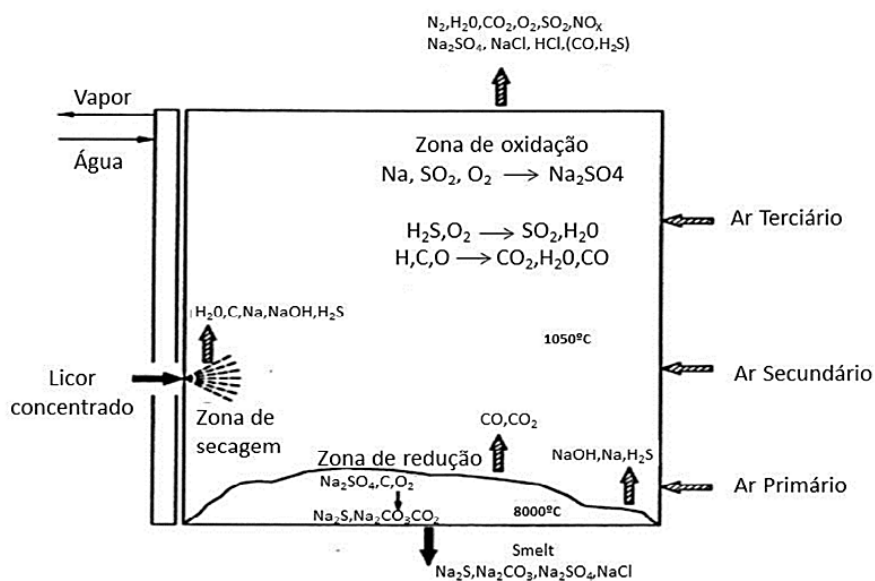


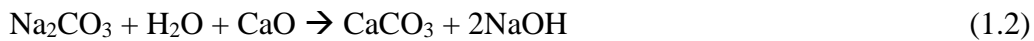
Figura 6 – Reações químicas ocorridas na caldeira de recuperação (adaptado de BREF, 2001).

O *smelt* entra num tanque de dissolução onde é adicionado licor branco fraco (proveniente da etapa de caustificação) originando o licor verde. Este licor é essencialmente constituído por carbonato, sulfureto e hidróxido de sódio.

Caustificação

É através do processo de caustificação (Figura 7) que se consegue recuperar o principal componente envolvido no cozimento da madeira – o hidróxido de sódio. Este, resultante da queima na caldeira de recuperação no estado inativo, é convertido na forma ativa através de reações químicas, identificadas de seguida como reação 1 e 2, e equipamentos de separação sólido-líquido (Poykio, *et al*, 2006).

Reação 1 - Caustificação:



A Figura 7 ilustra o processo de caustificação.

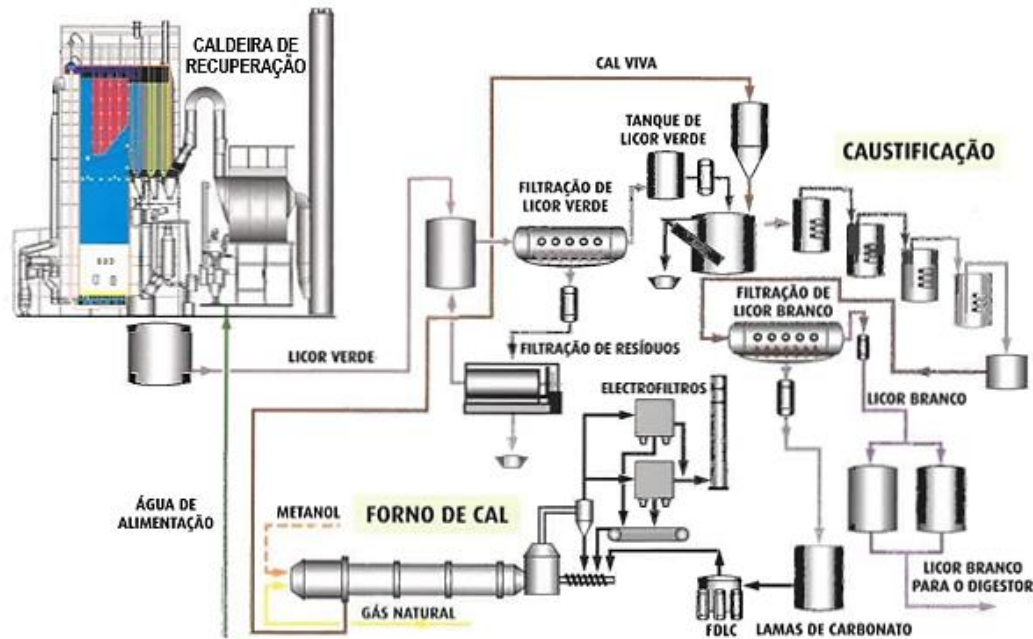


Figura 7 – Etapa de caustificação (adaptado de Celbi S.A, 2019).

O processo de caustificação tem como objetivo atingir o maior grau de caustificação possível, convertendo o licor verde (rico em carbonato de sódio, Na₂CO₃) em licor branco (NaOH) com a menor quantidade de cal possível. É necessário que as condições sejam ideais à formação de partículas com a granulometria certa para serem sedimentadas e filtradas. O licor branco obtido deve ter as condições de alcalinidade, sulfididade e grau de caustificação ideais para o cozimento eficaz da madeira.

Associados ao processo de produção da pasta, existem elementos não processuais que se originam e que devem ser eliminados do processo para evitar distúrbios no processo de lavagem, branqueamento, bem como na limpeza da pasta acabada. A caustificação funciona como um filtro que remove os elementos não processuais (potássio, manganês, bário, ferro, cobre, níquel, cromo e zinco) para evitar problemas no processo (Nurmesniemi, H. *et al*, 2007).

Do processo de concepção do licor verde (mistura de sulfureto e carbonato de sódio) originam-se no tanque de dissolução os resíduos do licor verde – *dregs*. Este resíduo impede a correta filtração da lama de cal tendo, por isso, que ser eliminado. É então sedimentado e encaminhado para um lavador onde é separado por filtração.

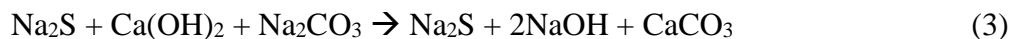
O licor verde clarificado, isento de *dregs*, segue para o apagador onde é adicionada cal viva (CaO), proveniente da conversão do carbonato de cálcio no forno da cal, formando hidróxido de cálcio (cal apagada).

Reação 2 - Apagador:



Desta reação surge o resíduo inerte designado por resíduos do apagador – *grits*. Este resíduo é removido do processo por um arrastador de fundo. A mistura de cal e hidróxido de cálcio é então encaminhada para uma série de caustificadores, com tempo de retenção suficiente para que ocorra a caustificação.

Reação 3:



Desta reação resulta o licor branco (composto por hidróxido de sódio e sulfureto de sódio) juntamente com o carbonato de cálcio. Esta mistura é filtrada, separando o resíduo de lamas de cal (carbonato de cálcio) do licor branco, que será novamente reintroduzido do processo na etapa de cozimento. O resíduo de lamas de cal é lavado, dando origem ao licor branco fraco utilizado na dissolução do *smelt*. A parte sólida é enviada para o forno da cal onde é queimada a altas temperaturas dando origem à cal viva (CaO).

2.3. Caracterização dos resíduos da recuperação química

A caracterização dos resíduos processuais resultantes da produção de pasta de papel é fundamental para definir estratégias adequadas de gestão, e deve ser orientada no sentido de cumprir a hierarquia de prioridades da gestão integrada de resíduos (Figura 8). Neste âmbito, o foco prioritário passa por garantir os mecanismos que fomentem a prevenção de resíduos, evitando a sua produção. No entanto, não sendo possível prevenir, o objetivo passa por escalar na hierarquia dos resíduos, evitando, sempre que possível, operações de eliminação e reforçando as operações de valorização.

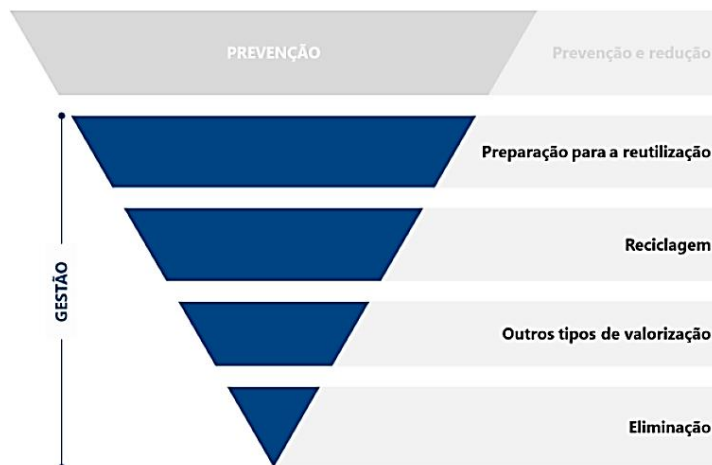


Figura 8 – Prioridades nas opções de gestão de resíduos sólidos (PERNU2030).

Em síntese, os resíduos da indústria de celulose podem dividir-se em quatro grupos. Os resíduos do tratamento de efluentes que dizem respeito às lamas do tratamento primário e secundário, os resíduos do parque de madeiras como a casca e o serrim, os resíduos da crivagem e por fim os

resíduos da caustificação que englobam os *dregs* (resíduos do licor verde), *grits* (resíduos do apagador) e lamas de cal. A Figura 9 mostra a evolução da produção de resíduos na Celbi ao longo dos últimos três anos.

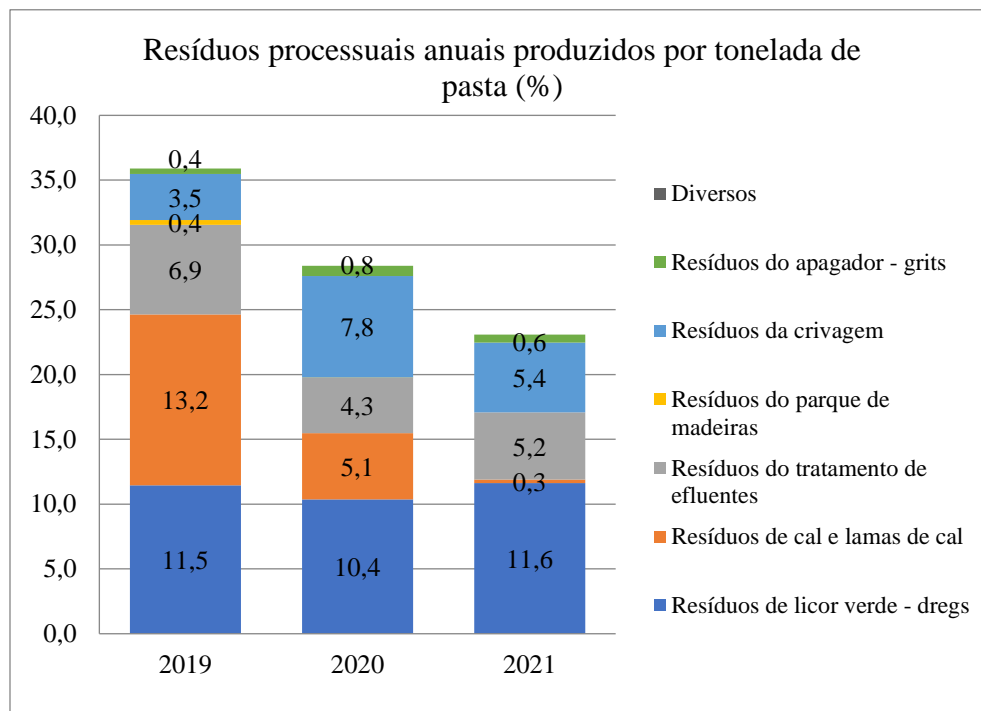


Figura 9 – Resíduos processuais produzidos ao longo dos últimos três anos (Celbi, 2021).

As formas de valorização dos resíduos processuais podem ser variadas, desde a reintrodução no processo produtivo ou a utilização como matéria-prima noutras indústrias. Para além de ser necessário estudar a viabilidade das várias aplicações dos resíduos, é necessário que estas cumpram os requisitos legais.

De acordo com o Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro, alterado pelo Decreto-Lei n.º 92/2020, de 23 de outubro, o regime geral da gestão de resíduos considera prioritária a prevenção da geração de resíduos e, quando produzidos, devem ser reutilizados, reciclados e valorizados. A Lista Europeia de Resíduos (LER) da Portaria n.º 209/2004, de 3 de março (alterada pela Decisão 2014/955/EU) classifica os resíduos objeto de estudo do presente trabalho, os resíduos resultantes do processo da caustificação, mais concretamente da clarificação do licor verde (*dregs*) e do apagador (*grits*) como resíduos não perigosos, com o código LER 030302. O Decreto-Lei n.º 102-

D/2020, de 10 de dezembro estabelece os valores limite para a deposição em aterro para resíduos não perigosos.

A Figura 10 ilustra dois resíduos processuais resultantes do processo da caustificação, *dregs* e *grits*.

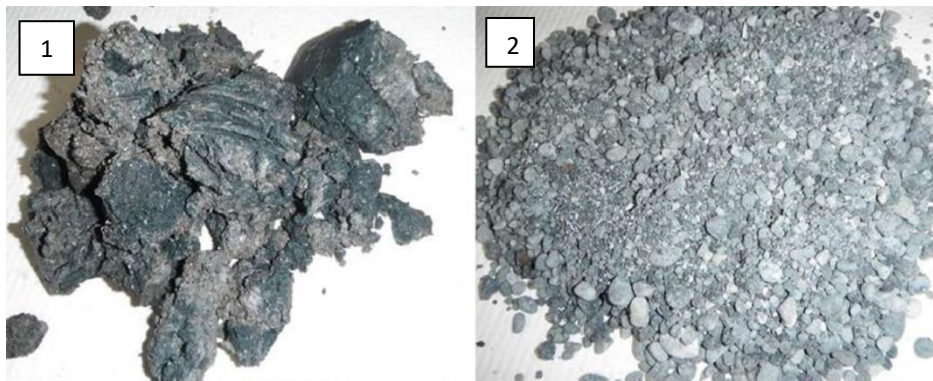


Figura 10 – Amostras de resíduos da caustificação – *dregs* (1) e *grits* (2).

Resíduos do licor verde – dregs

Os *dregs* são resíduos industriais inorgânicos e não perigosos produzidos na clarificação do licor verde e são removidos do processo por terem na sua constituição elementos não processuais como alumínio (Al), bário (Ba), crômio (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), níquel (Ni) e zinco (Zn) que prejudicam etapas como o cozimento, o branqueamento e a recuperação de químicos. Os *dregs* são constituídos principalmente por carbonatos, hidróxidos e sulfetos de sódio e cálcio, apresentando uma secura entre 40 e 55% e um peso específico entre 1100 e 1300 kg/m³.

Resíduos do apagador – grits

A reação que ocorre no apagador origina os *grits*, um material inerte e não perigoso, que deve ser removido para que o licor branco prossiga o mais clarificado possível. Deste modo, os *grits* apresentam uma forte componente de cálcio nomeadamente calcite (CaCO₃), portlandite (Ca(OH)₂), pirsonite (CaNa₂(CO₃)₂.H₂O), brucite (Mg(OH)₂) e larnite (Ca₂SiO₄) (Martins, *et al*, 2007). Os principais elementos da sua composição, além do cálcio (Ca), são sódio (Na) e enxofre (S), apresentando também fósforo (P), cloreto (Cl), magnésio (Mg), potássio (K), alumínio (Al), ferro (Fe) e silício (Si). Com uma secura entre os 85 e 95%, apresentam um peso específico entre 1300 e 1500 kg/m³.

A Tabela 1 apresenta a caracterização do lixiviado produzido a partir dos *dregs* e dos *grits* da Celbi, em comparação com os valores-limite impostos pela legislação para a deposição dos mesmos em aterro para resíduos não perigosos.

Tabela 1 – Caracterização dos *dregs* e *grits* e valores-limite legais de aterros para resíduos não perigosos.

Parâmetro	Resíduos do Licor Verde (<i>Dregs</i>)	Resíduos do Apagador (<i>Grits</i>)	Valores-Limite segundo DL n° 102-D/2020
			Aterro para resíduos não perigosos
pH (a 12,2C)	11,2	12,3	-
Cloreto, mg/kg	250	156	50000
Sulfato, mg/kg	3300	460	20000
Fluoreto, mg/kg		< LQ	250
Arsénio, mg/kg		0,031	5
Chumbo, mg/kg	< LQ	< LQ	10
Cádmio, mg/kg			2
Bário, mg/kg			100
Crômio, mg/kg	0,08	0,06	20
Cobre, mg/kg			50
Merúrio, mg/kg			0,5
Molibdénio, mg/kg	< LQ		10
Níquel, mg/kg		< LQ	10
Antimónio, mg/kg			0,7
Selénio, mg/kg	0,028		0,5
Zinco, mg/kg	< LQ		50
COD, mg/kg	2520	430	800 (b)
COT, mg/kg	36000		50000
Óleo mineral (C10-C40), mg/kg			
Benzeno, mg/kg			
Tolueno, mg/kg			
Etilbenzeno, mg/kg			999
m-/p-Xileno, mg/kg			
o-Xileno, mg/kg			
(HAP) Naftaleno, mg/kg			
(HAP) Acenafileno, mg/kg			
(HAP) Acenafteno, mg/kg			
(HAP) Fluoreno, mg/kg			
(HAP) Fenantreno, mg/kg			
(HAP) Antraceno, mg/kg			
(HAP) Fluoranteno, mg/kg			
(HAP) Pireno, mg/kg			
(HAP) Benzo-(a)-antraceno, mg/kg	< LQ	< LQ	100
(HAP) Criseno, mg/kg			
(HAP) Benzo(b)fluoranteno, mg/kg			
(HAP) Benzo(k)fluoranteno, mg/kg			
(HAP) Benzo(a)pireno, mg/kg			
(HAP) Indeno(1,2,3-cd)pireno, mg/kg			
(HAP) Dibenzo-(a,h)-antraceno, mg/kg			
(HAP) Benzo(g,h,i)perileno, mg/kg			
PCB 28, mg/kg			
PCB 52, mg/kg			
PCB 101, mg/kg			
PCB 138, mg/kg			50
PCB 153, mg/kg			
PCB 180, mg/kg			
PCB 118, mg/kg			

Perante a urgente necessidade de valorizar estes resíduos e de lhes atribuir um fim sustentável, diversos têm sido os estudos realizados por vários grupos de trabalho.

São várias as aplicações de valorização de *dregs* e *grits* sugeridas pela literatura (Modolo, *et al*, 2014). Contudo, é possível verificar um potencial acrescido em dois usos específicos. O primeiro diz respeito à aplicação dos resíduos alcalinos na correção da acidez do solo e fornecimento de nutrientes. A segunda via, sendo esta uma temática mais abrangente, sugere a incorporação dos resíduos na indústria da construção civil. Sendo esta uma indústria capaz de escoar grande quantidade de resíduos, é possível incorporá-los, por exemplo, na indústria cimenteira, na produção de cerâmica, bem como na pavimentação rodoviária, que será a aplicação estudada no presente trabalho.

De seguida serão sumariamente explicados estes possíveis métodos de valorização.

3. POTENCIAIS FORMAS DE VALORIZAÇÃO DOS DREGS E GRITS

3.1. Correção da acidez do solo e fornecimento de nutrientes

A atividade agrícola e florestal requer condições ótimas de fertilização do solo de modo a beneficiar as suas culturas com a disponibilidade necessária de nutrientes, quer macro (cálcio, magnésio, enxofre, azoto, fósforo e potássio) quer micro (boro, cobre, ferro, cloro, manganês, níquel, zinco). Estes elementos são essenciais à subsistência das plantas para uma eficaz captação de carbono, oxigénio e hidrogénio (Sfredo, G.J., 2008). A disponibilização destes nutrientes está intimamente relacionada com o pH do solo, sendo que em Portugal Continental o solo é maioritariamente ácido. Deste modo, a aplicação dos resíduos alcalinos da indústria papelreira mostra-se promissora, permitindo atingir uma faixa de pH em que os nutrientes estejam disponíveis para o crescimento adequado das plantas. Pela análise da Figura 11, o pH ótimo para uma maior disponibilidade de nutrientes no solo situa-se entre 6,0 e 7,0.

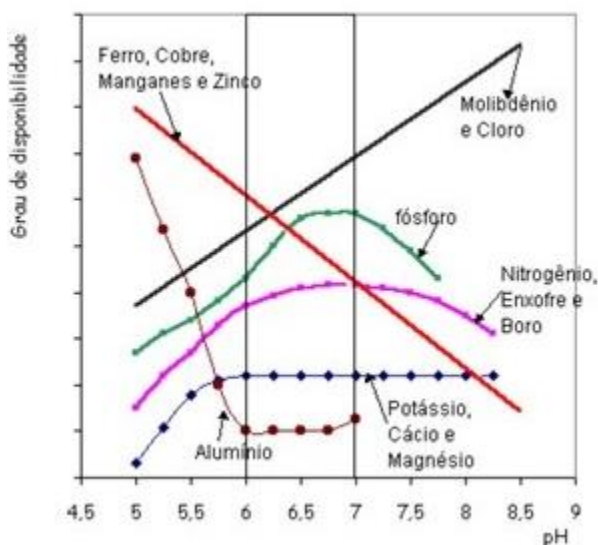


Figura 11 – Relação do pH com a disponibilidade de nutrientes no solo (Malavolta, 1979).

É a ausência de elementos básicos como o cálcio, magnésio, sódio e potássio, que confere caráter ácido ao solo. A remoção destes nutrientes pode ser causada tanto pela ação da chuva e escorrência de águas, como pela aplicação de produtos comerciais ou mesmo pela colheita das plantações. Em solos ácidos são mais elevadas as concentrações de alumínio e a disponibilidade do ferro e manganês o que pode ser tóxico para as culturas. A pH inferior a 5,5 existem baixas concentrações

de bases trocáveis (Ca, Mg e K), o fósforo é fixado pelo ferro e alumínio formando complexos que não são aproveitados pelas plantas e predomina uma baixa capacidade de troca catiónica (CTC). Quanto mais próximo de 6,0 for o pH, maior será a disponibilidade de nutrientes e melhor será o aproveitamento de azoto e fósforo pelas plantas (Prochnow, L.I., 2008).

Para corrigir a acidez do solo, o produto mais utilizado é o calcário pela sua grande disponibilidade na natureza e pelos seus custos de obtenção. No entanto, tem-se verificado uma procura a alternativas a este produto devido à sua baixa mobilidade, não sendo tão eficaz a profundidades mais elevadas no solo.

Para avaliar a viabilidade da substituição do calcário convencional pelos resíduos do licor verde (*dregs*), foram realizados estudos para a caracterização do mesmo (Almeida, *et al*, 2007). Os *dregs* revelaram-se maioritariamente constituídos por cálcio, magnésio, sódio, potássio, ferro e manganês, possuindo uma concentração baixa de zinco, cobre, chumbo e cádmio. O teor de cálcio no resíduo foi aproximadamente 35 vezes maior que o teor de magnésio, sendo que esta diferença é bastante mais elevada que a verificada nos calcários dolomíticos. É um facto a ter em consideração na administração do resíduo na medida em que pode gerar um défice de magnésio nas plantas, em solos que sejam pobres desse elemento. Isto acontece pela competição do cálcio e do magnésio pelos mesmos locais de absorção na planta. A concentração de sódio e potássio determinada foi relativamente mais baixa em comparação a trabalhos anteriores (Albuquerque, *et al*, 2002), porém valores que equivalem aos de fertilizantes utilizados habitualmente. O mesmo se verificou para os teores em cobre, zinco, manganês e ferro, que apesar de baixos, conferem aos *dregs* um carácter fertilizante. Quanto à análise de metais pesados, os teores de cádmio e de chumbo mantiveram-se abaixo dos limites máximos de aplicação para solos agrícolas. Dada a composição química inorgânica dos *dregs*, concluiu-se que este resíduo tem potencial para ser utilizado na correção do pH de solos agrícolas, bem como atuar como fonte de nutrientes, como o cálcio, para as culturas (Almeida, *et al*, 2007).

Para testar a substituição do calcário convencional pelos *dregs* e perceber o impacto dos mesmos nas características físicas e químicas do solo bem como nas plantas, um estudo abordou a aplicação do resíduo em solos de cultivo de pinheiro, destinado à produção de pasta de papel, comparativamente com a aplicação de calcário dolomítico (Pértile, *et al*, 2012). A aplicação superficial dos *dregs* foi favorável permitindo um aumento do pH do solo e o aumento da saturação de bases, reduzindo o grau de floculação, mas sem afetar a estabilidade do solo. O resíduo

aumentou a disponibilidade de sódio e do rácio cálcio/magnésio no solo principalmente nas camadas mais superficiais. Não foram detetadas alterações no diâmetro das árvores, o que sugere um destino viável para a valorização sustentável deste resíduo, possibilitando inclusive tornar-se uma matéria-prima noutra etapa, mas dentro da mesma indústria.

Outro estudo foi realizado para testar a aplicação dos *dregs* face ao calcário dolomítico, no Brasil, em solos dos planaltos subtropicais que são pobres em nutrientes e com necessidade de correção do pH para a produção eficaz de trigo (Medeiros, *et al*, 2009). Deste estudo comprovou-se que a correção da acidez do solo foi mais eficiente com o uso do resíduo do que com o produto comercial, o que se deve a uma maior quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de cálcio (CaOH) na sua composição. As concentrações de cálcio e magnésio aumentaram, havendo uma absorção preferencial do cálcio e verificou-se um deslocamento do magnésio para camadas do solo mais profundas. Os teores de sódio aumentaram de forma linear ao longo das várias profundidades. No entanto, elevados teores de sódio no solo podem dispersar e diminuir a permeabilidade ao ar e à água, inclusive dificultar o seu manuseamento. A aplicação de *dregs* melhorou os atributos químicos do solo, corrigindo o pH ácido e aumentando a disponibilidade de nutrientes que permitiu o aumento da produtividade do trigo. A Figura 12 (Medeiros, *et al*, 2009) ilustra o aumento da produtividade da cultura de trigo pelo uso de várias dosagens de *dregs* como de calcário dolomítico, podendo concluir-se que produzem efeitos semelhantes.

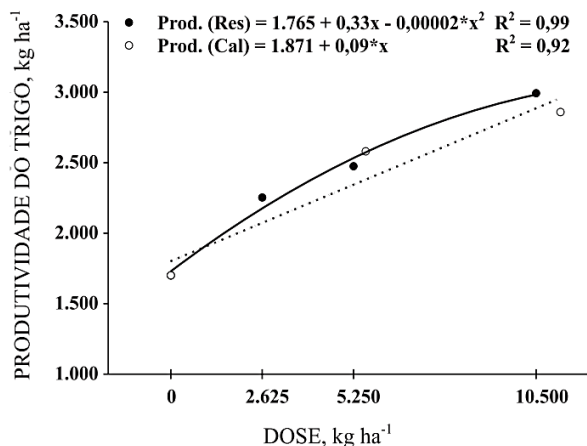


Figura 12 – Produtividade da cultura de trigo em solo com aplicação de doses crescentes de *dregs* e calcário (Medeiros, *et al*, 2009).

Outro estudo realizado através da plantação de milho (Albuquerque, *et al*, 2011) permitiu verificar que a aplicação de *dregs* foi eficiente no aumento do pH, aumentando também a disponibilidade de cálcio, potássio e magnésio e reduzindo o teor de alumínio. Contudo, verificou-se um aumento do teor em sódio no solo e a dispersão da argila. Estas alterações favoreceram o crescimento das raízes e da parte aérea do milho para uma quantidade de resíduo equivalente a uma necessidade de calcário entre 40 e 47%. Quantidades superiores demonstraram ser prejudiciais ao crescimento e desenvolvimento da cultura do milho.

A aplicação dos resíduos do apagador (*grits*) como corretor do pH dos solos é uma temática pouco abordada na literatura pois esta parece não ser viável. Face aos resultados maioritariamente positivos da substituição do calcário pelos *dregs*, foi realizado um estudo que incluía também a administração dos *grits* como fertilizante em solos com culturas de eucalipto, pinheiro, arroz e lentilhas. O crescimento das duas primeiras espécies foi estimulado pela ação dos *dregs*, mas inibido na presença de *grits*. Quanto à germinação do arroz, esta foi inibida pela presença de ambos os resíduos, possivelmente devido ao seu pH altamente alcalino, condutividade elétrica e alto teor em sódio. Na produção de lentilhas, os *grits* inibiram o crescimento da planta, causando morte prematura. Pode concluir-se que a aplicação de *grits* no solo não parece ser promissora nem viável para as plantas. Algum tipo de tratamento adicional ao resíduo poderá beneficiar esta aplicação, tendo que ser alvo de estudos aprofundados.

Na Tabela 2 estão sintetizadas as principais vantagens e desvantagens consideradas pelos vários estudos para a valorização dos *dregs*.

A avaliação da potencial valorização agrícola deve ser sempre acompanhada do cumprimento das exigências legais. Em Portugal o Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro, estabelece o regime de utilização de lamas de depuração em solos agrícolas de forma a evitar efeitos nocivos para o homem e para o meio ambiente, transpondo a Diretiva n.º 86/278/CEE, de 12 de junho. Apesar dos *dregs* e *grits* não serem considerados lamas de depuração, é sempre possível comparar a composição química destes resíduos e estimar o efeito da sua aplicação no solo, prevenindo contaminações indesejadas, nomeadamente aos metais.

Tabela 2 – Síntese sobre a aplicação dos *dregs* no solo.

Aplicação	Vantagens	Desvantagens	Referência
Aplicação de resíduo alcalino da indústria papelreira em solo ácido com pinheiros	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Aumento do pH do solo ✓ Melhoria das propriedades químicas ✓ Estabilidade das propriedades físicas ✓ Aumento das trocas de Ca e Mg ✓ Redução do teor em alumínio ✓ Inalteração diâmetro dos pinheiros 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Aumento do rácio Ca/Mg ✗ Atuação apenas em camadas mais superficiais ✗ Redução do grau de flocculação da argila 	(Périte, <i>et al</i> , 2012)
Calagem superficial com resíduo alcalino da indústria de papel e celulose num solo altamente tamponado	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Aumento do pH do solo ✓ Aumento da produtividade de trigo ✓ Aumento do teor de Ca e K ✓ Aumento da solubilidade de carbonato ✓ Mais eficaz que o calcário comercial, em zonas superficiais ✓ Disponibilidade de nutrientes ✓ Melhoria das propriedades químicas 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Distribuição heterogénea de Mg em camadas profundas ✗ Aumento de pH dependente da profundidade ✗ Elevada concentração de sódio altera características físicas do solo como aumento grau de flocculação ✗ Destabilização dos agregados ✗ Aumento do rácio Ca/Mg 	(Medeiros, <i>et al</i> , 2009)
Aplicação de resíduo alcalino na superfície de cambissolos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Aumento do pH no solo ✓ Aumento da disponibilidade de nutrientes (Ca, K e Mg) ✓ Aumento da produtividade do milho ✓ Redução do teor em alumínio ✓ Adição de catiões básicos 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Menor troca de sódio a maior profundidade ✗ Redução do grau de flocculação da argila ✗ Diminuição da permeabilidade à água ✗ Aumento do rácio Ca/Mg ✗ Inibição da absorção de Mg e K 	(Albuquerque, <i>et al</i> , 2011)

3.2. Indústria da construção civil

A área da construção civil é um setor com atividade bastante intensa, que requer a utilização de inúmeras quantidades de diversos materiais. A incorporação dos resíduos da indústria papelreira na produção de materiais de construção pode apresentar-se bastante promissora na medida em que

este setor poderá permitir escoar grande quantidade dos resíduos gerados, sempre que a incorporação dos mesmos se mostre favorável ou não prejudicial ao uso posterior dos materiais (Kinnarinen, *et al*, 2016). De acordo com Modolo, *et al*, 2014, têm sido vários os estudos de investigação que abordam a incorporação dos resíduos das fábricas de celulose na produção de cimento, tijolos, argamassas ou misturas betuminosas.

De seguida, serão analisados alguns estudos que abordam esta possível via de valorização dos resíduos processuais *dregs* e *grits*.

Produção de clínquer

O clínquer é um material granular de 3 a 25mm de diâmetro que resulta da calcinação de uma mistura de calcário (maioritariamente CaCO_3) e argila (constituída por SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3). Este é o principal constituinte do cimento sendo utilizado como aglomerante. No processo de fabrico, que implica um elevado consumo energético e disponibilidade de matéria-prima, o clínquer sai do forno a cerca de 80°C , seguindo-se uma fase de moagem onde é adicionado ao gesso. No forno, a diferentes temperaturas, ocorrem diferentes reações que resultam em constituintes distintos, com diferentes composições químicas (Figura 13).

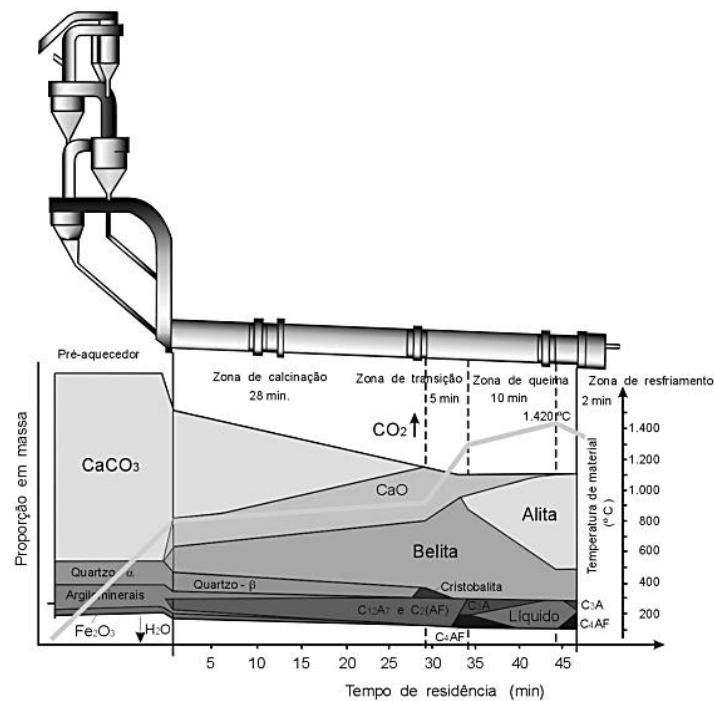


Figura 13 – Desenvolvimento dos compostos do clínquer nas cinco zonas principais de um forno (Wolter, 1985).

Dadas as características dos *dregs* e dos *grits* e a composição do clínquer convencional, foi realizado um estudo que testou a incorporação de certas percentagens dos resíduos na produção do clínquer (Castro, *et al*, 2009). O estudo permitiu mostrar que a incorporação dos resíduos não produziu alterações significativas na composição química convencional do clínquer que é maioritariamente composto por carbonato de cálcio (CaCO_3), óxido de cálcio (CaO), dióxido de silício (SiO_2) e, em concentrações mais baixas, óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de potássio (K_2O), óxido de magnésio (MgO) e óxido sulfúrico (SO_3). A nível físico, granulometria dos *dregs* e *grits* mostrou-se favorável à incorporação, não necessitando de um prévio tratamento. Foram realizados testes para avaliar o impacto ambiental desta aplicação dos resíduos, contemplando o estudo das emissões gasosas na produção deste clínquer alternativo, bem como dos lixiviados gerados pressupondo a necessidade de no futuro esta mistura ser um resíduo depositado num aterro. Deste modo, concluiu-se que os parâmetros respeitavam a legislação em vigor, apenas se notou um aumento dos valores de compostos orgânicos halogenados absorvíveis (AOX), carbono orgânico total (COT) e cloretos no lixiviado do clínquer com incorporação de *dregs*. Esta metodologia parece ser uma viável forma de reutilizar os resíduos, ainda que incorporando em pequenas percentagens, principalmente no caso dos *dregs*, para evitar que as emissões de dióxido de enxofre para a atmosfera ultrapassem os limites presentes na legislação.

Produtos cerâmicos

O elevado teor em carbonato de cálcio dos *dregs* e *grits* torna-os uma potencial matéria-prima para a produção de produtos cerâmicos. Foi realizada uma caracterização química e mineralógica dos *dregs* e *grits*, bem como uma caracterização física e morfológica, assim como as suas propriedades térmicas (Santos *et al*, 2019). A análise química revelou um elevado teor em carbonato de cálcio, especialmente na forma de calcite nos *grits*. Os *dregs* apresentaram também teor em carbonato de sódio e magnésio. Estes foram também os que apresentaram maior percentagem de contaminantes orgânicos, provavelmente originários da celulose e da lenhina (componente da madeira que lhe confere rigidez e estrutura). A análise térmica indicou uma decomposição da calcite a 720°C nos *dregs* e a 760°C nos *grits*. O comportamento dos resíduos mostrou-se muito semelhante ao do carbonato de cálcio, especialmente os *grits*, considerando a sua composição, morfologia e comportamento térmico. Contudo, foram os *grits* que revelaram um maior potencial por possuírem

um teor mais elevado de carbonato de cálcio e um menor grau de impurezas, comparativamente aos *dregs*.

Outro estudo se dedicou à análise das propriedades mecânicas e físicas dos resíduos da indústria de celulose (*dregs*, *grits* e lamas de cal), dos resíduos de betão e dos resíduos da produção de cal (Mymrin, *et al*, 2020). Os resíduos da indústria papelreira mostraram-se muito promissores na produção de tijolos, blocos e na pavimentação rodoviária. As forças de compressão axial dos provetes desenvolvidos com os resíduos apresentaram aumentos com a passagem do tempo, assim como elevados valores de resistência à água e baixa expansão linear. Estes resultados foram obtidos devido ao carácter alcalino dos resíduos que promoveu reações que aumentaram a resistência e o desempenho dos materiais. Este estudo comprovou o potencial de utilização dos *dregs* e *grits* na produção de materiais cerâmicos como tijolos, argamassas, misturas betuminosas, o que poderá ser uma mais-valia no rácio custo-benefício de ambas as indústrias e na diminuição significativa dos impactos ambientais associados à gestão destes resíduos.

Produção de argamassas

A incorporação dos resíduos do processo de caustificação da indústria papelreira na produção de argamassas também tem sido alvo de estudo (Novais, *et al*, 2019). O geopolímero estudado é uma argamassa modificada em que se substitui uma parte dos ligantes tradicionais por polímeros. Esta substituição permite aprimorar características como a adesão do próprio material, a resistência à deformação ou à tração e a resistência a produtos químicos. As argamassas são utilizadas na construção civil tanto para assentar tijolos e blocos, como para impermeabilizar e regularizar superfícies. O trabalho de investigação procurou conhecer o comportamento de argamassas (geopolímeros) amigas do ambiente, que incorporavam *dregs* (Novais, *et al*, 2019). Foi avaliada a força de compressão por um período de 270 dias, bem como a lixiviação da argamassa para detetar possíveis emissões de metais pesados que contaminam o meio ambiente. Os *dregs* utilizados no estudo foram utilizados sem tratamento prévio, apenas foram secos, moídos e peneirados a fim de obter a granulometria mais adequada.

A incorporação de *dregs* como ligante na produção de argamassa aumentou a resistência à compressão da mesma e diminuiu os níveis de absorção de água. A mistura apresentou excelente comportamento a longo prazo, sendo que a força de compressão aumentou ao longo dos 270 dias e as amostras não apresentaram eflorescência. A amostra de argamassa com maior percentagem

de *dregs* incorporada apresentou um aumento de 35% na resistência à compressão comparativamente à amostra de referência. As análises aos lixiviados foram igualmente favoráveis na medida em que os elementos perigosos como o chumbo (Pb), níquel (Ni) e cobalto (Co) ficaram retidos dentro do geopolímero e os teores de Cr e Cu presentes no lixiviado não excederam os valores-limite para a contaminação do solo. Estes resultados mostram a viabilidade deste método de reciclagem e valorização do resíduo, permitindo utilizar uma quantidade de *dregs* de cerca de 194 kg por cada tonelada de geopolímero de argamassa produzido.

3.3 Misturas betuminosas para pavimentação rodoviária

A possível valorização dos *dregs* e *grits* através da incorporação em misturas betuminosas tem vindo a ser alvo de estudo ao longo dos últimos tempos, estando, porém ainda pouco desenvolvida. Modolo, em 2010, procurou analisar a viabilidade desta aplicação realizando primeiramente uma caracterização química e física dos resíduos bem como testes preliminares para perceber o cumprimento de requisitos básicos existentes para misturas betuminosas. Posteriormente, foram preparadas misturas betuminosas em que se substituiu uma parte dos agregados pelos resíduos, em quantidades diferentes, e foram analisadas as propriedades mecânicas das mesmas, comparando a uma mistura de referência, como mostra a Figura 14 (Modolo *et al*, 2010). Quanto à caracterização química, os *dregs* são resíduos essencialmente compostos por carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de cálcio (CaCO_3), sulfureto de sódio (Na_2S) e uma pequena fração de componentes orgânicos. Os *grits* são maioritariamente formados por carbonato de cálcio (CaCO_3) e óxido de cálcio (CaO). Neste estudo o objetivo foi incorporar os resíduos nas camadas superiores de um pavimento, pois são as duas camadas superiores dos pavimentos de pequena espessura que são geralmente constituídas por agregados e betume. As misturas formadas e os testes realizados foram desenvolvidos de acordo com as especificações da Autoridade Rodoviária Portuguesa para camadas betuminosas densas, sendo que os provetes moldados e os ensaios respeitaram as normas da série EN 12697 do Comité Europeu de Normalização.

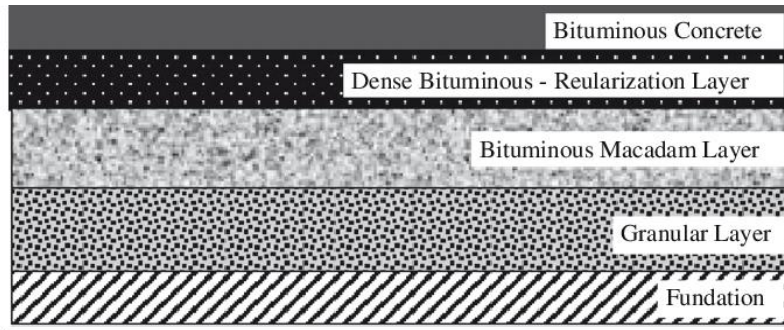


Figura 14 – Camadas de um pavimento rodoviário (Modolo *et al*, 2010).

Esta série de normas é aplicada a todas as camadas betuminosas densas cuja dimensão dos agregados não exceda os 25 mm. Para o fabrico dos provetes, os agregados e o betume foram aquecidos a uma temperatura de cerca de 160°C, sendo depois os constituintes misturados e compactados através de um compactador automático de Marshall com 75 impactos de cada lado do provete. Foi depois determinada a baridade máxima teórica e a baridade aparente, bem como os vazios da mistura de agregados (VMA). Também foram mergulhados os provetes em água a 60°C durante 40 minutos antes de serem submetidos ao ensaio de compressão de Marshall para medir a estabilidade (carga máxima que leva à rotura do provete) e a deformação de Marshall (máxima deformação à qual ocorre uma rotura). Estas propriedades são utilizadas para verificar o potencial de aplicação nos pavimentos.

Para incorporar nas várias misturas foram utilizados *grits*, *dregs* convencionais e *dregs* que não continham resíduos de lamas de cal, retirados de outro ponto processual. Numa primeira fase, para além da caracterização dos resíduos, foram produzidas amostras com a incorporação dos mesmos, entre 5 a 10% em relação à massa total de mistura, e realizados ensaios de compressão de Marshall para ajustar a dosagem ideal de betume em cada mistura betuminosa. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização dos resíduos (adaptado de Modolo *et al*, 2010).

Propriedades	Grits	Dregs (sem lamas de cal)	Dregs	Norma
pH	13.1	12.7	12.8	EN 12176:1998
Condutividade (mS/m)	2076	–	2621	NP EN 27888:1996
Humidade a 105 °C (%)	15.7	50.6	50.8	EN 12880:2000
Sólidos fixos totais a 525 °C (%)	97.6	83.2	91.7	EN 12879:2000
Sólidos voláteis totais a 525 °C (%)	2.4	16.8	8.3	4500D-CI-, STANDARD METHODS, EN 12879:2000
Cloretos solúveis (% matéria seca)	0.1	1.6	0.8	Potentiometric method, 4-69 4500D-SO4-2, STANDARD METHODS,
Sulfatos (% matéria seca)	0.4	–	0.3	Gravimetric with drying of residue, 4-177
Carbonatos – CO ₂ ⁻³ (% matéria seca)	60.1	38.7	43.3	Potentiometric method
Densidade (g/cm ³)	2.73	2.67	2.87	ISO-TS 17892-3:2004
Equivalente de areia (%)	81	19	40	NP EN 933-8:2002
Azul metileno (g/100 g)	0.03	2.14	0.19	NP EN 933-9:2002
Limite líquido (wL)	NA	56	41	
Limite Plasticidade (wP)	NA	38	28	ISO/TS 17892-12:2004
Índice de Plasticidade (IP)	NA	18	13	
Metais potencialmente tóxicos (mg/kg matéria seca)				
Ni (mg/kg matéria seca)	14.4	157.0	174.9	
Cu (mg/kg matéria seca)	6.4	175.0	129.0	
Pb (mg/kg matéria seca)	35.5	21.0	45.2	
Zn (mg/kg matéria seca)	14.0	246.0	241.5	ICP - ISO 11885:2007
Cd (mg/kg matéria seca)	4.8	1.5	4.5	
Cr total (mg/kg matéria seca)	10.7	102.0	38.9	
Hg (mg/kg matéria seca)	0.1	0.3	0.2	
Co (mg/kg matéria seca)	20.5	7.0	22.3	
Metais (g/kg matéria seca)				
Ca (g/kg matéria seca)	380.1	119.0	179.8	
Mg (g/kg matéria seca)	2.0	25.0	51.4	
Na (g/kg matéria seca)	16.1	154.0	61.1	
K (g/kg matéria seca)	0.9	7.7	5.1	ICP – ISO 11885:2007
Fe (g/kg matéria seca)	2.7	4.3	4.2	
Al (g/kg matéria seca)	0.4	4.1	3.0	
Mn (g/kg matéria seca)	0.1	5.1	8.6	
Sílica (g/kg)	2.0	3.2	4.0	

Numa segunda fase do trabalho de investigação as dosagens de *dregs* incorporados foram ajustadas para valores entre 1 e 4%, tendo-se mantido os estudos com os *grits* com as dosagens anteriores (Modolo *et al*, 2010). Foi ainda determinada a percentagem ótima de betume através de um estudo

de formulação Marshall. Posto isto, foi estudado também o comportamento de cada amostra quanto à resistência à ação da água, avaliando a sua estabilidade e deformação após imersão dos provetes em água.

Na última fase do estudo, foi realizada uma preparação prévia dos *dregs* convencionais e dos *dregs* sem lamas de cal, antes de se produzirem novos provetes. De modo a reduzir a sensibilidade à água detetada na segunda fase do trabalho, estes resíduos foram sujeitos a várias lavagens, antes de serem incorporados nas novas misturas, com o objetivo de reduzir a condutividade do lixiviado e o teor em sais solúveis, que afetavam a estabilidade das amostras de misturas betuminosas.

Quimicamente os *grits* mostraram ser mais adequados que os *dregs* por serem semelhantes a produtos convencionais, pois os *dregs* possuíam um teor em humidade e um teor em sódio mais elevados. Ora, o sódio é um elemento solúvel em água e pode tornar-se um problema para a aplicação final do resíduo. Em ambos os resíduos, o teor dos metais potencialmente tóxicos encontrava-se abaixo dos limites legais em vigor, sendo por isso considerados resíduos inertes. Os dois tipos de *dregs* apresentaram elevado teor de sais solúveis, o que se demonstrou ser um problema pois causava uma diminuição da estabilidade da mistura. Os *dregs*, ao contrário dos *grits*, apresentaram comportamento plástico o que pode causar um aumento de absorção do betume e conseqüentemente alterações volumétricas da mistura ao longo do tempo.

Dos ensaios físicos realizado às várias misturas, obtiveram melhores resultados os provetes com incorporação de *grits*, especialmente a 10%. Pode concluir-se que estes resíduos têm maior potencial de utilização na pavimentação rodoviária. Por outro lado, devido ao teor em sais solúveis, os *dregs* necessitam de uma prévia lavagem antes da utilização nas misturas. Após esse tratamento, os resultados obtidos mostraram-se semelhantes aos valores das misturas de referência.

Nas Figuras 15 e 16 estão representados os resultados dos vários ensaios de Marshall, podendo fazer a comparação entre a mistura de referência e a mistura contendo 10% de *grits*.

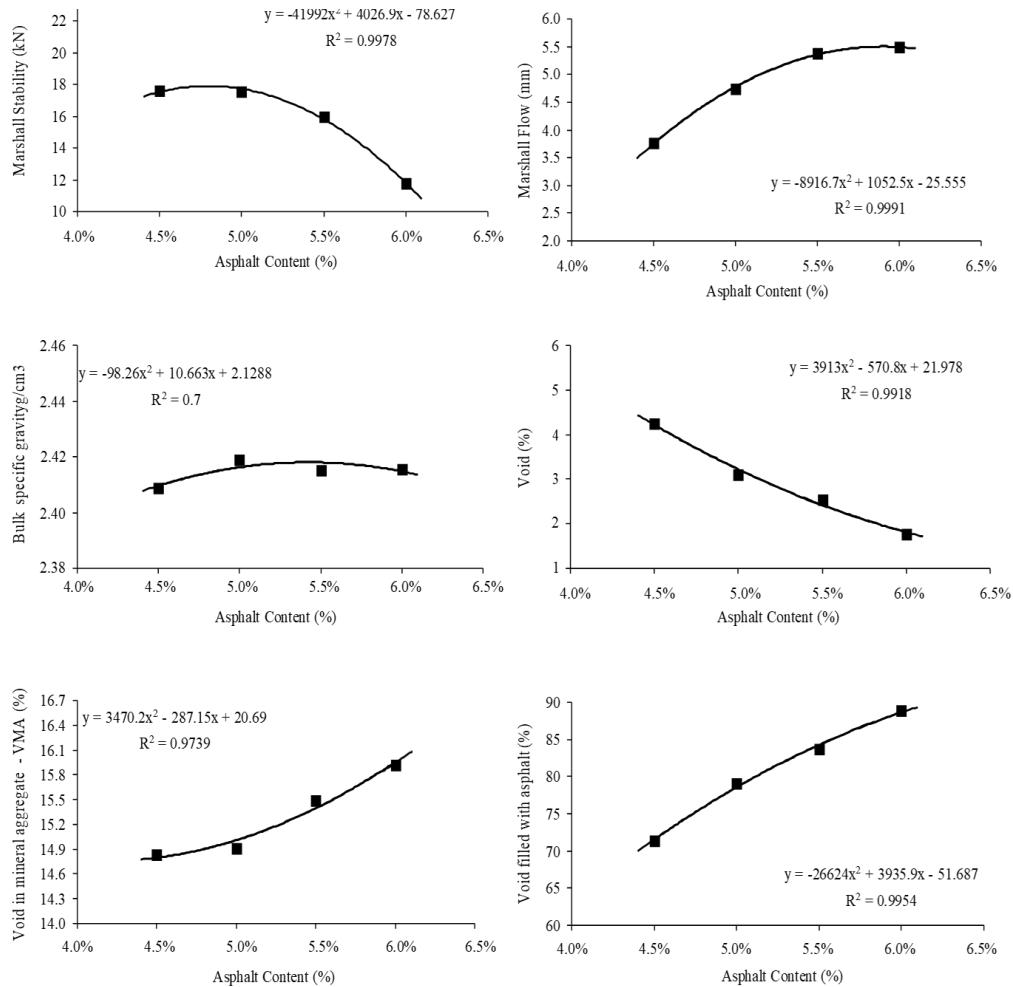


Figura 15 – Resultados dos ensaios de Marshall da amostra de referência (Modolo *et al*, 2010).

Um outro trabalho de investigação apresentou resultados menos promissores em relação aos *dregs*. O estudo teve como objetivo avaliar a viabilidade da incorporação de *dregs* e de outro resíduo da indústria papelreira, as cinzas da biomassa, em misturas betuminosas a quente para pavimentação de estradas (Pasandín *et al*, 2016). Os dois resíduos foram utilizados como substitutos de parte dos agregados na mistura, tendo sido estudados parâmetros químicos, físicos e mecânicos para definir a melhor dosagem. Todos os resultados foram comparados a uma amostra convencional de referência. Os resultados obtidos para os *dregs* mostraram que estes exibem um pior desempenho especialmente na resistência à ação da água

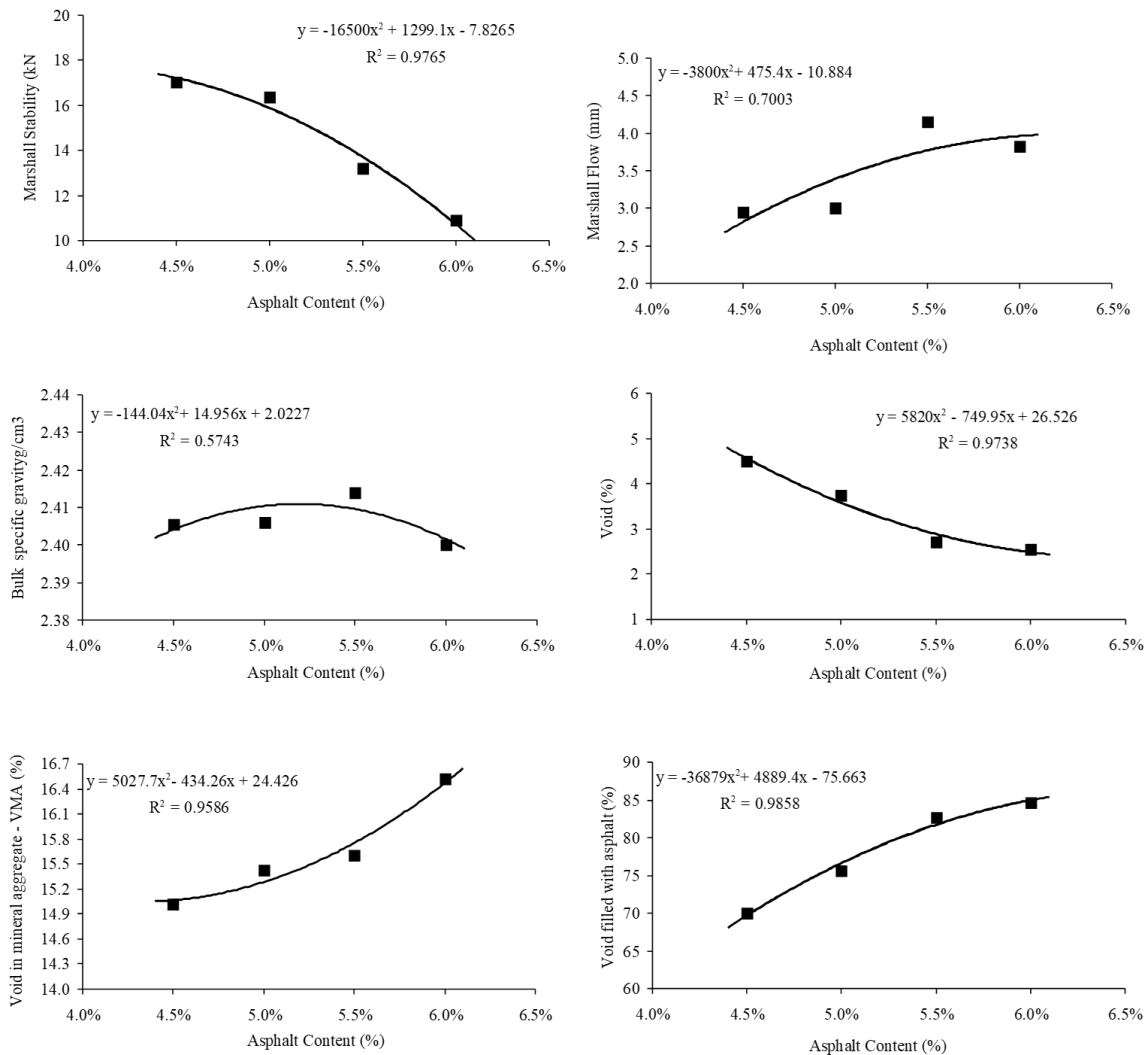


Figura 16 – Resultados dos ensaios de Marshall das amostras contendo 10% de *grits* (Modolo *et al*, 2010).

Por outro lado, as amostras contendo *dregs* apresentaram propriedades mecânicas razoáveis, como o quociente de Marshall (relação entre a estabilidade e a deformação) e a deformação de Marshall. Pensa-se que a fraca adesividade do betume às partículas de resíduos e a fraca coesão das misturas, que diminui a trabalhabilidade das mesmas, possam estar associadas a fatores como o elevado teor de humidade dos resíduos. Os *dregs* incluem na sua composição tenardita e cesanita, que são minerais solúveis em água, que igualmente prejudicam a eficácia deste resíduo na mistura betuminosa. Contudo, os resultados do uso das cinzas de biomassa foram favoráveis à valorização deste resíduo. Pode concluir-se que o estudo da aplicabilidade destes resíduos específicos da indústria papelreira, *dregs* e *grits*, nesta indústria rodoviária não está ainda muito consolidado e

necessita de um estudo mais prolongado. Contudo, os resultados podem ser bastante promissores realizando alguns ajustes que se mostrem necessários para otimizar a incorporação dos resíduos. Os resultados obtidos estarão muito dependentes da constituição química de cada resíduo, sendo que esta será específica para cada unidade e processo fabril.

Na ponderação sobre a valorização dos resíduos na pavimentação rodoviária por incorporação em misturas betuminosas, deve ser tido em conta o Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro. Este diploma aprova o regime geral da gestão de resíduos, o regime jurídico da deposição dos mesmos em aterro e altera o regime da gestão de fluxos específicos de resíduos. Tem como objetivos evitar ou reduzir impactos negativos no ambiente devido à deposição dos resíduos em aterro, especificando os diferentes tipos de aterro e o controlo que necessitam, bem como estabelece valores-limite de concentração dos vários componentes químicos que cada resíduo deve obedecer para ser depositado no aterro mais conveniente. Apesar de este Decreto-Lei não ser específico para a aplicação dos resíduos para fins rodoviários, pode estabelecer-se uma comparação na medida em que a análise aos lixiviados dos resíduos permite perceber se estes se comportam como inertes ou como não perigosos, avaliando assim o seu possível comportamento quando aplicados no pavimento e sujeitos ao contacto com a água, evitando riscos ambientais. A Tabela 4 apresenta os valores-limite que o lixiviado resultante de cada resíduo deve respeitar para este poder ser depositado em aterro para inertes ou em aterro para resíduos não perigosos.

Na ausência de legislação específica para este meio de valorização dos resíduos, a aplicação em obra deve respeitar as normas técnicas definidas pelo LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil) e homologadas pelo governo para misturas betuminosas a quente. No Caderno de Encargos Tipo Obra – Pavimentação, da Estradas de Portugal S.A., utilizado na Infraestruturas de Portugal, encontram-se definidos os requisitos a respeitar pelas camadas de desgaste de misturas betuminosas a quente.

Tabela 4 – Valores-limite legais de lixiviados em aterros de resíduos inertes e não perigosos.

Parâmetro	Valores-Limite segundo Decreto-Lei n.º 102-D/2020	
	Aterro para resíduos inertes	Aterro para resíduos não perigosos
pH (a 12,2°C)	-	-
Extrato solúvel em água, % (m/m)	-	-
Índice Fenólico, mg/kg	1	-
Cloreto, mg/kg	800	50000
Sulfato, mg/kg	1000	20000
Fluoreto, mg/kg	10	250
Arsénio, mg/kg	0,5	5
Chumbo, mg/kg	0,5	10
Cádmio, mg/kg	0,04	2
Bário, mg/kg	20	100
Crómio, mg/kg	0,5	20
Cobre, mg/kg	2	50
Mercúrio, mg/kg	0,01	0,5
Molibdénio, mg/kg	0,5	10
Níquel, mg/kg	0,4	10
Antimónio, mg/kg	0,06	0,7
Selénio, mg/kg	0,1	0,5
Zinco, mg/kg	4	50
Capacidade de Neutralização Ácida (pH 4,00), mmol/kg	-	-
COD, mg/kg	500 (b)	800 (b)
COT, mg/kg	30000	50000 (a)
AOX, mg/kg	-	-
Óleo mineral (C10-C40), mg/kg	500	-
Benzeno, mg/kg	-	-
Tolueno, mg/kg	-	-
Etilbenzeno, mg/kg	6	999
m-/p-Xileno, mg/kg	-	-
o-Xileno, mg/kg	-	-
(HAP) Naftaleno, mg/kg	-	-
(HAP) Acenaftileno, mg/kg	-	-
(HAP) Acenafteno, mg/kg	-	-
(HAP) Fluoreno, mg/kg	-	-
(HAP) Fenantreno, mg/kg	-	-
(HAP) Antraceno, mg/kg	-	-
(HAP) Fluoranteno, mg/kg	-	-
(HAP) Pireno, mg/kg	-	-
(HAP) Benzo-(a)-antraceno, mg/kg	100	100
(HAP) Criseno, mg/kg	-	-
(HAP) Benzo(b)fluoranteno, mg/kg	-	-
(HAP) Benzo(k)fluoranteno, mg/kg	-	-
(HAP) Benzo(a)pireno, mg/kg	-	-
(HAP) Indeno(1,2,3-cd)pireno, mg/kg	-	-
(HAP) Dibenzo-(a,h)-antraceno, mg/kg	-	-
(HAP) Benzo(g,h,i)perileno, mg/kg	-	-
PCB 28, mg/kg	-	-
PCB 52, mg/kg	-	-
PCB 101, mg/kg	-	-
PCB 138, mg/kg	1	50
PCB 153, mg/kg	-	-
PCB 180, mg/kg	-	-
PCB 118, mg/kg	-	-

(a) Se este valor for ultrapassado, a entidade licenciadora pode admitir um valor-limite superior, desde que seja respeitado o valor-limite de COD de 800 mg/kg com L/S = 10 l/kg ao pH do próprio material ou a um pH entre 7,5 e 8,0. Este valor pode ainda ser ultrapassado no caso de se tratar de um aterro licenciado para receber resíduos não perigosos com um teor substancial tanto de matérias orgânicas ou biodegradáveis como de matérias inorgânicas

(b) No caso de se tratar de um aterro licenciado para receber resíduos não perigosos com um teor substancial tanto de matérias orgânicas/biodegradáveis como de matérias inorgânicas, este valor pode ser ultrapassado. Se o resíduo não satisfizer este valor relativamente ao COD ao seu próprio valor de pH, este pode ser alternativamente verificado com L/S = 10 l/kg e a um pH entre 7,5 e 8,0. O resíduo pode ser considerado conforme aos critérios de admissão para COD se o resultado dessa determinação não exceder 800 mg/kg.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Com o objetivo de explorar e testar o potencial da aplicação dos *dregs* e *grits* da empresa em misturas betuminosas para pavimentação rodoviária, foram realizados ensaios laboratoriais para avaliar o cumprimento de alguns requisitos estipulados pelo Caderno de Encargos Tipo Obra – Pavimentação, da Estradas de Portugal S.A.

4.1. Amostragem

A amostragem constitui a primeira etapa da parte experimental. Ambos os resíduos são produzidos de forma contínua e diária, mantendo-se estáveis as suas características. As amostras foram recolhidas no momento da sua deposição em aterro. Foram devidamente acondicionadas e transportadas para o laboratório de pavimentos rodoviários do Departamento de Engenharia Civil do ISEC.

4.2. Formulação das misturas betuminosas com incorporação de resíduos

Os resíduos foram incorporados, substituindo parte dos agregados, em misturas betuminosas fabricadas a quente, do tipo AC 14 surf 35/50, utilizadas na camada de desgaste de uma rodovia e que incorpora agregado de granulometria contínua com uma dimensão máxima de 14 mm (Nunes, 2011). Estas misturas são compostas por agregados e fíleres, que são materiais granulares escolhidos com base nas suas características físicas e geométricas, assim como por betume da classe 35/50, utilizado nas camadas de desgaste por ser mais duro e lhes conferir maior resistência (Jiménez, 2014).

Para a realização do estudo, além da mistura betuminosa de referência AC 14 surf 35/50, foram produzidas amostras com a incorporação de 5 e 10% de *dregs*, bem como de 5 e 10% de *grits*. A escolha das percentagens de incorporação dos resíduos foi feita com base na revisão da literatura (Modolo *et al*, 2010). Foram realizadas pelo menos três réplicas de cada grupo de amostra. Na Tabela 5 estão descritas as composições e dosagens de cada grupo de amostras realizadas. A percentagem de betume adicionada a cada amostra foi de 5% relativamente à massa total de mistura.

Tabela 5 – Composição das misturas betuminosas com incorporação dos resíduos.

Componente	Amostras				
	AC14 surf 35/50	AC 14 5% Dregs	AC14 10% Dregs	AC14 5% Grits	AC14 10% Grits
	%	%	%	%	%
Percentagem em relação à massa total de agregados					
8/20 Gnaisse	15,0	17,0	17,0	17,0	17,0
4/12 Gnaisse	36,4	40,0	40,0	35,0	30,0
0/4 Pó calcário	45,6	35,0	30,0	40,0	40,0
Fíler	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Dregs	0,0	5,0	10,0	0,0	0,0
Grits	0,0	0,0	0,0	5,0	10,0
Percentagem em relação à massa total de mistura					
Betume	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

Previamente ao fabrico dos provetes, foi realizada uma análise granulométrica dos agregados para verificar os requisitos granulométricos indicados nas normas NP EN 13108-1 e NP EN 13043 (Mendes, 2011). Para avaliar as dimensões das partículas, os agregados foram peneirados e foi determinada a percentagem de material que passa por cada peneiro. De acordo com o Caderno de Encargos Tipo Obra da Estradas de Portugal, 2014, o fuso granulométrico ideal para uma mistura betuminosa AC14 surf 35/50 encontra-se ilustrado na Tabela 6. Na Figura 17 sobrepõe-se o traçado da curva granulométrica da mistura padrão e do fuso granulométrico aplicável.

Tabela 6 – Fuso granulométrico para uma mistura AC14 surf 35/50.

Peneiros Série Base + Série 2	Unidade	Percentagem acumulada de material passado	
31,5			-
25			-
20		1,4D	100
16			-
14		D	90-100
12,5			-
10		(c1)	67-77
8	mm		-
6,3			-
4		(o1)	40-52
2		2	25-40
1			-
0,5		(c2)	11-19
0,25			-
0,125		(o2)	6-10
0,063		0,063	5-8

D – abertura do peneiro superior que pode reter material, em milímetros

(c1) – peneiro característico intermédio, entre D e 2 milímetros

(o1) – peneiro extra opcional entre D e 2 milímetros

(c2) – peneiro característico intermédio, entre 2 e 0,063 milímetros

(o2) – peneiro extra opcional entre 2 e 0,063 milímetro

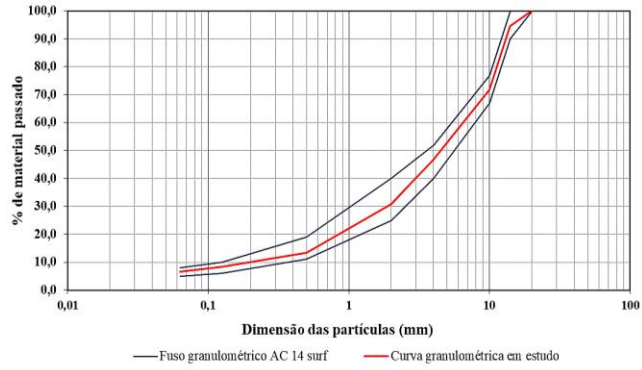


Figura 17 – Curva granulométrica e fuso granulométrico da mistura de referência AC14 surf 35/50.

Da análise do cumprimento das especificações dimensionais para uma mistura AC 14 surf 35/50 com *dregs* e *grits*, resultaram as curvas granulométricas representadas na Figura 18. Todas as misturas betuminosas com incorporação de resíduos respeitaram os limites do fuso granulométrico, o que confirmou a viabilidade da composição para prosseguir o estudo.

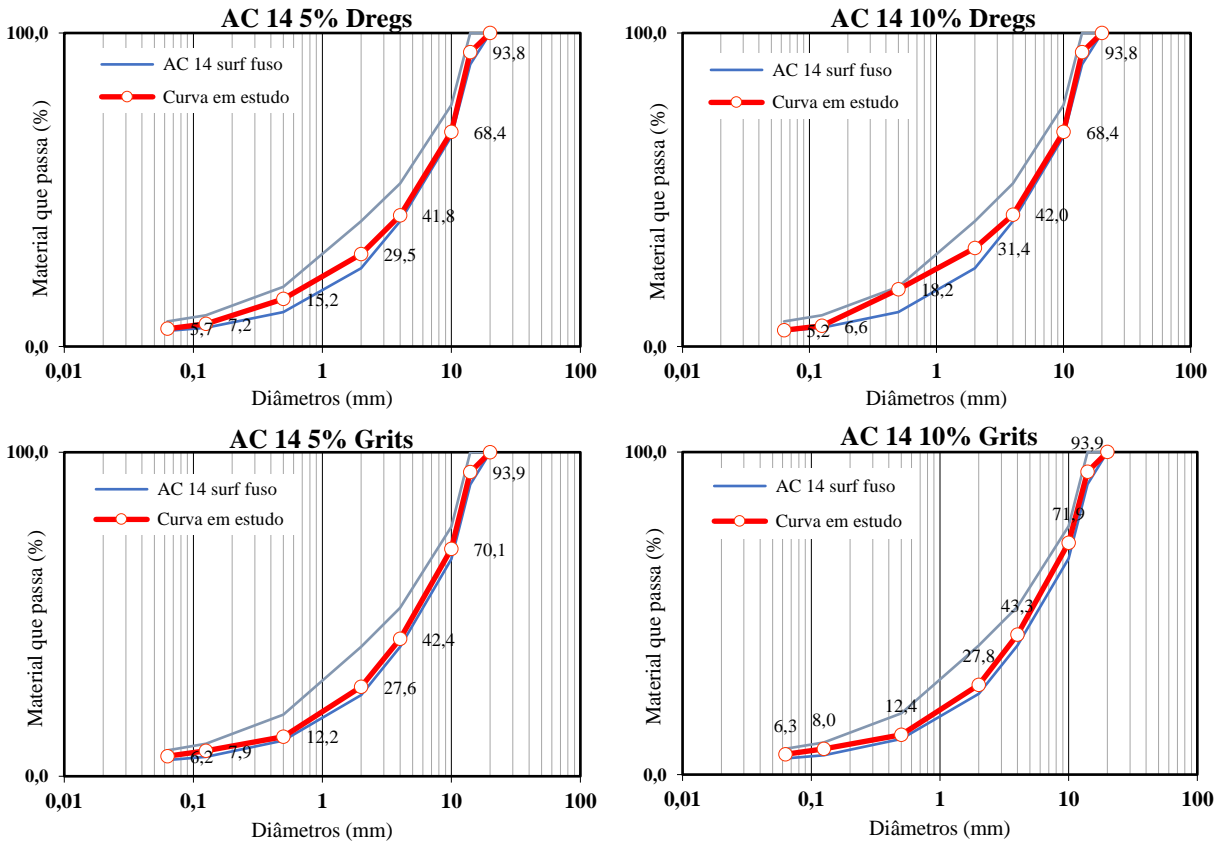
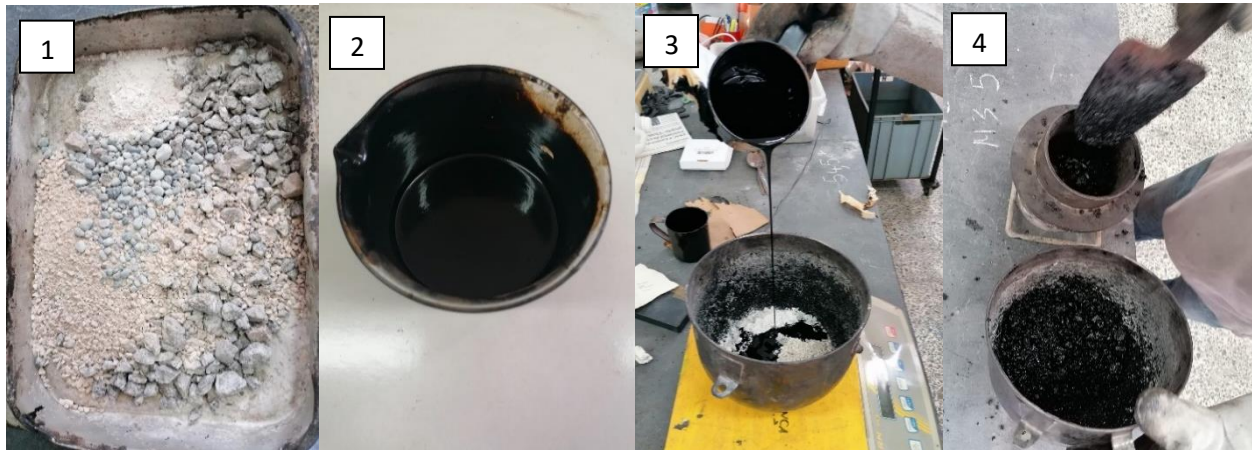


Figura 18 – Curvas granulométricas das misturas betuminosas com incorporação de *dregs* e *grits*.

Os materiais das várias amostras foram misturados segundo a EN 12697-35 – *Laboratory Mixing* e compactados de acordo com a EN 12697-30 – *Specimen preparation by impact compactor*. As frações de agregados e resíduos correspondentes a cada provete foram secos e aquecidos em estufa, assim como o betume, a cerca de 150°C, temperatura adequada para conferir uma fácil manipulação e posterior aglomeração dos vários materiais. Para a moldagem de provetes Marshall, a mistura foi realizada manualmente, de forma rápida para manter a temperatura que confere a viscosidade ideal do betume, podendo em alternativa ser realizada numa misturadora elétrica. De seguida, a mistura foi transferida para o molde. Na Figura 19 encontra-se ilustrado o fabrico de um provete, desde a dosagem dos materiais constituintes, à sua mistura e enchimento do molde.



1 – agregados soltos; 2 – betume; 3 – doseamento do betume; 4 – enchimento do molde com mistura betuminosa

Figura 19 – Moldagem de um provete de mistura betuminosa.

Após o enchimento do molde, o provete foi compactado através de um compactador de impacto, sendo submetido a 75 pancadas em cada face. Depois do provete arrefecer, foi retirado o molde, como ilustrado na Figura 20, e deixado em repouso, pelo menos, 4 horas antes da execução dos ensaios seguintes. Os provetes produzidos têm cerca de 101 mm de diâmetro e 63 mm de altura, sendo admissíveis tolerâncias para estas dimensões. A altura de cada provete foi registada.

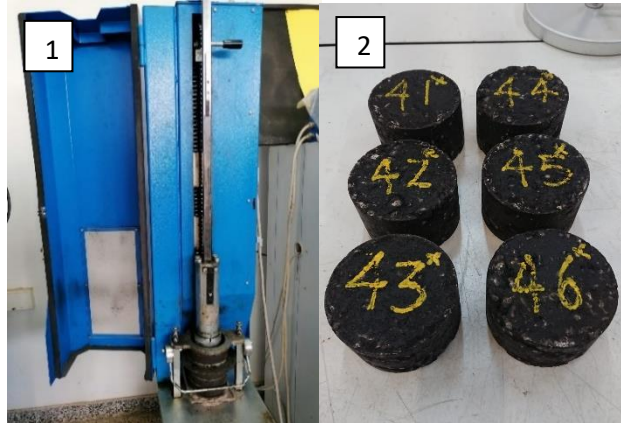


Figura 20 – Compactador de impacto (1) e provetes cilíndricos resultantes (2).

4.3. Determinação de parâmetros mecânicos – Ensaio de Compressão de Marshall

Os provetes de cada mistura betuminosa foram submetidos ao ensaio de compressão de Marshall (EN 12697-34), que permite determinar a resistência mecânica em condições de ensaios específicas (Figura 21). Através deste ensaio é possível determinar a estabilidade, a deformação e o quociente de Marshall, resultante da relação entre a estabilidade e a deformação.

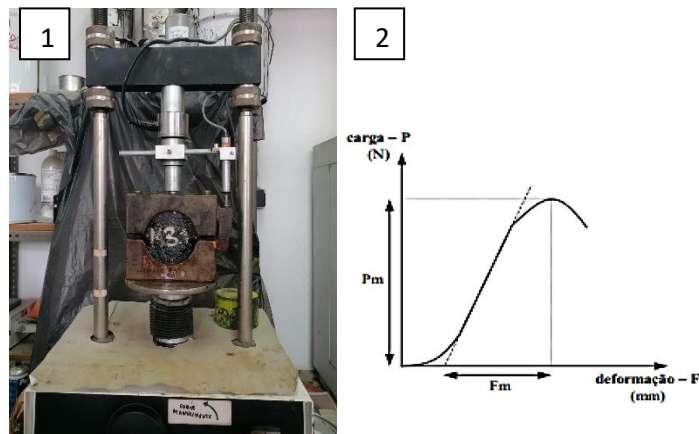


Figura 21 – Equipamento utilizado no ensaio de compressão de Marshall (1) e esquema do resultado obtido (2) (adaptado de Capitão, 1996).

Antes de cada ensaio de compressão, os provetes e o estabilômetro de Marshall (peça metálica que envolve o provete e onde é aplicada força) devem ser aquecidos durante pelo menos 40 minutos a 60°C em banho-maria ou 1 hora em estufa. Seguidamente, é colocado o provete no centro do estabilômetro de forma a garantir um adequado contacto entre as duas peças durante a compressão.

É aplicada carga ao provete de forma a ser atingida uma taxa de deformação constante de 50 ± 2 mm/min, mantendo-se esta carga até ser obtida uma leitura máxima no dispositivo de medição de força.

4.4. Determinação de parâmetros volumétricos

Além da determinação dos parâmetros mecânicos, foi necessário determinar três parâmetros volumétricos, a baridade de acordo com EN 12697-6, a porosidade e a baridade máxima teórica, seguindo a NP EN 12697-5.

Para a determinação da baridade, ρb_{sea} , os provetes foram selados com parafina devido à sua superfície aberta, para impedir que a água acesse aos vazios dos mesmos. Primeiramente, determinou-se a massa do provete seco (m_1) e a massa volúmica da água à temperatura de realização do ensaio. De seguida fez-se a determinação da massa do provete selado seco (m_2). Por fim, o provete foi mergulhado em água e determinada, a peso constante, a massa do provete selado imerso (m_3). A baridade, em kg/m^3 , é calculada pela equação (1).

$$\rho b_{sea} = \frac{m_1}{\frac{(m_2 - m_3)}{\rho_w} - \frac{(m_2 - m_1)}{\rho_{sm}}} \quad (1)$$

Onde,

ρb_{sea} – baridade do provete selado (kg/m^3)

m_1 – massa do provete seco (g)

m_2 – massa do provete selado seco (g)

m_3 – massa do provete selado em água (g)

ρ_w – massa volúmica da água à temperatura do ensaio (kg/m^3)

ρ_{sm} – massa volúmica do material selante (parafina) (kg/m^3)

A baridade máxima teórica foi determinada pelo procedimento volumétrico, através do volume de água deslocado pela amostra dentro de um picnómetro. Para a realização deste ensaio a amostra deve estar desintegrada. A desintegração foi feita manualmente, sendo necessário um ligeiro aquecimento do provete em estufa, não ultrapassando os 110°C . Após determinação das massas m_1 , m_2 e m_3 , a baridade máxima teórica foi calculada através da equação (2).

$$\rho_{mv} = \frac{m_2 - m_1}{1000 \times V_p - \left(\frac{m_3 - m_2}{\rho_w}\right)} \quad (2)$$

Em que,

ρ_{mv} – baridade máxima teórica (kg/m³)

m_1 – massa do picnómetro (g)

m_2 – massa do picnómetro com amostra (g)

m_3 – massa do picnómetro com amostra e cheio de água (g)

ρ_w – massa volúmica da água à temperatura do ensaio (kg/m³)

V_p – volume do picnómetro (m³)

Por fim, foi calculada a porosidade (V_m), que representa o volume de ar retido entre as partículas de agregados e betume do provete. A porosidade é expressa em percentagem do volume total de amostra e é calculada pela equação (3).

$$V_m = \frac{V_t - (V_b + V_a)}{V_t} \times 100 = \frac{\rho_{mv} - \rho}{\rho_{mv}} \times 100 \quad (3)$$

Onde,

V_b – volume de betume (m³)

V_a – volume de agregado (m³)

V_t – volume total da amostra (m³)

ρ_{mv} – baridade máxima teórica (kg/m³)

ρ – baridade (kg/m³)

4.5. Lixiviação das misturas betuminosas

Para estudar o comportamento das misturas betuminosas em contacto com a água, evitando possíveis contaminações da água e do solo, foi analisado o lixiviado resultante de cada amostra e comparado com o Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro que estabelece o regime de deposição de resíduos em aterro.

Foram preparadas e enviadas para análise cinco amostras, descritas na Tabela 7. As amostras de misturas betuminosas com incorporação dos resíduos, na forma desagregada e com um total de 3 kg cada uma, foram preparadas com as mesmas constituições dos provetes, mencionadas anteriormente na Tabela 5. A análise aos lixiviados foi realizada por um laboratório externo e o eluato foi produzido com base na EN 12457-4:2003-01, numa razão L/S de 10 L/kg.

Tabela 7 – Amostras para análise dos lixiviados.

Amostra 1	Granulado tal qual (Amostra de referência AC 14 surf 35/50)
Amostra 2	Granulado com 5% de incorporação de <i>dregs</i>
Amostra 3	Granulado com 10% de incorporação de <i>dregs</i>
Amostra 4	Granulado com 5% de incorporação de <i>grits</i>
Amostra 5	Granulado com 10% de incorporação de <i>grits</i>

4.6. Ensaio de avaliação da sensibilidade à água

Após os ensaios iniciais, e com o objetivo de estudar o impacto da ação da água ao longo do tempo na resistência da mistura betuminosa, foi realizado o ensaio de avaliação da sensibilidade à água. Este ensaio foi realizado tendo como referência a EN 12697-12, que se baseia na resistência à tração indireta dos provetes cilíndricos, por compressão diametral.

Para a realização do ensaio, foram preparados seis provetes cilíndricos (idênticos aos produzidos para o ensaio de Marshall) para cada percentagem de incorporação de resíduo, tendo sido deixados entre 16 a 24h em repouso antes da execução do ensaio. Os seis provetes foram divididos em dois grupos de três elementos que diferiam nas condições de condicionamento antes de realizar o ensaio de medição da resistência. Os grupos de provetes foram constituídos de modo que, dentro de cada grupo, a variação das suas alturas não fosse superior a 5 mm, nem a diferença nas baridades superior a 15 kg/m³. Um grupo de três provetes serviu de controlo, tendo estes sido acondicionados ao ar a uma temperatura de 15°C. Os provetes foram medidos, registando-se as alturas e os diâmetros. De seguida, os provetes do segundo grupo foram colocados dentro do picnómetro e este cheio com água a 20±5°C até, pelo menos, 20 mm acima do topo dos provetes. Após a submersão dos provetes durante 10 minutos, foi aplicada uma pressão negativa de 6,7±0,3 kPa/min, durante cerca de 30 minutos. Após este período, a redução da pressão deve ser gradual até atingir a pressão

atmosférica. Finalizada esta etapa, os provetes foram novamente medidos para determinar qualquer alteração no volume. Se a variação fosse superior a 2%, o ensaio não seria considerado. Posteriormente, os provetes do segundo grupo foram colocados, entre 68 a 72h, num banho de água a 40°C (Pereira, 2009). Passado este tempo, os provetes foram mantidos em água, mas num banho cuja temperatura corresponda à temperatura de execução do ensaio (entre 5 e 25°C), durante pelo menos 2h.

Estando os dois grupos de provetes à temperatura adequada à execução do ensaio, realizou-se o ensaio de tração indireta (Figura 22). Este é feito na prensa de Marshall, mas aplicando uma força de compressão sobre duas geratrizes opostas dos provetes. De cada provete obteve-se a sua *carga máxima* e, através da equação (4), calculou-se a resistência à tração, *ITS*, de cada um, em kPa, bem como o *ITS* médio de cada grupo de provetes.

$$ITS = 2 \times \frac{\text{carga máxima (kN)}}{\pi \times D \times h} \quad (4)$$

Onde,

D – diâmetro do provete (mm)

h – altura do provete (mm)

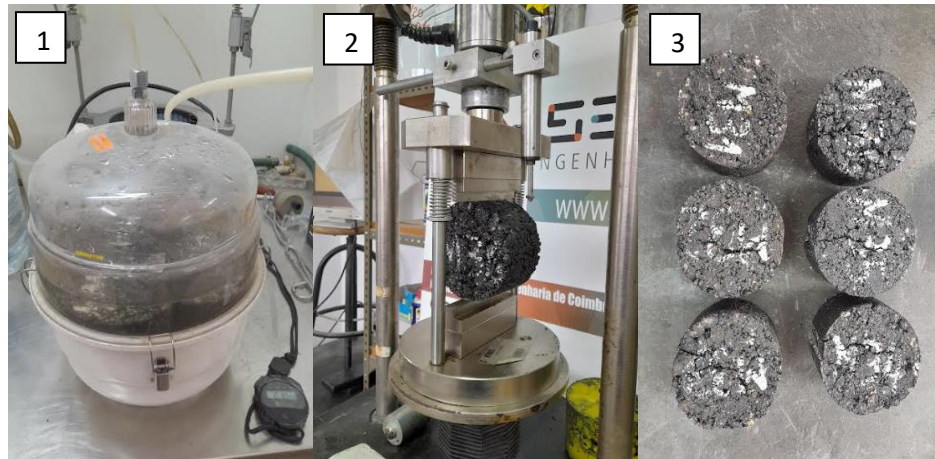
De seguida, determinou-se o índice de resistência conservada à tração indireta, *ITSR*, que corresponde ao quociente entre o *ITS_{wet}*, correspondente ao grupo de provetes condicionados em água e o *ITS_{dry}*, relativo ao grupo de provetes acondicionados ao ar, como mostra a equação (5).

$$ITSR = \frac{ITS_{wet}}{ITS_{dry}} \times 100 \quad (5)$$

Onde,

ITS_{wet} – valores médios da resistência à tração do grupo de provetes sujeitos à ação da água (kPa)

ITS_{dry} – valores médios da resistência à tração do grupo de provetes acondicionados ao ar (kPa)



1 – provetes submersos no picnómetro; 2 – ensaio de tração indireta; 3 – provetes fraturados após o ensaio

Figura 22 – Etapas do ensaio de sensibilidade à água.

4.7. Ensaio de *Wheel-Tracking*

O ensaio designado por *Wheel-Tracking* é realizado para determinar a resistência da mistura betuminosa à deformação permanente, através da aplicação de cargas rolantes que simulam o princípio de aplicação da ação do tráfego rodoviário, com base na EN 12697-22.

As amostras para ensaio foram preparadas com igual constituição dos provetes cilíndricos, referenciada na Tabela 5, mas compactadas na forma de lajes quadradas com aproximadamente 305 mm de largura e 40 mm de espessura, de acordo com a EN 12697-33. Para cada mistura, foram ensaiadas duas lajes. Não se realizaram lajes com incorporação de *dregs* por insucesso de resultados nos ensaios de compressão de Marshall e sensibilidade à água.

Antes da realização do ensaio de pista, os provetes foram colocados a 60°C na estufa durante 4h, temperatura à qual se realizou o ensaio. Após a colocação da laje no equipamento, é aplicada uma carga através da roda do mesmo, que efetua 10000 passagens sobre a laje (Figura 23). O ensaio termina ao fim destes ciclos ou quando a deformação causada pela roda atinge os 20 mm. O equipamento emite um gráfico que relaciona a deformação ao longo da passagem do tempo, com o aumento dos ciclos de passagem, e permite o cálculo de dois parâmetros, a taxa de deformação média (WTS_{AIR}) e a profundidade proporcional média da rodeira (PRD_{AIR}).

A taxa de deformação média é obtida através da equação (6) e a profundidade proporcional média de rodeira (PRD) é calculada usando a equação (7).

$$WTS = \frac{d_{10000} - d_{5000}}{5} \quad (6)$$

Onde,

d_{10000} – profundidade média da rodeira após 10000 ciclos (mm)

d_{5000} – profundidade média da rodeira após 5000 ciclos (mm)

$$PRD = \frac{RD}{h} \quad (7)$$

Em que,

PRD – profundidade proporcional média de rodeira (%)

RD – d_{10000} (mm)

h – altura da laje (mm)

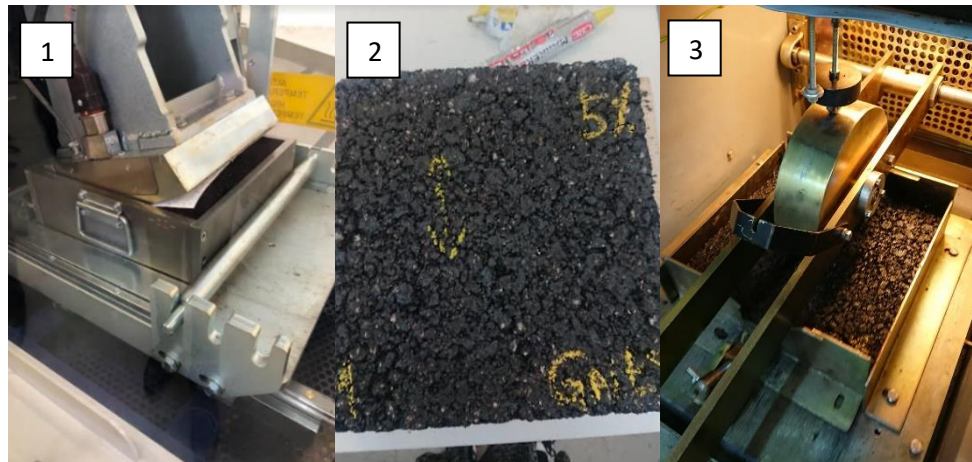


Figura 23 – Compactação (1) de uma laje (2) e equipamento de ensaio de Wheel-Tracking (3).

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

No presente capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos dos ensaios laboratoriais realizados às misturas betuminosas com incorporação de resíduos processuais, com o objetivo de estudar o potencial uso desta forma de valorização de *dregs* e *grits*.

5.1. Propriedades de AC 14 surf 35/50

Para determinar a viabilidade desta aplicação, foram realizados ensaios com o objetivo de prever o desempenho das misturas betuminosas quando aplicadas na pavimentação de estradas. Uma mistura betuminosa deve possuir propriedades como flexibilidade, estabilidade, durabilidade, resistência à fadiga, resistência à derrapagem, impermeabilidade e trabalhabilidade (Fonseca, 2011). O grau de importância de cada uma destas características depende do tipo de camada a construir e do tipo de funcionalidade que lhe é atribuída, consoante o fluxo de tráfego a que será sujeita. De modo a garantir as características necessárias ao desempenho ótimo das misturas, os ensaios foram realizados mediante os requisitos e limites decretados no Caderno de Encargos Tipo Obra da Estradas de Portugal, S.A., que diz respeito à pavimentação, representados na Tabela 8.

Tabela 8 – Requisitos de uma mistura betuminosa AC 14 surf 35/50 (adaptado de Caderno de Encargos Tipo Obra – 14.03 Pavimentação, Estradas de Portugal S.A.).

Requisito/Propriedade	AC14 surf 35/50
Características de Marshall	$7,5 \leq \text{Estabilidade} \leq 15 \text{ kN}$
	$2 \leq \text{Deformação} \leq 4 \text{ mm}$
	Quociente Marshall ≥ 3
Porosidade	$3 \leq V_m \leq 5 \%$
Resistência à deformação permanente - <i>Wheel Tracking</i>	Valores a declarar
Sensibilidade à água	

5.2. Determinação de parâmetros mecânicos e volumétricos

Foi realizada a determinação de parâmetros mecânicos através do ensaio de compressão de Marshall, que permitiu definir a estabilidade, deformação e quociente de Marshall para cada tipo de mistura. Foram igualmente determinados parâmetros volumétricos como a baridade e a

porosidade das misturas. Os resultados, apresentados na Tabela 9, dizem respeito a valores médios de cada conjunto de provetes, realizados para cada tipo de amostra, consoante cada percentagem de incorporação de resíduo.

Tabela 9 – Resultados dos ensaios de determinação dos parâmetros mecânicos e volumétricos das amostras com incorporação de resíduos.

Mistura Betuminosa	Parâmetros mecânicos						Parâmetros volumétricos		
	Estabilidade, kN		Deformação, mm		Quociente de Marshall		Baridade, kg/m ³		Porosidade, %
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média
AC 14 surf 35/50	14,0	1,98	4,0	1,32	3,5	1,18	2400	15,40	3,3
AC 14 5% <i>Dregs</i>	9,6	1,33	2,9	0,21	3,2	0,57	2196	9,77	9,4
AC 14 10% <i>Dregs</i>	4,4	1,03	3,2	0,31	1,4	0,33	2092	9,20	15,6
AC 14 5% <i>Grits</i>	10,0	2,38	3,5	1,48	3,3	1,11	2272	10,03	6,3
AC 14 10% <i>Grits</i>	9,6	1,70	3,6	0,59	2,8	0,10	2262	5,97	7,0

A incorporação de *dregs* na mistura betuminosa revelou que a dosagem de 5% cumpre todos os requisitos impostos, à exceção da porosidade, que excede o limite de 5%. Com o aumento da dose de incorporação para os 10%, pode verificar-se uma diminuição na estabilidade de mistura, sendo inferior ao limite de 7,5 kN. A deformação não foi significativamente afetada, continuando a respeitar as especificações. Por sua vez, o quociente de Marshall encontra-se abaixo do limite e a porosidade aumenta consideravelmente. Verificou-se também uma diminuição da baridade com o aumento da percentagem de incorporação, o que ilustra uma mistura pouco estável e resistente. Numa primeira abordagem, estes testes preliminares indicaram que a incorporação de 10% de *dregs* não é viável pois desrespeita praticamente todos os requisitos.

Por outro lado, a incorporação de *grits* mostrou-se uma opção mais promissora. As dosagens de 5 e 10% de *grits* apresentaram resultados de parâmetros mecânicos muito idênticos e dentro das especificações, à exceção do quociente de Marshall, que a 10% se apresenta ligeiramente abaixo do valor-limite. Não é perceptível uma diferença significativa na baridade de ambas as dosagens. Assim como na incorporação de *dregs*, a porosidade não apresenta valores favoráveis em nenhuma das percentagens de incorporação. A porosidade define-se como o volume de ar retido entre as partículas dos agregados e o betume. Elevados valores de porosidade permitem a entrada de um maior volume de água dentro dos poros da mistura, prejudicando o seu desempenho e estabilidade.

Quanto maior a porosidade da mistura betuminosa, menos indicada se torna para ser utilizada em camadas superiores da rodovia devido à diminuição da sua impermeabilidade e resistência mecânica, podendo a sua aplicação ser adequada em camadas mais profundas. Contudo, a incorporação de *grits* apresenta valores mais reduzidos de porosidade, mais próximos do limite superior da especificação, motivando a continuação dos testes exploratórios. Comparativamente à mistura de referência, a incorporação de ambos os resíduos originou valores inferiores em todos os parâmetros, o que sugere uma diminuição na robustez destas misturas face à AC 14 surf.

A Figura 24 e Figura 25 ilustram graficamente a evolução de cada parâmetro com o aumento da percentagem de incorporação de cada resíduo, assim como os limites recomendados para cada um.

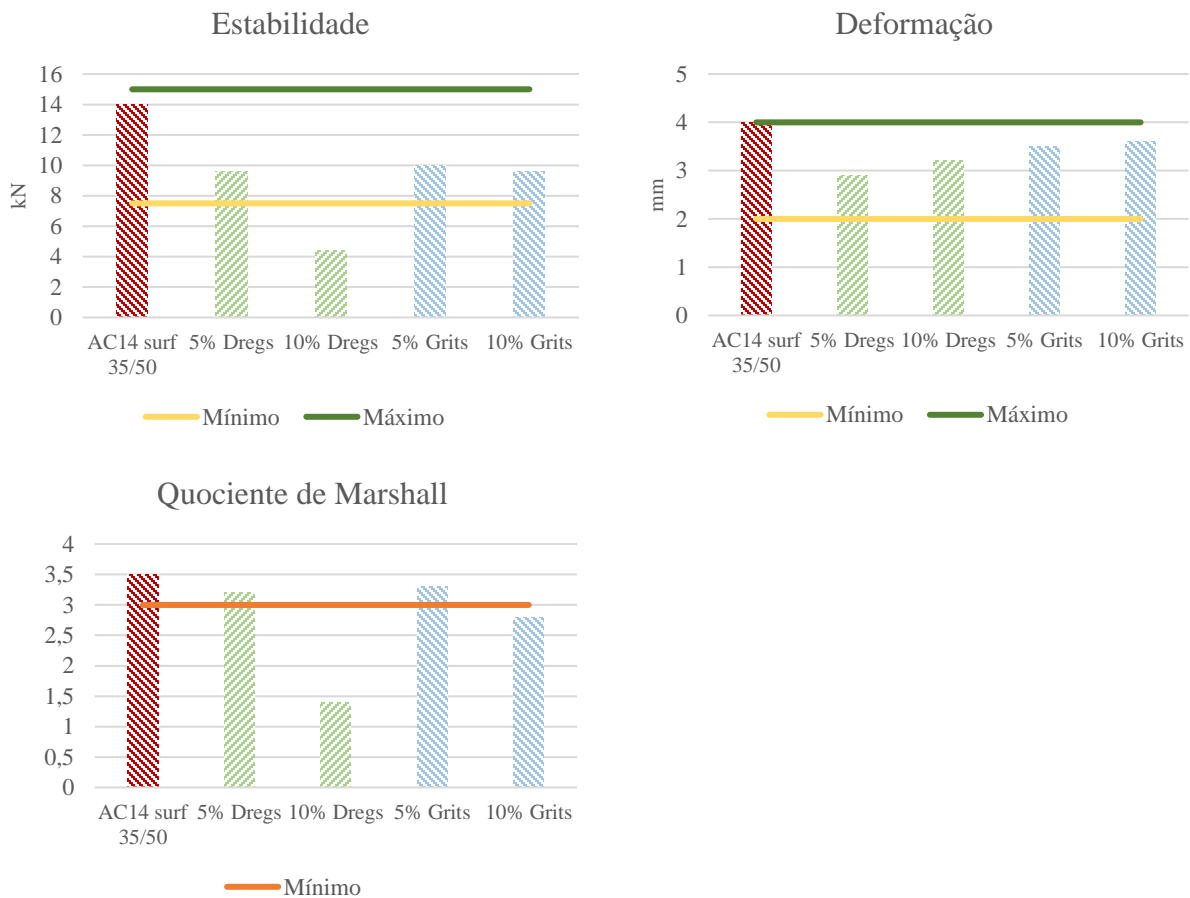


Figura 24 – Relação dos parâmetros mecânicos consoante o tipo de mistura betuminosa com incorporação de resíduos.

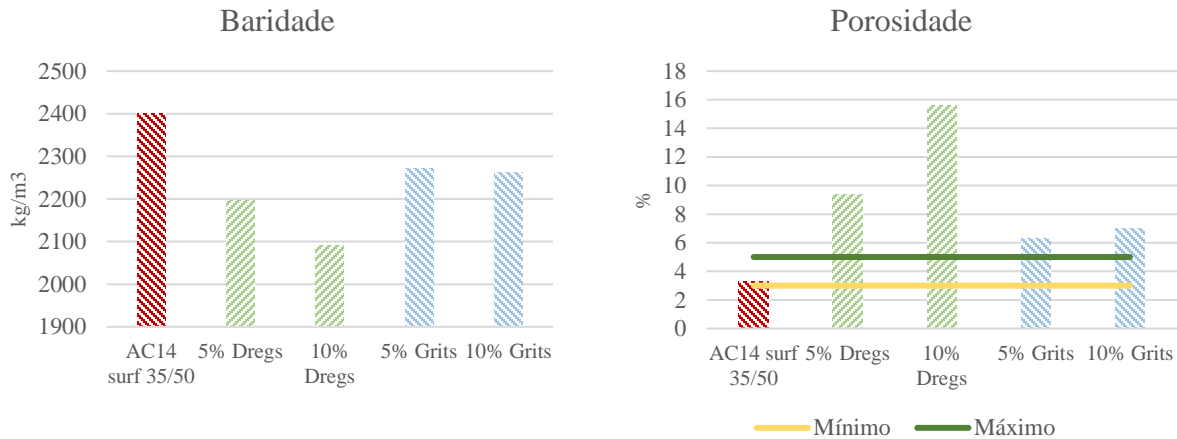


Figura 25 – Relação dos parâmetros volumétricos consoante o tipo de mistura betuminosa com incorporação de resíduos.

5.3. Lixiviação e impactos ambientais

Para avaliar o possível comportamento das misturas betuminosas com *dregs* e *grits*, quando aplicadas na pavimentação, foi realizada uma análise ao lixiviado de cada mistura com diferente percentagem de incorporação de resíduo, bem como à mistura de referência AC 14 surf 35/50, para que servisse de modelo de comparação. Com a utilização dos resíduos nas misturas, é de extrema importância garantir que não haja contaminação do solo nem dos recursos hídricos, dedicando-se especial atenção às concentrações de metais pesados.

Os resultados da análise da lixiviação das várias misturas encontram-se na Tabela 10. A determinação dos parâmetros cloreto, sulfato, fluoreto, arsénio, chumbo, cádmio, bário, crómio, cobre, mercúrio, molibdénio, níquel, antimónio, selénio, zinco e COD foi realizada a partir do eluato, sendo que os restantes parâmetros foram determinados através do resíduo sólido tal-qual.

Como mencionado anteriormente, apesar de não ser específico para a valorização de resíduos na pavimentação rodoviária, estabeleceu-se uma comparação com o Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro, de modo a avaliar o comportamento inerte ou não perigoso das misturas com incorporação de resíduos.

Tabela 10 – Resultados da análise da lixiviação das várias misturas.

Parâmetro	Valores-Limite (DL nº 102-D/2020)		AC14 surf (BB)	AC14 5% Dregs	AC14 10% Dregs	AC14 5% Grits	AC14 10% Grits
	Aterro resíduos inertes	Aterro resíduos não perigosos					
pH (a 12,2C)	-	-	9,7	10,3	10,4	10,3	10,5
Extrato solúvel em água, % (m/m)	-	-		0,26	0,73		
Índice Fenólico, mg/kg	1	-		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Cloreto, mg/kg	800	50000		15	36		
Sulfato, mg/kg	1000	20000		720	2000	23	74
Fluoreto, mg/kg	10	250					
Arsénio, mg/kg	0,5	5		<LQ	<LQ		<LQ
Chumbo, mg/kg	0,5	10					
Cádmio, mg/kg	0,04	2					
Bário, mg/kg	20	100	<LQ	0,01			0,01
Crómio, mg/kg	0,5	20			0,01		0,02
Cobre, mg/kg	2	50			<LQ	<LQ	
Mercúrio, mg/kg	0,01	0,5					
Molibdénio, mg/kg	0,5	10		<LQ	0,02		
Níquel, mg/kg	0,4	10					<LQ
Antimónio, mg/kg	0,06	0,7			<LQ		
Selénio, mg/kg	0,1	0,5					
Zinco, mg/kg	4	50					
Capacidade de Neutralização Ácida (pH 4,00), mmol/kg	-	-	199	728	585	215	585
COD, mg/kg	500 (b)	800 (b)	<LQ	23	64	<LQ	10
COT, mg/kg	30000	50000 (a)	160000	140000	7300	160000	150000
AOX, mg/kg	-	-	ND	ND	ND	ND	ND
Óleo mineral (C10-C40), mg/kg	500	-	1800	480	3300	3400	1700
Benzeno, mg/kg							
Tolueno, mg/kg		999					
Etilbenzeno, mg/kg	6						
m-/p-Xileno, mg/kg							
o-Xileno, mg/kg			<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
(HAP) Naftaleno, mg/kg							
(HAP) Acenaftileno, mg/kg							
(HAP) Acenafteno, mg/kg							
(HAP) Fluoreno, mg/kg							
(HAP) Fenantreno, mg/kg			0,14	0,18	0,18	0,16	0,16
(HAP) Antraceno, mg/kg				<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
(HAP) Fluoranteno, mg/kg			<LQ	0,09	0,1	0,06	0,06
(HAP) Pireno, mg/kg	100	100		0,06	0,06	0,06	<LQ
(HAP) Benzo-(a)-antraceno, mg/kg			0,12	0,2	0,16	0,11	0,12
(HAP) Criseno, mg/kg				0,08	0,07	0,09	0,09
(HAP) Benzo(k)fluoranteno, mg/kg				<LQ	0,07	0,06	<LQ
(HAP) Benzo(a)pireno, mg/kg				0,08	0,06	0,08	0,05
(HAP) Indeno(1,2,3-cd)pireno, mg/kg				<LQ	<LQ	<LQ	
HAP) Dibenzo-(a,h)-antraceno, mg/kg				0,07			
(HAP) Benzo(g,h,i)perileno, mg/kg				0,37	0,27	0,12	
PCB 28, mg/kg			<LQ			0,02	
PCB 52, mg/kg							<LQ
PCB 101, mg/kg							
PCB 138, mg/kg	1	50		<LQ	<LQ	<LQ	
PCB 153, mg/kg							
PCB 180, mg/kg							
PCB 118, mg/kg							

Pela análise aos resultados da lixiviação, pode concluir-se que todas as misturas betuminosas cumprem os limites estipulados pela legislação, à exceção do teor em óleo mineral. A amostra contendo 10% de incorporação de *dregs*, cuja concentração em sulfato excede o limite dos aterros para inertes, é apenas aceite em aterro de resíduos não perigosos.

As concentrações dos metais pesados, prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, encontram-se, em praticamente todas as misturas, abaixo dos limites de quantificação, com exceção da mistura com 10% de *dregs*, cuja concentração em molibdénio é de 0,02 mg/kg. Ainda assim, este valor respeita o limite estabelecido para aterros de resíduos inertes. Deste modo, nenhuma das misturas betuminosas formuladas apresenta uma ameaça ambiental, não havendo risco de dissipação de metais pesados potencialmente tóxicos aquando da lixiviação das misturas.

A concentração de carbono orgânico total (COT) encontra-se acima dos valores referidos na legislação, para ambos os tipos de aterro. Este parâmetro é determinado através do resíduo talqual, e não pelo eluato. Com o aumento da percentagem de incorporação de ambos os resíduos, pode notar-se uma diminuição do valor de COT, sendo este decréscimo mais acentuado com o aumento da incorporação de *dregs*. Contudo, nenhum dos valores de COT destas misturas betuminosas excede o valor da amostra de referência AC 14 surf, o que contribui positivamente para a viabilidade do estudo desta aplicação de resíduos. Em concordância, a cláusula (a), presente no Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro, relativa ao COT de resíduos não perigosos, permite a admissão de resíduos que ultrapassem o valor estipulado desde que a sua concentração de COD (Carbono Orgânico Dissolvido) não seja superior a 800 mg/kg com L/s = 10 L/kg ao seu próprio pH. Deste modo, as várias misturas betuminosas formuladas apresentam valores de COT aceites pela legislação.

Relativamente ao teor em óleo mineral, verifica-se que os valores ultrapassam os limites estabelecidos pela legislação, à exceção da amostra com incorporação de 5% de *dregs*, que respeita, inclusivamente, o limite para aterro de resíduos inertes. Com o aumento da percentagem de *dregs*, notou-se um aumento muito significativo do teor em óleo mineral. O mesmo não aconteceu na incorporação de *grits*, cujo teor na amostra de 5% de *grits*, se encontra a cerca do dobro do valor da amostra de referência. Com a incorporação de 10% de *grits*, o teor retomou o valor da amostra de referência. Em resumo, a incorporação de 10% de *dregs* e 5% de *grits* ultrapassa o teor em óleo mineral da amostra de referência.

Apesar do elevado teor em óleo mineral da amostra com 5% de *grits*, o estudo desta incorporação manteve-se devido ao seu bom desempenho nos ensaios de Marshall, apresentando a resistência necessária à aplicação na rodovia. Por outro lado, a incorporação de 10% de *dregs* foi excluída de estudos posteriores devido aos maus resultados obtidos dos ensaios mecânicos e volumétricos realizados, demonstrando não ser uma opção viável.

5.4. Ensaio de avaliação da sensibilidade à água

A avaliação da sensibilidade à água de misturas betuminosas é de extrema importância para conhecer a sua durabilidade pois, com a ação da água, pode ocorrer perda de ligação entre o agregado e o betume e, conseqüentemente, perda de coesão e da resistência mecânica do material (Nunes, 2011). Na Tabela 11 estão presentes os resultados do ensaio de avaliação da sensibilidade à água das três misturas betuminosas ensaiadas.

Tabela 11 – Resultados do ensaio de avaliação da sensibilidade à água, em comparação com a mistura betuminosa de referência.

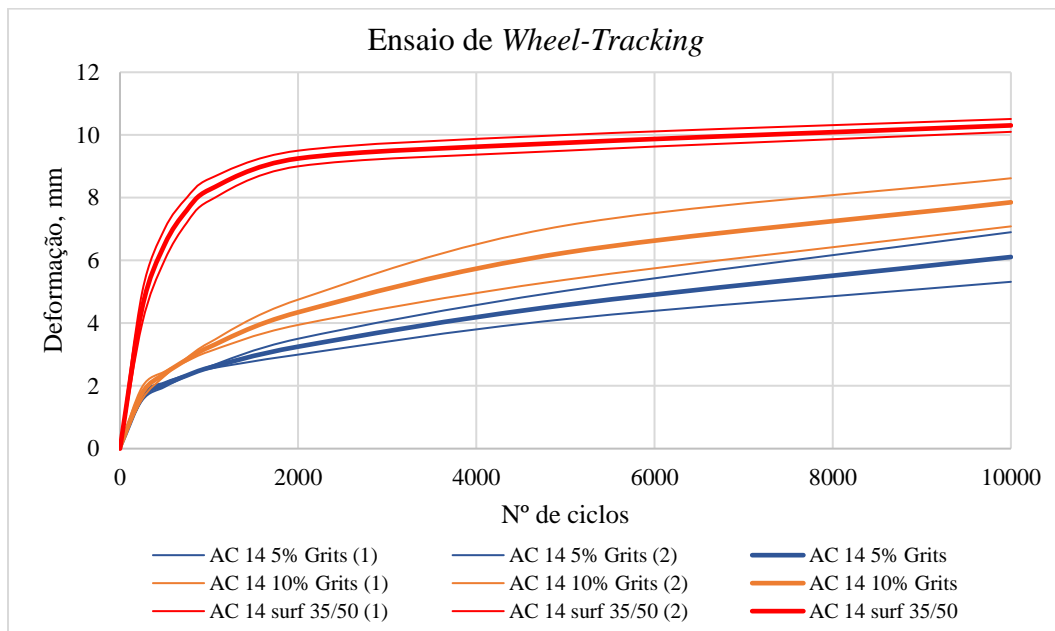
Amostra	ITS _{wet} (kPa)	ITS _{dry} (kPa)	ITSR (%)
AC 14 surf 35/50	1502,0	13074,0	109,3
AC 14 5% <i>Dregs</i>	342,8	1310,8	26,2
AC 14 5% <i>Grits</i>	1233,4	2045,8	60,3
AC 14 10% <i>Grits</i>	1269,4	1674,8	75,8

Como sugerido habitualmente pelos Cadernos de Encargos em Portugal, será ideal uma mistura betuminosa que apresente uma resistência à ação da água superior a 80%. Contudo, consideram-se aceitáveis valores próximos de 70%.

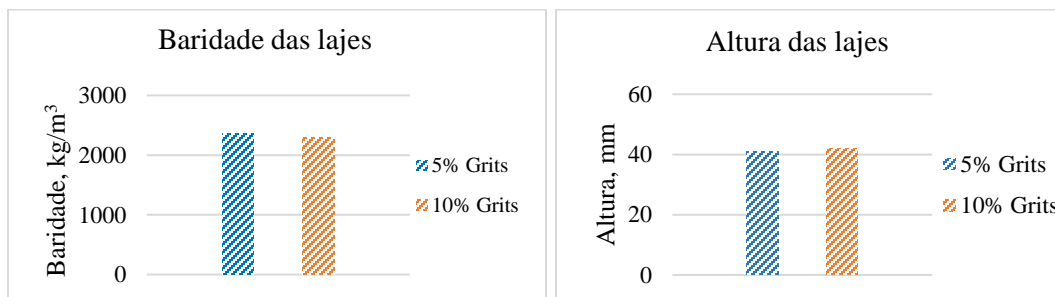
A incorporação de *dregs* mostrou não ser resistente à ação da água, tendo apresentado um baixo índice de resistência conservada à tração indireta (ITSR), de 26%. Este resultado revela um mau desempenho da mistura na conservação da sua estabilidade quando exposta a condições adversas. Relativamente à incorporação de *grits*, pode verificar-se que ambas as incorporações apresentaram valores de ITS_{wet} (índice de tensão de rotura do grupo de provetes húmidos) idênticos. Contudo, apesar de ambos os valores de ITSR serem aceitáveis, o ITSR da dosagem de 10% foi significativamente mais favorável.

5.5. Ensaio de *Wheel-Tracking*

Face aos resultados favoráveis no ensaio de avaliação da sensibilidade à água, foram realizados ensaios de *Wheel-Tracking* para as misturas betuminosas com 5 e 10% de *grits*, tendo sido formuladas e ensaiadas duas lajes de cada percentagem de incorporação. Na Figura 26 (a) representam-se as curvas resultantes dos ensaios realizados às lajes das misturas com incorporação de *grits*, bem como da mistura de referência. As linhas finas correspondem à curva obtida de cada laje ensaiada para cada tipo de mistura, sendo que a linha mais vincada representa a média das duas lajes. É possível analisar a evolução da profundidade do cavado de rodeira ao longo da passagem dos ciclos. Encontra-se também representada, na Figura 26 (b), a baridade e altura médias, antes da execução do ensaio, das lajes produzidas para cada uma das misturas betuminosas.



(a)



(b)

Figura 26 – Resultados (a) do ensaio de *Wheel-Tracking*; (b) baridade e altura das lajes.

Na Tabela 12 encontram-se os resultados médios obtidos do ensaio, nomeadamente a profundidade de rodeira (RD_{AIR}), a profundidade proporcional média de rodeira (PRD_{AIR}) e a taxa de deformação média (WTS_{AIR}) de cada mistura, em comparação com a mistura betuminosa de referência.

Tabela 12 – Resultados do ensaio de *Wheel-Tracking*, em comparação com a mistura betuminosa de referência.

Amostra	RD_{AIR} (mm)	PRD_{AIR} (%)	WTS_{AIR} (mm/10³ ciclo)
AC 14 surf 35/50	10,3	25,8	0,111
AC 14 5% Grits	6,1	14,9	0,306
AC 14 10% Grits	7,9	18,7	0,321

As lajes com incorporação de 5% de *grits* apresentaram uma profundidade de rodeira, também designada por cavado de rodeira, inferior ao da mistura com 10%. De igual modo, a incorporação de 10% de *grits* apresentou uma WTS_{AIR} ligeiramente superior à de 5%. Comparativamente à mistura de referência, o cavado de rodeira originado pelo ensaio nas misturas com o resíduo foi menos profundo. Apesar de uma taxa de deformação média superior à da AC 14 surf, a incorporação de ambas as dosagens de *grits* apresentou resultados favoráveis.

Este estudo de carácter exploratório, realizado com a finalidade de testar um dos potenciais métodos de valorização de *dregs* e *grits*, permitiu concluir alguns aspetos sobre a aplicabilidade estes resíduos do processo Kraft.

A aplicação direta dos *dregs* em misturas betuminosas mostrou não ser uma opção viável, dado que os provetes realizados com esta incorporação apresentaram fracos resultados nos parâmetros mecânicos e volumétricos, sendo que apenas a dosagem de 5% cumpriu os critérios estipulados para os parâmetros mecânicos. Contudo, com o avanço dos ensaios, a incorporação de 5% de *dregs* não apresentou resultados favoráveis quanto à resistência à ação da água. Deste modo, não foi possível prosseguir com os ensaios de avaliação da resistência à deformação permanente.

A incorporação direta de *grits* nas misturas betuminosas mostrou ser uma opção viável, apresentando resultados favoráveis nos parâmetros mecânicos. Quanto aos parâmetros volumétricos, os elevados valores de porosidade das misturas sugerem que estas podem não ser as ideais para a aplicação em camadas superiores da rodovia, porém podem ser utilizadas em camadas mais profundas, que não exijam níveis de porosidade tão baixos.

Os resultados dos ensaios de sensibilidade à água foram aceitáveis, tendo-se avançado para o ensaio de pista que simula a ação do tráfego automóvel, *Wheel-Tracking*, em condições de temperatura elevada, que apresentou, igualmente, resultados favoráveis para ambas as dosagens de incorporação de *grits*.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A realização deste trabalho permitiu caracterizar os resíduos resultantes da etapa de recuperação de químicos, do processo de produção de pasta de papel, *dregs* e *grits*, bem como explorar a incorporação destes em misturas betuminosas para pavimentação rodoviária constituindo esta uma potencial forma de valorização destes tipos de resíduos processuais.

Estes resíduos caracterizados como não perigosos, de carácter alcalino e maioritariamente constituídos por sódio, enxofre e cálcio, constituem um desafio para as empresas que pretendem minimizar a sua deposição em aterro, atribuindo-lhes utilidade e aplicabilidade noutros processos produtivos. Da elevada quantidade de produção destes resíduos e do aumento do rigor da legislação que regula os aterros, urge a necessidade de atribuir aos *dregs* e *grits* um destino ambientalmente e economicamente sustentável.

Através da revisão da literatura foi possível encontrar algumas possíveis formas de valorização de *dregs* e *grits*, sendo que as que se mostraram mais promissoras foram a aplicação dos resíduos no solo como agentes alcalinizantes e a incorporação na indústria de construção civil, nomeadamente na produção de materiais cerâmicos, argamassas ou misturas betuminosas para pavimentação rodoviária.

A valorização de *dregs* e *grits* através da incorporação em misturas betuminosas mostrou ser uma alternativa com bastante interesse, na medida que possibilitaria o escoamento de grande quantidade de resíduo. Deste modo, foram realizados ensaios para explorar a viabilidade desta via de valorização.

Foi possível concluir que, para uma eficaz aplicação de *dregs* em misturas betuminosas, poderá ser necessário algum tipo de tratamento antes da sua incorporação de modo a melhorar a adesividade dos agregados na mistura, para aumentar a sua estabilidade e resistência à deformação. Deste modo, a lavagem deste resíduo antes da sua incorporação é uma proposta, porém este processo gera outro resíduo, o lixiviado, que necessitará também de um devido tratamento ou destino. Poderá ser também testada a moagem dos *dregs* antes da incorporação nas misturas, reduzindo significativamente a sua granulometria, e adicionada outra percentagem de betume, que deverá ser testada, de modo a tentar melhorar os resultados do ensaio de sensibilidade á água das misturas betuminosas com este resíduo.

Quanto à incorporação de *grits*, estes apresentaram resultados favoráveis e promissores, quer do ponto de vista das propriedades volumétricas das misturas betuminosas, quer do ponto de vista da resistência mecânica. Observou-se, concretamente, uma aceitável resistência à ação da água e uma boa resistência à deformação permanente a temperaturas elevadas, suscetíveis de ocorrerem nos pavimentos em dias quentes, como ocorre frequentemente em Portugal.

Seria de interesse o estudo de outras percentagens de incorporação de *grits*, de modo a aprimorar algumas características das misturas betuminosas com o resíduo, para que estas apresentem o comportamento necessário à aplicação em camadas superiores da pavimentação rodoviária, como por exemplo, uma percentagem inferior de porosidade, conferindo-lhes maior impermeabilidade.

Para trabalhos futuros, seria de interesse testar a lavagem ou moagem dos *dregs* antes da incorporação nas misturas betuminosas, de modo a encontrar alguma alternativa que lhes confira aplicabilidade neste método. Dados os resultados favoráveis da incorporação de *grits* nas misturas, seria enriquecedor a realização de ensaios mais aprofundados como a determinação do módulo de rigidez das misturas betuminosas e da resistência à fadiga. O primeiro ensaio permite caracterizar a capacidade da mistura para degradar as cargas no pavimento. O ensaio de resistência à fadiga mede a capacidade mecânica do material resistir a um elevado número de repetições de carga sem desenvolver fendas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albuquerque, J. A., Argenton, J., Fontana, E. C., Costa, F. S., & Rech, T. D. (2002). Propriedades físicas e químicas de solos incubados com resíduo alcalino da indústria de celulose. *Revista Brasileira de Ciência Do Solo*, 26(4), 1065–1073.

Albuquerque, J. A., Medeiros, J. C., da Costa, A., & Rengel, M. (2011). Aplicação de resíduo alcalino na superfície de Cambissolos. *Bragantia*, 70(4), 888–898.

Almeida, H. C., Silveira, C. B. da, Ernani, P. R., Campos, M. L., & Almeida, D. (2007). Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (Dregs). *Química Nova*, 30(7), 1669–1672.

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

Capitão, S. (1996). *Misturas betuminosas de alto módulo de deformabilidade: contribuição para a caracterização do seu comportamento*. Dissertação para obtenção do grau Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.

Castro, F., Vilarinho, C., Trancoso, D., Ferreira, P., Nunes, F., & Miragaia, A. (2009). Utilisation of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production. *International Journal of Materials Engineering Innovation*, 1(1), 74–90.

Celbi (2020), *Declaração Ambiental Celbi 2020*.

Celbi (2021) , *Compromisso de Sustentabilidade 2030*.

CELPA. (2021). *Boletim Estatístico da CELPA 2020*, consultado a 22 de Março de 2022 em - <http://www.celpe.pt/category/boletins-estatisticos/>

CEPI (2021). *Preliminary Statistics*, consultado a 22 de Março de 2022 em - https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2022/02/Cepi_Preliminary-_2021_Report.pdf

Dixit, M., Gupta, G. K., Liu, H., & Shukla, P. (2019). Pulp and paper industry based pollutants, their health hazards and environmental risks. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 12, 48–56.

Fonseca, P. (2011). *Propriedades Volumétricas de Misturas Betuminosas (Com e sem Fibras)*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto.

Foster, A., Roberto, S. S., & Igari, A. T. (2016). Economia Circular e Resíduos Sólidos: Uma Revisão Sistemática sobre a Eficiência Ambiental e Econômica. *ENGEMA, Encontro Internacional Sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente*, 17.

Gobbo, L. (2003). *Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. São Paulo.

INE (2021). *Comércio Internacional*. Destaque, consultado a 23 de Março de 2021 em - <https://www.ine.pt/>

IP - Infraestruturas de Portugal. (2009). Controlo de Qualidade. *Caderno de Encargos Tipo Obra*.

IP - Infraestruturas de Portugal. (2014). Pavimentação - Características dos materiais. *Caderno de Encargos Tipo Obra*, 03, 125.

Jiménez, F. (2014), *Manual da Pavimentação*. CEPESA, consultado a 27 de Março de 2022 em - <https://www.cepsa.com/>

Jordan, M., & Rodriguez, E. (2004). Effect of solid residues from the cellulose industry on plant growth. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 167(3), 351–356.

Kinnarinen, T., Golmaei, M., Jernström, E., & Häkkinen, A. (2016). Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. *Journal of Cleaner Production*, 133, 953–964.

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

Marques, U. (2015). *Contributos para as aplicações de resíduos da indústria papeleira como matérias-primas noutras indústrias*. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria. Leiria.

Martins, F. M., Martins, J. M., Ferracin, L. C., & da Cunha, C. J. (2007). Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1–2), 610–617.

- Medeiros, J. C., Albuquerque, J. A., Mafra, Á. L., Batistella, F., & Grah, J. (2009). Surface liming with paper and cellulose industry alkaline residue in a highly buffered soil. *Revista Brasileira de Ciencia Do Solo*, 33(6), 1657–1665.
- Medeiros, J. C., Albuquerque, J. A., Mafra, Á. L., Rosa, J. D., & Gatiboni, L. C. (2008). Relação cálcio:magnésio do corretivo da acidez do solo na nutrição e no desenvolvimento inicial de plantas de milho em um Cambissolo Húmico Álico. *Semina: Ciências Agrárias*, 29(4), 799.
- Mendes, S. (2011). *Caracterização mecânica de misturas betuminosas a aplicar em infra-estruturas de transportes*. Dissertação para obtenção do grau Mestre em Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa.
- Modolo, R. C. E., Senff, L., Labrincha, J. A., Ferreira, V. M., & Tarelho, L. A. C. (2014). Lime mud from cellulose industry as raw material in cement mortars. *Materiales de Construccion*, 64(316), 1–9.
- Modolo, R., Benta, A., Ferreira, V. M., & Machado, L. M. (2010). Pulp and paper plant wastes valorisation in bituminous mixes. *Waste Management*, 30(4), 685–696.
- Morseletto, P. (2020). Targets for a circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*, 153 (October 2019), 104553.
- Mymrin, V., Pedroso, C. L., Pedroso, D. E., Avanci, M. A., Meyer, S. A. S., Rolim, P. H. B., Argenta, M. A., Ponte, M. J. J., & Gonçalves, A. J. (2020). Efficient application of cellulose pulp and paper production wastes to produce sustainable construction materials. *Construction and Building Materials*, 263, 120604.
- Novais, R. M., Carvalheiras, J., Senff, L., Seabra, M. P., Pullar, R. C., & Labrincha, J. A. (2019). In-depth investigation of the long-term strength and leaching behaviour of inorganic polymer mortars containing green liquor dregs. *Journal of Cleaner Production*, 220, 630–641.
- Nunes, T. (2011). *Marcação CE de Misturas de Betuminosas: A Experiência Portuguesa*. Tese de Mestrado em Construção Urbana, Departamento de Engenharia Civil do Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Coimbra.

Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., & Keiski, R. L. (2007). A case study of waste management at the Northern Finnish pulp and paper mill complex of Stora Enso Veitsiluoto Mills. *Waste Management*, 27(12), 1939–1948.

Pasandín, A. R., Pérez, I., Ramírez, A., & Cano, M. M. (2016). Moisture damage resistance of hot-mix asphalt made with paper industry wastes as filler. *Journal of Cleaner Production*, 112, 853–862.

Pereira, F. (2009). *Estudo da Sensibilidade à Água das Misturas Betuminosas*. Dissertação para obtenção do grau Mestre em Engenharia Civil. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa.

Pértille, P., Albuquerque, J. A., Gatiboni, L. C., Costa, A. da, & Warmling, M. I. (2012). Application of alkaline waste from pulp industry to acid soil with pine. *Revista Brasileira de Ciência Do Solo*, 36(3), 939–950.

Pöykö, R., Nurmesniemi, H., Kuokkanen, T., & Perämäki, P. (2006). Green liquor dregs as an alternative neutralizing agent at a pulp mill. *Environmental Chemistry Letters*, 4(1), 37–40.

Presidência do Conselho de Ministros. (2020). Decreto-Lei n.º 102-D/2020 de 10 de dezembro. *Diário Da República*, 2, 3179–3182.

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

Ribeiro dos Santos, V., Dezena Cabrelon, M., de Sousa Trichês, E., & Quinteiro, E. (2019). Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products. *Journal of Cleaner Production*, 240.

Roberts, J. C., *The chemistry of paper*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996.

Rocha, D. (2018). *Valorização de resíduos na indústria de pasta de papel - Gestão de resíduos orgânicos gerados no processo*. Relatório de Estágio Profissionalizante para obtenção do grau Mestre em Gestão Ambiental. Escola Superior Agrária de Coimbra. Instituto Politécnico de Coimbra. Coimbra.

Sfredo, G.J. (2008). *Soja No Brasil: calagem, adubação e nutrição mineral*, Embrapa Soja, 1ª edição, 148p.

Silva, A. (2014). *Formulação de misturas betuminosas a quente: análise comparativa da aplicação de métodos empíricos e volumétricos*. Dissertação para obtenção do grau Mestre em Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Coimbra.

Taylor, H. F. W. (1997). Cement chemistry. 2nd ed. *Academic Press*, 20(4), 335.

Tran, H., & Vakkilainen, E. K. (2012). The Kraft Chemical Recovery Process. *TAPPI Kraft Recovery Course*, 1–8.

União Europeia (2021) A UE por temas, Ambiente, consultado a 20 de Março de 2022 em - https://europa.eu/european-union/topics/environment_pt