

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de Engenharia Química



**Gestão e Valorização das Lamas da ETAR da
OMNOVA Solutions**

Pedro André Afonso Lopes

Licenciado em Engenharia do Ambiente

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia da Qualidade e do Ambiente

Orientador:

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Júri:

Presidente: Doutora Isabel Maria da Silva João

Vogais: Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Dezembro de 2019

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Área Departamental de Engenharia Química



**Gestão e Valorização das Lamas da ETAR da
OMNOVA Solutions**

Pedro André Afonso Lopes

Licenciado em Engenharia do Ambiente

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia da Qualidade e do Ambiente

Orientador:

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Júri:

Presidente: Doutora Isabel Maria da Silva João

Vogais: Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Dezembro de 2019

Queria dedicar o trabalho em memória da minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Ao terminar este trabalho, gostava de expressar os maiores agradecimentos a todos aqueles que me ajudaram e apoiaram durante a realização do mesmo.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Administração OMNOVA Solutions Portugal, S.A, pela oportunidade em realizar o trabalho de projeto e principalmente à Engenheira Paula Miranda e à Engenheira Maria Hortense Correia por toda a disponibilidade e ajuda prestada para que pudesse ter todas as condições de modo que o trabalho decorresse da melhor forma possível.

À Professora Doutra Maria Teresa Loureiro dos Santos do ISEL por toda a disponibilidade demonstrada, por todos os conhecimentos que me transmitiu, por tudo o que fez para que o trabalho decorresse da melhor forma possível e acima de tudo, pela paciência e ajuda nos momentos menos bons que atravessei.

Ao CEEQ, Professora Doutora Celeste Serra, pela utilização dos equipamentos de digestão anaeróbia e de cromatografia gasosa.

À Professora Coordenadora Doutora Carla Costa e ao senhor Magalhães do Departamento de ADEC, pela ajuda e a utilização do laboratório de civil para realização dos ensaios de fabrico de argamassa.

Ao Professor Doutor Jaime Puna e ao Mestre Tiago Cabrita do Laboratório de Tecnologia/ADEQ, pela ajuda e a utilização do laboratório para realização dos ensaios de preparação de catalisadores para a produção de biodiesel.

À CIMPOR pela cedência do cimento utilizado nos ensaios das argamassas e à colega Patrícia Ferreira pelo transporte do mesmo.

Aos meus amigos no geral por todo o apoio e compreensão.

À Micaela Garcia, agradeço o suporte, preocupação, companheirismo e amizade, sem ela nada disto era possível.

À Márcia Garcia, muito obrigado pelas dicas durante a realização deste projeto e pela amizade.

A todos os meus colegas de Mestrado, agradeço toda a boa disposição e companheirismo. Um agradecimento especial ao Mauro Rosário por todo o apoio e amizade.

À minha família, agradeço a força transmitida ao longo destes anos.

A todos, Muito Obrigado.

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

| Sigla/Abreviatura | Descrição |
|--------------------------|---|
| AM | Azul metileno |
| AM 9 | Azul Mordante 9 |
| OAU | Óleos Alimentares Usados |
| ARI | Águas Residuais Industriais |
| BMP | <i>Biochemical methane potential</i> / Potencial de Metano Bioquímico |
| CBO | Carência Bioquímica de Oxigênio |
| CQO | Carência Química de Oxigênio |
| DA | Digestão Anaeróbia |
| ETA | Estação de Tratamento de Águas |
| ETAR | Estação de Tratamentos de Águas Residuais |
| FTIR | <i>Fourier Transformation Infrared Spectroscopy</i> |
| GEE | Gases Efeito de Estufa |
| LETA | Lamas de ETA |
| LI | Lamas Industriais |
| LM | Lamas Mistas |
| LO1 | Laranja Mordante 1 |
| MO | Matéria Orgânica |

| | |
|-----|--|
| PCI | Poder Calorífico Inferior |
| RB | Rodamina b |
| SF | Sólidos Fixos |
| SST | Sólidos Suspenso Totais |
| ST | Sólidos Totais |
| SV | Sólidos Voláteis |
| TEP | Tonelada Equivalente de Petróleo |
| TOC | <i>Total Organic Carbon</i> (Carbono Orgânico Total) |
| VMA | Valor Máximo Admissível |

RESUMO

As indústrias produzem quantidades significativas de lamas provenientes do tratamento das águas residuais, cujo tratamento/valorização deve ser adequado às especificidades de cada atividade industrial, porque as lamas industriais têm composição variada. Grande parte das lamas industriais são consideradas resíduos que até podem ter alguma perigosidade. No entanto com o tratamento adequado as lamas podem ser consideradas recursos materiais valiosos, contribuindo para a economia circular sustentável.

O presente trabalho tem como objetivo identificar as opções de tratamento/valorização para lamas industriais provenientes da indústria das resinas e dispersões aquosas, dando prioridade à sua valorização em detrimento da eliminação. Essas lamas industriais apresentam uma elevada variedade de componentes sendo de destacar os teores elevados de cálcio, magnésio e matéria seca.

Para valorização das lamas industriais foram testadas diversas soluções como: a aplicação na digestão anaeróbia visando a produção de biogás e permitindo a valorização energética, a utilização na preparação de adsorventes para o tratamento de águas residuais industriais, a utilização das lamas para substituição de cimento para produção de argamassa, a aplicação de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel e a produção de clínquer (cimento).

Pela análise dos resultados obtidos verificou-se exequível a valorização energética por digestão anaeróbia, sendo a maior produção originada nos reatores com 90% LM ETAR e 10% de LI, com $0,4 \text{ Ndm}^3\text{CH}_4/\text{gSV}$ adicionados, correspondendo à produção energética de 2kWh/kg de lamas industriais.

Na produção de adsorventes foram obtidas eficiências de remoção de corantes entre 50 a 80% para os corantes AM9, RB e LO1 e de 30% para o corante AM.

Relativamente à produção de argamassas verificou-se que a resistência à compressão e flexão diminuía com o aumento da fração de lamas (1, 2,5, 5 e 10%) na substituição do cimento, obtendo-se 2,73 a 4,46 MPa para a resistência à flexão e 17,12 a 38,14 MPa para a compressão, inferior aos valores normalizados para as argamassas (42,5 MPa).

Na produção de catalisadores heterogéneos para produção de biodiesel obtiveram-se conversões de 90%, tendo-se observado características idênticas ao biodiesel obtido por catálise homogénea.

Assim, concluiu-se que as hipóteses de tratamento/valorização das lamas industriais mais promissoras são a co-digestão anaeróbia e a produção de catalisadores heterogéneos visando a produção de biodiesel.

Palavras chaves: Lamas Industriais, valorização, digestão anaeróbia, adsorção, corantes, argamassa, biodiesel.

ABSTRACT

Industries produce significant quantities of sludge from wastewater treatment, whose treatment / recovery should be appropriate to the specificities of each industrial activity, because industrial sludge has a varied composition. Most industrial sludges are considered waste or even hazardous wastes. However, with proper sludge treatment can be considered valuable material resources contributing to the sustainable circular economy.

The present work aims to identify the treatment / recovery options for industrial sludge from the resin and aqueous dispersion industry, giving priority to their recovery over final disposal. These industrial sludges have a high variety of components, notably the high levels of calcium, magnesium and dry matter.

For valorisation of industrial sludge several solutions were tested such as: application in anaerobic digestion aiming the production of biogas and allowing energy recovery, use in the preparation of adsorbents for the treatment of industrial wastewater, utilization of sludge to replace cement for mortar production, application of heterogeneous catalysts to produce biodiesel and clinker production (cement).

Analysing the results, it was possible to verify the energetic valorisation by anaerobic digestion, being the largest production originated in the reactors with 90% LM WWTP and 10% of LI, with $0.4 \text{ Ndm}^3\text{CH}_4 / \text{gVS}$ added, corresponding to the energy production of $2 \text{ kWh} / \text{kg}$ of industrial sludge.

In the production of adsorbents for dyes removal efficiencies were obtained from 50 to 80% for AM9, RB and LO1 dyes and 30% for AM dye.

Regarding the production of mortars, it was found that the compressive and flexural strength decreased with the increase of the sludge fraction (1, 2.5, 5 and 10%) in cement replacement, obtaining 2.73 to 4.46 MPa for flexural strength and 17.12 to 38.14 MPa for compression, lower than normal values for mortars (42.5 MPa).

In the production of heterogeneous catalysts for biodiesel production, 90% conversions were obtained, and characteristics similar to the biodiesel obtained by homogeneous catalysis were observed.

Thus, it was concluded that the most promising industrial sludge treatment / recovery hypotheses are anaerobic co-digestion and the production of heterogeneous catalysts for biodiesel production.

Keywords: Industrial sludge, valorisation, anaerobic digestion, adsorption, dyes, cement, biodiesel.

ÍNDICE

| | |
|--|------|
| AGRADECIMENTOS | I |
| LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS | III |
| RESUMO | V |
| ABSTRACT | VII |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XIII |
| ÍNDICE DE TABELAS | XVII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Enquadramento do tema | 1 |
| 1.2 Objetivos..... | 3 |
| 1.3 Estrutura | 4 |
| 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 7 |
| 2.1 Águas residuais industriais | 7 |
| 2.1.1 Caracterização das águas residuais industriais | 7 |
| 2.1.2 Principais indústrias poluidoras..... | 8 |
| 2.1.3 Tratamentos das águas residuais industriais | 13 |
| 2.2 Lamas | 17 |
| 2.2.1 Definição de Lamas | 17 |
| 2.2.2 Tratamento de Lamas | 18 |
| 2.2.3 Destino final das lamas | 24 |
| 2.3 Digestão Anaeróbia | 25 |
| 2.3.1 Caraterísticas do processo de digestão anaeróbia | 25 |
| 2.3.2 Fatores que influenciam o processo da Digestão Anaeróbia | 29 |
| 2.3.4 Digestores Anaeróbios | 33 |

| | |
|---|----|
| 2.3.5 Biogás | 34 |
| 2.3.6 Ensaio potencial metanogénico | 35 |
| 2.4 Compostagem | 37 |
| 2.4.1 Processo de compostagem..... | 37 |
| 2.4.2 Fatores que influenciam o processo de compostagem | 38 |
| 2.4.3 Estabilização do Composto..... | 40 |
| 2.4.4 Sistemas de Compostagem | 41 |
| 2.5 Adsorção..... | 42 |
| 2.5.1 Adsorvatos - Corantes..... | 42 |
| 2.5.2 Adsorção e adsorventes..... | 43 |
| 2.5.3 Isotérmicas de adsorção | 45 |
| 2.6 Aplicação de lamas na construção civil | 47 |
| 2.6.1 Produção de cimento | 47 |
| 2.6.2 Produção de argamassas | 50 |
| 2.6.3 Outras aplicações das lamas | 51 |
| 2.7 Produção de biodiesel por catálise heterogénea | 52 |
| 2.7.1 Descrição geral de biodiesel | 52 |
| 2.7.2 Vantagens e desvantagens do biodiesel..... | 52 |
| 2.7.3 Produção de biodiesel..... | 53 |
| 2.7.4 Uso do catalisador | 54 |
| 3. CASO DE ESTUDO | 56 |
| 3.1 OMNOVA Solutions | 56 |
| 3.2 Descrição da ETAR da OMNOVA Solutions..... | 57 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 66 |
| 4.1 Materiais | 66 |

| | |
|--|-----|
| 4.1.1 Lamas industriais - OMNOVA Solutions..... | 66 |
| 4.1.2 Substrato e Inóculo | 67 |
| 4.1.3 Adsorventes e adsorvatos..... | 68 |
| 4.1.4 Argamassas | 70 |
| 4.1.5 Produção de biodiesel..... | 72 |
| 4.2 Métodos analíticos..... | 72 |
| 4.2.1 pH e Temperatura | 72 |
| 4.2.2 Sólidos Totais, Voláteis e Fixos | 73 |
| 4.2.3 Carência Química de Oxigénio | 75 |
| 4.2.4 Corantes..... | 78 |
| 4.2.5 Biogás | 80 |
| 4.2.6 Biodiesel..... | 82 |
| 4.3 Metodologias | 83 |
| 4.3.1 Ensaio de potencial metanogénico..... | 83 |
| 4.3.2 Ensaio de adsorção..... | 86 |
| 4.3.3 Ensaio de produção de argamassas | 88 |
| 4.3.4 Ensaio de produção de biodiesel por catálise heterogénea | 94 |
| 5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 100 |
| 5.1 Ensaio de potencial metanogénico | 100 |
| 5.2 Ensaio de adsorção | 105 |
| 5.3 Ensaio de produção de argamassas..... | 108 |
| 5.4 Ensaio de produção de biodiesel por catálise heterogénea..... | 111 |
| 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS..... | 116 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 118 |
| ANEXOS | 130 |

| | |
|--|-----|
| Anexo I - Fórum de Engenharia Química e Biológica 2019..... | 132 |
| Anexo II - 11ª Jornadas Técnicas Internacionais de Resíduos | 134 |
| Anexo III - Boletins de análise das lamas industriais da OMNOVA..... | 148 |
| Anexo IV - Ensaio de adsorção | 178 |
| Anexo V - Ensaio de digestão anaeróbia | 182 |
| Anexo VI - Ensaio de produção de argamassas..... | 184 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Esquema de tratamento convencional de águas residuais industriais | 16 |
| Figura 2 – Estuda de secagem de lamas por radiação solar | 22 |
| Figura 3 - Filtro Prensa | 23 |
| Figura 4 – Esquema das fases da Digestão Anaeróbia..... | 29 |
| Figura 5 – Digestor anaeróbio e gasómetro da ETAR de Beirolas | 34 |
| Figura 6 - Esquema do processo de produção de cimento | 47 |
| Figura 7 - Esquema de tratamento da ETAR OMNOVA – Fase líquida | 58 |
| Figura 8 - Tanque de equalização I | 59 |
| Figura 9 - Tanque de equalização II | 60 |
| Figura 10 - Tanque de arejamento – vista lateral | 61 |
| Figura 11 - Tanque de arejamento – conteúdo em agitação | 61 |
| Figura 12 - Decantador secundário | 62 |
| Figura 13 – Descarregador do decantador secundário | 62 |
| Figura 14 - Esquema de tratamento da ETAR OMNOVA - fase sólida | 63 |
| Figura 15 - Espessador de lamas secundárias e Tanque de lamas mistas (primárias e secundárias)..... | 63 |
| Figura 16 - Filtro prensa | 63 |
| Figura 17 - Contentor: a) Amplirrol de 17 m ³ e b) com lamas desidratadas | 64 |
| Figura 18 - Lamas desidratadas da OMNOVA | 66 |
| Figura 19 - Adsorvente (75%LETA + 25% LI) | 69 |
| Figura 20 - Estrutura Molecular da rodamina-B..... | 69 |
| Figura 21 - Estrutura Molecular do Laranja mordante 1 | 69 |
| Figura 22 - Estrutura Molecular do Azul metileno..... | 70 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 - Estrutura Molecular do Azul mordante 9 | 70 |
| Figura 24 - Areia Normalizada | 71 |
| Figura 25 - Curva de calibração da RB | 80 |
| Figura 26 - Curva de calibração do LO1 | 80 |
| Figura 27 - Curva de calibração do AM | 80 |
| Figura 28 - Curva de calibração do AM 9 | 80 |
| Figura 29 - Procedimento da medição do volume de biogás | 81 |
| Figura 30 - GC - Shimadzu 14B e PC | 81 |
| Figura 31 - Cromatograma de uma amostra biogás - GC | 82 |
| Figura 32 - Reatores de DA: a) com capacidade de 500 mL e b) no banho termostaticado | 84 |
| Figura 33 - Agitador orbital | 87 |
| Figura 34 - Misturador da argamassa: a) equipamento e b) recipiente com a mistura de argamassa | 90 |
| Figura 35 - Molde dos provetes | 90 |
| Figura 36 - Compactador dos provetes. | 90 |
| Figura 37 – Provetes: a) desmoldados e b) em cura na estufa com água | 91 |
| Figura 38 - Esquema com dimensões do equipamento de ensaio à flexão e posicionamento do provete nos cilindros deste equipamento | 91 |
| Figura 39 - Equipamento para determinar a resistência à flexão | 92 |
| Figura 40 - Equipamento para determinar a resistência à compressão | 93 |
| Figura 41 – Montagem de transesterificação com reator aquecido por banho de óleo | 95 |
| Figura 42 – Filtração a vácuo da mistura racional | 96 |
| Figura 43 - Catalisadores após reação de transesterificação: a) de LI secas e b) de LI calcinadas | 96 |

| | |
|---|-----|
| Figura 44 - Decantação do biodiesel: a) catalisador de LI secas e b) catalisador de LI calcinadas | 97 |
| Figura 45 - Espectrómetro FTIR-ATR..... | 98 |
| Figura 46 - Evolução de ST, SV, SF e CQO nos ensaios de DA: a) reatores A e b) reatores B | 101 |
| Figura 47 - Percentagem de metano no biogás produzido pelos reatores A, B e I | 102 |
| Figura 48 - Produção acumulada de biogás nas condições: a) T= 30°C e P= 1atm e b) PTN para os reatores A, B e I | 102 |
| Figura 49 - Produção acumulada de metano para condições de ensaio: T= 30°C e P= 1atm e b) PTN para os reatores A, B e I..... | 102 |
| Figura 50 - Produção específica de metano para as condições de trabalho: a) T= 30°C e P= 1atm e b) PTN para os reatores A, B e I | 104 |
| Figura 51 - Eficiência de remoção de corantes com variação da massa de adsorvente | 105 |
| Figura 52 - Eficiência de remoção do adsorvente em função da concentração dos vários corantes | 106 |
| Figura 53 - Modelo da Isotérmica de Langmuir linearizada – RB | 106 |
| Figura 54 - Modelo da Isotérmica de Langmuir linearizada - LO1 | 106 |
| Figura 55 - Modelo da Isotérmica de Langmuir linearizada – AM..... | 107 |
| Figura 56 - Modelo da Isotérmica de Langmuir linearizada – AM9..... | 107 |
| Figura 57 - Modelo da Isotérmica de <i>Freundlich</i> linearizada – RB | 107 |
| Figura 58 - Modelo da Isotérmica de <i>Freundlich</i> linearizada – LO1 | 107 |
| Figura 59 - Modelo da Isotérmica de <i>Freundlich</i> linearizada – AM..... | 107 |
| Figura 60 - Modelo da Isotérmica de <i>Freundlich</i> linearizada – AM9..... | 107 |
| Figura 61 - Resistência à flexão das argamassas | 109 |
| Figura 62 - Resistência à compressão das argamassas | 110 |

Figura 63 - Espectro FTIR das lamas industriais secas 70 °C e calcinadas a 850 °C antes e depois da reação 112

Figura 64 - Espectro FTIR - ATR do biodiesel produzido por lamas secas, calcinadas, por catálise homogénea e do óleo tratado 113

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Caraterização de águas residuais de algumas indústrias em Portugal | 8 |
| Tabela 2 – Características das lamas industriais..... | 13 |
| Tabela 3 – Tratamento de lamas de ETAR..... | 18 |
| Tabela 4 – Composição de biogás de diferentes substratos | 34 |
| Tabela 5 - Resultados de ensaios de digestão anaeróbia com lamas | 37 |
| Tabela 6 - Resultados de estudos de adsorção de corantes com resíduos..... | 45 |
| Tabela 7 – Composição do clínquer para a produção de cimento | 49 |
| Tabela 8 – Ensaios de resistência à flexão e à compressão | 51 |
| Tabela 9 - Parâmetros de caracterização das lamas industriais da OMNOVA, em 2018 | 67 |
| Tabela 10 – Caracterização das lamas industriais - OMNOVA..... | 67 |
| Tabela 11 - Caraterísticas das lamas usadas nos ensaios experimentais de DA | 68 |
| Tabela 12 - Caraterização das lamas de ETA | 68 |
| Tabela 13 - Caraterística físico-químicas dos corantes | 70 |
| Tabela 14 - Composição granulométrica da areia referência CEN | 71 |
| Tabela 15 - Concentrações de cada corante para a realização dos ensaios de adsorção | 79 |
| Tabela 16 - Composição das misturas para os ensaios de DA..... | 85 |
| Tabela 17 – Concentrações dos corantes no ensaio 1 de adsorção com 0,5 g de adsorvente - LETA + LI | 87 |
| Tabela 18 – Massa de adsorvente no ensaio 2 de adsorção..... | 87 |
| Tabela 19 - Composição de cada argamassa usada no ensaio | 89 |
| Tabela 20 - Grupos funcionais – FTIR-ATR..... | 98 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 21 – Parâmetros de caracterização das misturas dos reatores dos ensaios de BMP | 100 |
| Tabela 22 - pH inicial e final dos ensaios de DA..... | 101 |
| Tabela 23 - Produções acumuladas de biogás e de metano nas condições de trabalho e PTN para os reatores A, B e I | 103 |
| Tabela 24 - Produção específica máxima de metano para os reatores A e B e I | 103 |
| Tabela 25 - Produção de energia dos reatores A e B | 105 |
| Tabela 26 - Coeficientes das isotérmicas de Langmuir e Freundlich..... | 108 |
| Tabela 27 - Resistência à flexão e índice de atividade das argamassas | 109 |
| Tabela 28 – Resistência à compressão das argamassas | 110 |
| Tabela 29 - Caracterização do biodiesel..... | 113 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento do tema

A água é um recurso extremamente valioso, sendo que, em algumas partes do mundo começa a ser escassa e cada vez mais poluída. As fontes de poluição são diversas sendo as mais prejudiciais as que se encontram associadas a diversos tipos de indústrias (Levy, 2000).

O tratamento de águas residuais tem como objetivos a diminuição da contaminação de meios recetores e/ou a reutilização, porém todo o sistema de tratamento, gera diversos subprodutos, nomeadamente lamas, as quais não tratadas e aproveitadas, poderão tornar-se um problema ambiental (Garelha, 2013).

As águas residuais, segundo o Decreto-Lei nº. 152/97, de 19 de junho, podem ser classificadas em urbanas, domésticas ou industriais, definindo as águas industriais, como “as águas residuais provenientes de qualquer tipo de atividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais”.

Independentemente do seu tipo, a descarga de águas residuais industriais diretamente no meio hídrico, promove a contaminação de águas subterrâneas e superficiais, razão pela qual devem ser previamente tratados em estações de tratamento de águas residuais industriais (ETARI), por forma a cumprir a legislação, nomeadamente as portarias sectoriais para as diversas atividades industriais ou descargas no sistemas de drenagem, de acordo com o regulamento de drenagem de águas residuais industriais para o município em causa (Regulamento 213/2013).

Assim, é necessária uma gestão adequada dos recursos hídricos, envolvendo a minimização dos impactes negativos que advêm da descarga destas águas não tratadas ou com tratamentos inadequados no meio recetor ou nos coletores municipais, dependendo das licenças de descarga de cada indústria (Cardoso, 2013).

Atualmente, nas indústrias existe preocupação com a gestão e valorização das lamas produzidas no tratamento das águas residuais industriais, sendo por isso fundamental melhorar o tratamento e, conseqüentemente, a qualidade do produto, para promover a diversificação dos destinos finais das lamas, para que sejam encontradas as soluções que melhor se adaptem a cada realidade, em cumprimento com a legislação (Silva, 2017).

Como já referido, do tratamento das águas residuais industriais surgem diversos subprodutos, nomeadamente, lamas que são produzidas em grandes quantidades e com características muito específicas que podem ser perigosas. Na indústria das tintas e resinas as lamas serão maioritariamente químicas e consideradas como resíduos perigosos de acordo com a legislação de classificação de resíduos. Esta classificação destaca a importância de lhes dar um destino final adequado.

Para além de ser bastante atual e muito valorizada pelas empresas, esta temática tem implicações de ordem social, económica e ambiental. Num cenário ideal, a solução terá um baixo custo, reduzirá os impactes ambientais e implicará uma valorização adequada para estes resíduos (Cardoso, 2013).

Atualmente, a solução mais prática é a valorização energética, isto é, realizar a incineração deste resíduo com aproveitamento de energia. Também é possível o encaminhamento para co-compostagem com resíduos urbanos. Outra alternativa é a sua aplicação nos solos agrícolas, para melhoria das características físicas e químicas, respeitando o Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro. De acordo com esse Decreto-Lei, nem todas as lamas podem ser utilizadas na agricultura, uma vez que podem conter elementos poluentes (exemplificando, organismos patogénicos, metais pesados e composto orgânicos).

Como tal, é relevante ter em consideração os eventuais riscos que a presença dos poluentes envolve sobre a saúde humana e ambiente, os estudos demonstraram a necessidade de desenvolver pesquisas adicionais, mais conclusivas (Silva, 2017; Carvalho, 2010).

A gestão de resíduos é baseada no princípio da hierarquia dos resíduos. Em primeiro lugar surge a prevenção que, no caso das lamas, é bastante complexa, tornando-se quase impraticável a sua redução em determinados processos industriais. Em segundo lugar encontra-se a valorização, que inclui a reutilização, a reciclagem e a recuperação energética. Por último, surge a eliminação, que compreende a incineração com ou sem recuperação energética e a deposição em aterro, hipótese considerada inadequada (Sousa, 2005).

Face à problemática da gestão das lamas industriais, consequência das características muito próprias e variadas é pertinente a investigação de novas alternativas de tratamento/valorização. Desta forma poder-se-á reduzir os impactes ambientais dos processos produtivos, contribuindo para a economia circular sustentável.

1.2 Objetivos

O presente trabalho final de mestrado (TFM) tem como principais objetivos identificar e avaliar os destinos possíveis para o tratamento/valorização das lamas da ETAR da OMNOVA Solutions, com prioridade nos destinos que permitam a sua valorização em detrimento da eliminação.

Assim, foi necessário fazer uma análise cuidadosa a todo o sistema de tratamento águas residuais (fase líquida e sólida), bem como recolher e caracterizar as lamas.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar e avaliar a realidade atual da valorização de lamas e os vários destinos finais para diferentes atividades industriais;
- Levantamento das condições operatórias da ETAR da OMNOVA Solutions;
- Caracterizar e quantificar as lamas produzidas na ETAR da OMNOVA Solutions;

- Avaliar os parâmetros físicos e químicos como Sólidos Totais, Sólidos Totais Fixos, Sólidos Totais Voláteis, pH e Carência Química de Oxigénio (CQO) das lamas em estudo;
- Identificar as melhores soluções de tratamento/valorização das lamas em estudo, nomeadamente na co-digestão anaeróbia com substratos orgânicos, na obtenção de adsorventes de baixo custo para adsorção de poluentes de águas residuais, produção de argamassas, na produção de catalisadores heterogéneos para a obtenção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados e na produção de cimentos.

1.3 Estrutura

No presente trabalho é desenvolvida uma revisão com o objetivo de recolher informações sobre as condições experimentais e técnicas testadas para os ensaios desenvolvidos no presente trabalho. Com a informação recolhida é descrita as metodologias utilizadas com o intuito de comparar resultados obtidos para cada ensaio experimental com as referências pesquisadas. Por fim, serão sintetizadas as principais conclusões e recomendações alcançadas com este estudo.

A presente dissertação encontra-se dividida em oito capítulos, cada um deles constituídos por várias secções e anexos.

O primeiro capítulo é de carácter introdutório, onde se apresenta o enquadramento do tema e a sua problemática, os objetivos propostos e a estrutura do trabalho.

No segundo capítulo apresenta-se um enquadramento teórico sobre a definição de lamas de ETAR industriais, toda a sua problemática e requisitos legais que regulam a gestão e a valorização de lamas e por fim os vários processos de tratamento/ valorização utilizados como opção viável, tendo por base pesquisa em artigos, teses, relatórios e sites da especialidade.

No terceiro capítulo é apresentado o caso em estudo, especificamente, a empresa OMNOVA Solutions, através da sua história sendo igualmente

abordado processo de produção, o sistema de tratamento da ETAR e por fim a caracterização das lamas.

O quarto capítulo refere-se à parte experimental, sendo apresentados os materiais utilizados, os reagentes, bem como os equipamentos e uma descrição detalhada das metodologias dos diversos ensaios laboratoriais, para testar as diferentes opções de tratamento/valorização das lamas – co-digestão anaeróbia, adsorção, produção de argamassas e biodiesel, o qual está dividido em quatro subcapítulos, onde se apresentam os materiais utilizados, os reagentes e os padrões, bem como os equipamentos e uma descrição detalhada do procedimento analítico utilizado.

No quinto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho, assim como a discussão dos mesmos.

Por fim, no sexto capítulo, são apresentadas as conclusões do trabalho e as perspetivas futuras para valorização de lamas de ETAR da OMNOVA.

No âmbito do presente trabalho foram também efetuadas duas comunicações, em painel, no Fórum de Engenharia Química e Biológica 2019, realizado no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, entre 08 a 10 de maio e nas 11^a Jornadas Técnicas Internacionais de Resíduos, realizado no Museu dos Coches, entre 14 a 18 de novembro. Os documentos das referidas comunicações (poster e resumos) são apresentados no Anexo I e II.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Águas residuais industriais

2.1.1 Caracterização das águas residuais industriais

A água, que é usada para fins industriais, é aplicada na incorporação do próprio produto a produzir, em diversas lavagens de equipamentos ou instalações, em sistemas de refrigeração, na produção energética ou simplesmente em esgotos sanitários (Cabrita, 2013).

A produção de grandes quantidades de águas residuais que contêm compostos perigosos ou tóxicos, causadores de efeitos nocivos na saúde pública e ambiente, tem vindo a aumentar devido aos desenvolvimentos tecnológicos e industriais das últimas décadas. Atualmente apela-se à consciencialização ambiental, por parte das populações e indústria, notando-se restrições cada vez mais severas na concentração dos vários poluentes nas águas residuais nas normas de descarga (Kunukcu, 2005).

Depois da otimização do processo industrial devem ser usados sistemas de tratamento de efluentes, os quais têm como principal objetivo remover os poluentes das águas residuais, de modo que, as mesmas sejam descarregadas no meio recetor em condições que não provoquem desequilíbrios ecológicos, ou ainda que possam ser reutilizadas (Jordão, 2013).

Os processos e operações unitários de tratamento de águas residuais industriais, como os equipamentos são considerados a partir dos seguintes fatores (Barbosa, 2008):

- A legislação ambiental;
- Os custos de investimento e operacionais;
- A quantidade de lamas produzidas na estação de tratamento;
- A qualidade do efluente tratado;
- A segurança operacional relativa a descargas de produtos químicos usados ou dos efluentes;
- A interação com a população vizinha;

- A possibilidade de reutilização dos efluentes tratados.

As indústrias produzem águas residuais com características específicas de cada indústria, como se pode observar na Tabela 1, nomeadamente em termos de matéria orgânica com valores de 50 a 1519 mg O₂/L (CQO) e Sólidos Suspensos Totais (SST) de 5 a 240 mg/L.

Tabela 1 - Caracterização de águas residuais de algumas indústrias em Portugal

(Brito, 2010; Cabrita, 2013)

| Parâmetro | Indústria | | | | |
|---|-----------|----------|--------|---------|------------|
| | Alimentar | Curtumes | Têxtil | Química | Construção |
| pH | 7,31 | 7,37 | 7,77 | 7,70 | 6,99 |
| CBO ₅ (mg O ₂ /L) | 418 | 339 | - | 20 | 60 |
| CQO (mg O ₂ /L) | 1118 | 1519 | 366 | 50 | 90 |
| SST (mg/L) | 120 | 240 | 194 | 5 | 90 |
| Azoto Total (mg/L) | 87 | - | - | - | 10 |
| Fósforo Total (mg/L) | 105 | - | - | - | 2 |
| Óleos e Gorduras (mg/L) | 10 | 1 | - | 5 | 6 |

2.1.2 Principais indústrias poluidoras

A composição das águas residuais varia muito dependendo do tipo de atividade de que é proveniente. Estes efluentes estão impossibilitados de serem descarregados sem um tratamento prévio, uma vez que, não cumprem a legislação em vigor relativamente a determinados parâmetros.

Em Portugal as principais indústrias poluidoras e que produzem grandes quantidades de efluentes são as indústrias: alimentar, química, têxtil, farmacêutica, curtumes, papel, metalúrgica e mineração (Cardoso, 2013; Silva, 2017).

❖ Indústria alimentar

A indústria alimentar produz grandes quantidades de águas residuais, visto serem manuseadas na preparação de matérias-primas, para gerar vapor, limpar materiais de embalagem e na lavagem do equipamento e das instalações.

Os poluentes mais produzidos por esta indústria são os compostos orgânicos, tais como os açúcares, hidratos de carbono e produtos fermentados, tecidos moles de frutos, como as azeitonas na produção de azeite, e outras matérias-primas. Um dos problemas deste tipo de poluentes tem a ver com as gorduras e óleos, devido à tendência para acumular e entupir as linhas de drenagem e caixas de gordura (Justino, 2006). Como esperado este tipo de poluentes podem causar problemas nas estações de tratamento, principalmente nos processos biológicos se os compostos orgânicos estiverem presentes em quantidades elevadas. De acordo com Justino (2006), uma indústria do processamento de azeitonas, tremoços e pipiri da zona centro de Portugal produz cerca de 288 m³/d de águas residuais com razões CBO/CQO que variam de 0,04 a 0,25.

A descarga de águas residuais da indústria alimentar com elevadas concentrações de matéria orgânica, tem como consequência a diminuição do nível de oxigénio dissolvido (OD) no meio recetor com consequências para todo ecossistema (Kaçar, Alpay, & Ceylan, 2003; Barrera-Díaz, Frontana-Uribe, Roa-Morales, & Bilyeu, 2015; Carvalho, Prazeres, & Rivas, 2013).

➤ Indústrias químicas e petroquímicas

As águas residuais produzidas pelas indústrias químicas e petroquímicas contêm uma elevada diversidade de componentes, tais como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos de petróleo.

A fração aromática é composta maioritariamente pelos hidrocarbonetos aromáticos, tem como consequências a sua toxicidade e persistente no ambiente. Estes compostos têm recebido recentemente maior atenção devido à sua mobilidade e persistência no ambiente e possível carcinogenicidade (Brito, 2010).

Para melhorar o uso da água, conta-se com a introdução de tecnologias de reciclagem da mesma nos vários processos de produção, que consiste no aperfeiçoamento do tratamento de fim de linha, através da introdução de novas técnicas, pelo menos para o pré-tratamento da água residual.

Com efeito, apesar de o tratamento biológico estar a ser aplicado satisfatoriamente, isto não significa que um pré-tratamento não permita melhorar a eficiência final (Stepnowski, Siedlecka, Behrend, & Jastorff, 2002).

➤ Indústrias têxteis

As águas residuais originadas pela indústria têxtil são caracterizadas por uma forte coloração derivada da utilização de corantes industriais, mas também pela elevada salinidade, temperatura e variação de pH.

O uso da coloração devido aos corantes usados bloqueia a transmissão de luz na água contribuindo para a diminuição de oxigénio dissolvido nos meios naturais, afetando os ciclos da vida aquática e dificultando a aplicação de tratamentos biológicos (Chen, Lei, & Yue, 1999).

Como supramencionado, a grande causa da poluição nas águas residuais associadas às indústrias têxteis deriva dos corantes sintéticos, notando que, atualmente a maior classe de corantes sintéticos é a família azo que tem características bio refratárias (Abreu, 2017).

Este tipo de poluente necessita de tratamentos cada vez mais eficazes, não só para cumprir as regras de descarga cada vez mais restritivas, mas também por razões de ordem estética antes de a água residual ser descarregada no meio recetor (Barrera-Díaz, Frontana-Uribe, Roa-Morales, & Bilyeu, 2015).

➤ Indústrias Farmacêuticas

A grande preocupação da indústria farmacêutica deve-se há enorme variedade dos constituintes dos seus produtos, o que dificulta o tratamento das águas residuais e podem ter poluentes persistentes no ambiente.

Os efluentes da produção de fármacos têm diversos constituintes, tais como, solventes ou outros aditivos, pequenas quantidades de reagentes, produtos

intermediários e os princípios ativos em si, com isto vai resultar numa CQO muito elevada tornando o tratamento biológico pouco efetivo. Outro problema é a tendência atual de sintetizar drogas, que são resistentes aos processos biológicos, para permitir um tempo de residência mais longo nos organismos (Brito, 2010).

As dificuldades de tratamento destes poluentes têm como consequência a disseminação destes em águas superficiais e subterrâneas, água potável, no mar e em efluentes de ETAR podendo causar graves problemas ambientais e consequentemente de saúde pública (Mendes, Castro, Pereira, & Júnior, 2005; Barbosa, 2008)

➤ Indústrias de curtumes

Na indústria dos curtumes, a utilização de um grande número de produtos químicos, nomeadamente, agentes de curtimenta, naturais e sintéticos, sais, etc. e consequentemente, produz-se grandes quantidades de efluentes.

Estes efluentes têm normalmente cargas orgânicas muito elevadas e poluentes, exemplificando, sulfito, crómio, óleos, resinas, detergentes e biocidas.

Além disso, diversos dos poluentes contribuem para uma CQO elevada e têm uma biodegradabilidade bastante baixa que apresentam tipos de compostos orgânicos que se caracterizam por serem bio refratários e por representarem um perigo para o ambiente devido ao seu nível de toxicidade, baixa biodegradabilidade e acumulação potencial nos tecidos de plantas e animais (Levy, 2000).

➤ Indústria do papel

A indústria de papel é internacionalmente considerada uma das mais poluidoras devido à quantidade de efluentes gerados nos seus processos.

Para se ter uma ideia da dimensão da emissão de poluição deste tipo de indústrias em termos médios, é necessário em média 75 a 225 m³ de água por tonelada de pasta de papel, gerando, posteriormente, cerca de 2000 m³/d. (Sousa, 2005). Estas águas residuais são caracterizadas por apresentarem uma elevada CQO e, em contraste, uma carência bioquímica de oxigénio (CBO₅)

bastante baixa, resultando num rácio de CBO₅/CQO entre 0,02 e 0,07 que traduz uma baixa biodegradabilidade (Rizzo, 2011).

A indústria do papel com a utilização de dióxido de cloro conduz à formação de diversos compostos clorados, como cloratos (inorgânicos) e dioxinas e furanos e a presença destes compostos influencia não só a CQO dos efluentes como a sua toxicidade (Levy, 2000).

➤ Indústrias metalúrgicas e de mineração

As indústrias metalúrgicas têm como grandes poluentes os metais pesados que são caracterizados por não serem biodegradáveis o que torna um grande problema para o ambiente e seres humanos.

Ao longo dos tempos, foram desenvolvidas várias técnicas para remover metais pesados dos efluentes, tais como precipitação química, troca iónica e separação por membranas. Com o uso de agentes complexantes em diversos processos industriais e na limpeza de solos contaminados com metais pesados resulta num aumento de metais pesados. A ligação dos agentes complexantes aos metais pesados resulta num elemento estável, o que resulta numa difícil remoção deste pela maior parte dos tratamentos comuns.

Assim, para desenvolver novas técnicas e novas formas de tratamento das águas contaminadas com metais pesados, tem que se ter em atenção que além de se abordar o problema dos metais pesados, também tem de se abordar o problema dos agentes complexantes (Avci, Ghorbanpoor, Topcu, & Nurbas, 2017; Barrera-Díaz, Roa-Morales, Ávila-Córdoba, Pavón-Silva, & Bilyeu, 2006).

A caracterização das lamas das indústrias supramencionadas é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Características das lamas industriais

| Parâmetros | Têxtil | Papel | ETAR | Aço |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Matéria seca (%m/m) | - | 42,8 | 32 | 34,5 |
| Matéria orgânica (%) | 63 | - | 69 | |
| pH | 7,6 | 7,2 | 7,5 | 7,7 |
| P (mg P/kg) | 41.000 | 3.700 | 40.286 | - |
| Ca (mg Ca/kg) | 3.130 | - | - | 14.275 |
| K (mg K/kg) | 3.700 | 3.020 | 2.520 | - |
| Mg (mg Mg/kg) | 7.500 | - | - | 5.280 |
| N (mg N/kg) | 70.900 | 15.800 | 15.833 | - |
| Al (mg Al/kg) | - | - | - | 34.744 |
| Fe (mg Fe/kg) | 3.799 | - | - | 30,6 |
| Cu (mg Cu/kg) | 432,9 | 7,3 | 365 | 295,5 |
| Zn (mg Zn/kg) | 619,4 | 28,6 | 1447 | 6.491,8 |
| Cd (mg Cd/kg) | - | <0,4 | 1,42 | 31.268,8 |
| Ni (mg Ni/kg) | 74,6 | 19 | 53 | 34,54 |
| Pb (mg Pb/kg) | - | 9,4 | 62 | 393,2 |
| Hg (mg Hg/kg) | - | <0,3 | 2,4 | - |
| Cr (mg Cr/kg) | 74,6 | 9,8 | 68 | 57,16 |
| Referência | (Pinto, 2014) | (Pinto, 2014) | (Pinto, 2014) | (Ahmadi, 2013) |

2.1.3 Tratamentos das águas residuais industriais

Na indústria o tratamento de águas residuais industriais (ARI) desenvolve-se em várias etapas o que permite a remoção de poluentes ou conversão da matéria dissolvida ou suspensa em espécies que podem ser removidas posteriormente (Cabrita , 2013).

No tratamento de ARI poder constituído pelas seguintes etapas: tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (em alguns casos não é usado

depende do destino da água tratada). O tratamento termina com a remoção e secagem de sólidos.

❖ Tratamento Preliminar

Tem como objetivo a remoção de materiais de grande dimensão presentes no efluente, para evitar riscos de colmatção de tubagens, bombas e outros equipamentos, bem como para minimizar interferências em etapas posteriores de tratamento do efluente. O tratamento preliminar comporta tipicamente processos de crivagem grosseira do efluente.

❖ Tratamento primário

O tratamento primário consiste em separar os sólidos sedimentáveis e material flutuante diminuindo assim os sólidos suspensos na água e a CBO associada a estes sólidos, a base desta operação é a separação sólido-líquido que recorre a separação gravítica, o processo físico é executado em decantadores primários.

Para aumentar a eficiência da decantação primária adiciona-se um coagulante, que tem como objetivo destabilizar a superfície carregada negativamente da partícula, assim vai permitir a formação de flocos (Cabrita, 2013). É necessário ter uma mistura rápida para facilitar o contato entre o coagulante e as partículas e para auxiliar a formação de flocos.

Na floculação, a formação dos flocos nem sempre ocorre de forma suficientemente rápida, por isso, recorre-se à utilização de polieletrólitos.

Em termos de aplicações, o tratamento físico-químico é muito frequente no tratamento de águas, no entanto, sendo cada vez mais utilizado no tratamento de ARI, com o objetivo de condicionar os efluentes com origem industrial. Assim é possível melhorar o desempenho dos decantadores, aumentando a remoção de sólidos em suspensão e de CBO em decantadores primários (Metcalf & Eddy, 2014).

Geralmente, o tratamento primário permite remover entre 50 a 70 % dos sólidos em suspensão e 25 a 40 % da CBO₅ (Metcalf & Eddy, 2014).

❖ Tratamento secundário

O tratamento secundário tem como objetivo principal oxidar matéria orgânica dissolvida de forma a obter produtos finais aceitáveis e assim incorporar sólidos coloidais num floco biológico e conseguir transformar ou remover nutrientes, como fósforo e azoto, aproveitando a capacidade dos microrganismos de oxidarem a matéria orgânica (Metcalf & Eddy, 2014).

Os sistemas de tratamento biológico podem ser classificados: biomassa suspensa (ex. lamas ativadas), biomassa fixa (ex. leitos percoladores) e híbridos (ex. biofiltros).

Nos sistemas de biomassa suspensa, os microrganismos responsáveis pelo tratamento estão em suspensão no líquido, utilizando métodos de mistura apropriados, devido à existência de concentrações de sólidos e matéria orgânica extremamente elevadas (Jordão, 2013).

O processo de biomassa suspensa mais utilizado no tratamento de águas residuais é o das lamas ativadas, constituído por um tanque de arejamento onde ocorre a oxidação da matéria orgânica por parte dos microrganismos ativos. Geralmente, os tanques de arejamento têm agitação e arejamento para controlar os níveis de oxigénio. Posteriormente, as águas residuais provenientes do tanque de arejamento passam para o decantador secundário onde a biomassa sedimenta. Parte desta biomassa é novamente recirculada para o tanque de arejamento, com o objetivo de manter um funcionamento equilibrado do processo (Metcalf & Eddy, 2014).

Nos sistemas de biomassa fixa, a oxidação da matéria orgânica consiste em fazer passar a água a tratar por um biofilme, constituído por microrganismos, que se encontram fixados num material de suporte inerte.

Um dos processos mais conhecidos de biomassa fixa são os leitos percoladores. Os leitos percoladores consistem em tanques com distribuição da água residual no topo do material de enchimento não submerso. Esse material por ser pedras, gravilha, escória, areia, e uma grande variedade de plásticos e outros materiais sintéticos. Ao nível da biomassa em excesso esta vai-se

desprendendo do biofilme existente no enchimento, sendo necessária uma etapa posterior de decantação secundária e o envio das lamas para tratamento. A lista de processos de biomassa fixa não acaba com os leitos percoladores, havendo também, por exemplo, discos biológicos e biofiltros que são alternativas mais compactas e versáteis (Levy, 2000).

Ao nível das aplicações, os processos biológicos são normalmente mais utilizados no tratamento de águas residuais domésticas ou urbanas, porém poderão também ser empregues no tratamento de águas residuais industriais. (Metcalf & Eddy, 2014).

❖ Tratamento Terciário

O tratamento terciário tem como objetivo controlar os nutrientes e desinfetar para eliminar microrganismos. O reagente mais usado é o cloro, sendo este químico o mais comum e menos dispendioso, mas não é completamente eficaz para a remoção de vírus. No entanto existem outros processos mais avançados, tais como: a ozonização, raios ultravioleta, filtração por areias e membranas.

O esquema convencional no tratamento de águas residuais industrial é apresentado na Figura 1.

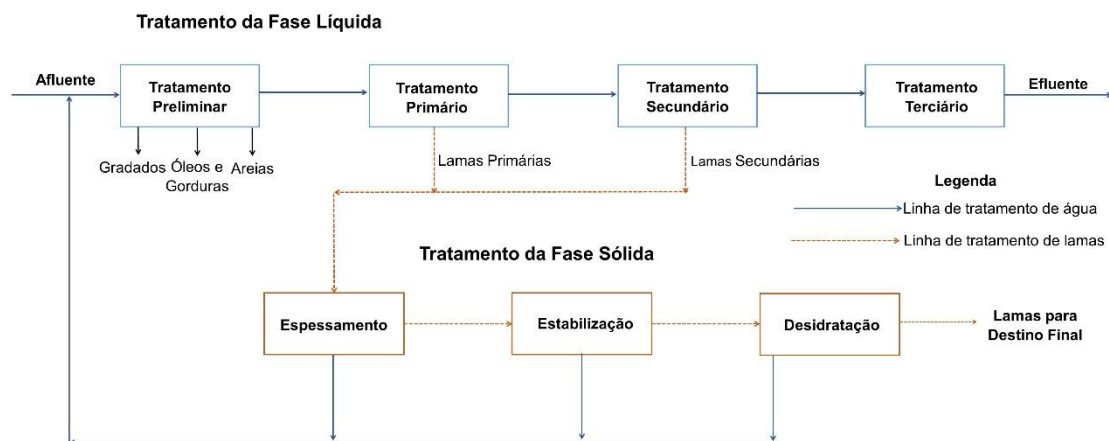


Figura 1 – Esquema de tratamento convencional de águas residuais industriais

2.2 Lamas

2.2.1 Definição de Lamas

O Comité Europeu de Normalização define lamas como “mistura de água e de sólidos separados de diversos tipos de água como resultado de processos naturais ou artificiais” (CCE, 2000). Esta definição engloba todas as lamas resultantes do tratamento de águas residuais urbanas, de águas para abastecimento público e do tratamento de águas residuais industriais.

O tipo de lamas varia de acordo com o tipo de tratamento e o método de exploração e pode-se ter três grandes tipos de lamas: primárias, secundárias e terciárias (Barbosa, 2008).

➤ Lamas primárias

As lamas produzidas são compostas praticamente por sólidos sedimentáveis, designando-se por lamas primárias. Este tipo de lamas podem conter um forte odor, principalmente se ficarem retidas por um tempo elevado nos decantadores e em condições de elevada temperatura.

➤ Lamas secundárias

Neste tipo de lamas os processos que predominam são os tratamentos biológicos, em que consiste na transformação da matéria orgânica pelo metabolismo microbiano, como resultado dessa mesma atividade microbiana há produção de biomassa que é constituída por frações orgânicas e inorgânicas, assim estas lamas são chamadas por lamas secundárias.

As características e as quantidades deste tipo de lamas variam com as taxas de crescimento e as taxas metabólicas dos vários microrganismos intervenientes e o processo biológico envolvido.

➤ Lamas terciárias

As lamas geradas são resultantes de processos físico-químicos e/ou biológicos conducentes à remoção de nutrientes (azoto e fósforo), e/ou sólidos suspensos totais (para afinamento da água residual tratada, de modo a ser sujeita ao processo de desinfeção).

No caso de serem resultantes de processos físico-químicos, embora a quantidade de lamas dependa do tipo de reagentes usados e das taxas a que são adicionados, não existe uma relação teórica claramente definida entre a massa de químicos adicionados e a massa de lamas produzida (Silva, 2015).

2.2.2 Tratamento de Lamas

As lamas são o resultado da remoção da matéria orgânica ou outros poluentes do efluente e, por isso, necessitam de um tratamento adequado para que tenham um destino final aceitável, como a aplicação nos solos ou outro tipo de valorização (Cabrita, 2013).

Em função das características das lamas, estas poderão ser submetidas a diferentes tipos de tratamentos, nomeadamente espessamento, estabilização, condicionamento e desidratação, influenciando as características físicas, químicas e microbiológicas das lamas. A composição das lamas permite selecionar os tratamentos mais adequados e o seu destino final.

Os principais tratamentos de lamas de ETAR apresentam-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Tratamento de lamas de ETAR

(Metcalf & Eddy, 2014)

| Tratamento | Objetivo |
|-------------------------------|---|
| Operações Preliminares | |
| Trituração | Redução do tamanho de partícula |
| Gradagem | Remoção de materiais fibrosos |
| Desarenação | Remoção de areias |
| Mistura | Homogeneização dos fluxos de sólidos |
| Espessamento | |
| Espessamento gravítico | |
| Flotação de ar difuso | |
| Centrifugação | Redução de volume e obtenção da densidade, estrutura e teor de sólidos adequados ao encaminhamento para processos subsequentes. |
| Filtros de banda | |
| Mesa de espessamento | |
| Tambor rotativo | |

Tabela 3 – Tratamento de lamas de ETAR (continuação)

| Tratamento | Objetivo |
|------------------------------------|---|
| Estabilização | |
| Estabilização química (cal) | |
| Digestão anaeróbia | Redução dos agentes patogénicos presentes nas lamas e redução dos odores libertados e eliminar o potencial para a putrefação. |
| Digestão aeróbia | |
| Compostagem | |
| Condicionamento | |
| Condicionamento químico | Destabilização da carga iónica das partículas |
| Condicionamento térmico | |
| Desidratação | |
| Leitos de secagem | |
| Filtro banda | Redução do teor de humidade e do volume das lamas |
| Filtro prensa | |
| Centrífuga | |
| Secagem | |
| Por pulverização | Redução elevada do teor de humidade, do peso e volume de lamas |
| Forno rotativo | |

❖ Operações preliminares

No tratamento da fase sólida também se podem implementar algumas operações prévias para facilitar os tratamentos seguintes, tais como: trituração, gradagem, desarenação e mistura. Tem como objetivo a redução do material filamentoso de grandes dimensões, separação das areias e uma homogeneização das misturas (Sousa, 2005).

❖ Espessamento

O espessamento visa remover parte da fração líquida das lamas para que assim exista uma diminuição do seu volume, em que o material resultante se encontre com uma elevada concentração de sólidos.

A redução de volume de lamas permite diminuir, principalmente, os custos nos tratamentos seguintes, com o decréscimo da dosagem substâncias químicas necessárias para o seu condicionamento. Assim como na redução da energia necessária nos digestores ou no combustível que é necessário para a secagem ou incineração. Também reduz os custos do transporte de lamas para o destino final (Sousa, 2005).

A operação de espessamento de lamas é efetuada normalmente em tanques de sedimentação, espessadores gravíticos e bacias de armazenamento (Metcalf & Eddy, 2014).

❖ Estabilização

A estabilização tem como objetivos reduzir a quantidade de organismos patogénicos, eliminar odores desagradáveis, reduzir/eliminar o potencial de putrefação de lamas. Para a estabilização das lamas, destacam-se as seguintes operações, estabilização química com cal, a digestão anaeróbia (DA) e aeróbia e a compostagem (Silva, 2015).

O processo de estabilização química remete para a adição de cal às lamas com o objetivo de elevar o seu pH para assim destruir ou inibir os microrganismos responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos.

A digestão anaeróbia das lamas envolve a decomposição da matéria orgânica e inorgânica na ausência de oxigénio e assim possibilita a conservação e reutilização da energia e a reutilização das lamas estabilizadas. Também permite uma redução da massa, essencialmente da fração volátil, diminuindo o poder de putrefação das lamas e o volume para deposição final.

Numa primeira fase da digestão, as bactérias facultativas transformam o substrato orgânico complexo em ácidos orgânicos de cadeia curta. Numa segunda fase, as bactérias estritamente anaeróbias (metanogénicas), convertem estes ácidos em metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e outros gases vestigiais, formando o biogás (Ariunbaatar, Panico, Esposito, Pirozzi, & Lens, 2014).

A digestão aeróbia de lamas consiste num processo de oxidação e decomposição da parte orgânica das lamas na presença de oxigénio, por microrganismos (Sousa, 2005).

O processo de compostagem é um processo que pode ocorrer em condições anaeróbias ou aeróbias sendo desenvolvido por uma população de microrganismos, que se divide em duas fases distintas: na primeira ocorrem reações bioquímicas de degradação e, na segunda fase, ou mais conhecida como maturação, ocorre a humificação, dando origem a um produto final estável. Cerca de 20 a 30% dos sólidos voláteis são convertidos em dióxido de carbono e água (Gonçalves & Leitão, 2001).

❖ Condicionamento

O condicionamento das lamas tenta melhorar as características de desidratação das lamas. Este tipo de operação pode ser feito por adição de químicos que consiste em neutralizar ou desestabilizar as ligações químicas ou físicas atuantes nas partículas coloidais e no material particulado em suspensão, imersos em meio líquido (Silva, 2015).

Existe também o tratamento térmico, que funciona simultaneamente como processo de condicionamento e estabilização, ao serem impostas temperaturas elevadas (177 a 240 °C), sob pressão, durante curtos períodos de tempo (15 a 40 min) (Metcalf & Eddy, 2014).

❖ Desidratação

A desidratação das lamas tem como objetivo remover parte da sua humidade com vista à redução de volume. Existe diversificação de métodos para a desidratação das lamas, tais como, a evaporação e percolação natural e outros como a filtração, compressão, centrifugação e compactação (Andreoli & França, 2003). A escolha do dispositivo de desidratação deve ser em função do tipo de lamas a ser desidratada, o espaço disponível e o destino final das mesmas (Sousa, 2005).

Nos leitos de secagem o tratamento de lamas digeridas consiste na desidratação através da radiação solar. No entanto estes sistemas são muito dependentes das condições atmosféricas, pelo que nos últimos anos aplica-se a secagem com radiação solar em estufa (Figura 2), o que permite evitar a entrada de águas nos meses de maior precipitação. As principais vantagens deste sistema são sobretudo o seu baixo custo, a fácil manutenção e o teor de sólido final elevado.

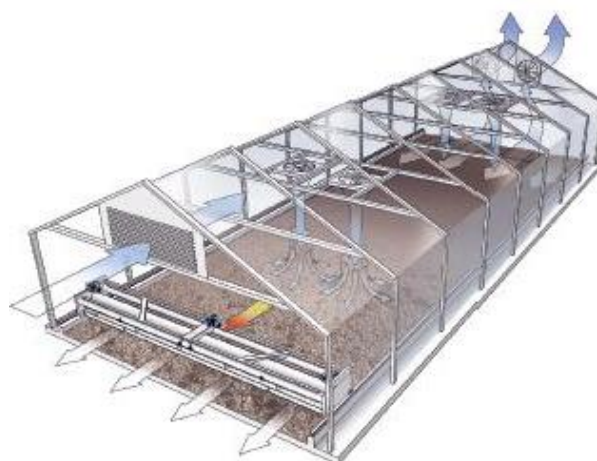


Figura 2 – Estufa de secagem de lamas por radiação solar

As lagoas de secagem são outro método de desidratação de lamas usado quando existe área disponível, é algo semelhante aos leitos de secagem, no entanto, neste caso, as lamas são colocadas a uma profundidade três a quatro vezes superior e a desidratação pode acontecer de três formas: drenagem, evaporação e transpiração. A evaporação é o processo mais importante, pelo que as lagoas devem ser colocadas em locais com taxas de evaporação elevadas. A remoção das lamas é efetuada quando estas atingem uma concentração de sólidos, na ordem dos 25 a 30% (Garelha, 2013).

Posteriormente, verificam-se os sistemas mecânicos de desidratação de lamas, podendo-se destacar os seguintes: centrifugação, desidratação por filtração, ciclones e peneiras, todavia os dois primeiros os mais usuais em ETAR.

A centrifugação é usada para separar duas ou mais fases de densidades diferentes, mas muito usada para separar sólidos em suspensão de um meio

líquido, consiste em envolver a aplicação de uma força centrífuga à mistura, que acelera a separação das frações com diferentes densidades.

A separação entre os sólidos e os líquidos é feita dentro de um tambor rotativo cilíndrico, em cujas paredes internas onde a fase sólida é concentrada e removida continuamente por um raspador na forma de rosca e assim recolhida numa caixa e transferida para uma esteira transportadora. A parte líquida é recirculada no processo de tratamento (Sousa, 2005).

Para melhorar a eficiência da separação entre as fases é muito usual adicionar-se polímeros que ajudam na agregação e a sedimentação das partículas sólidas. Concentrações de sólidos da ordem de 30 a 35% têm sido atingidas com a utilização de centrífugas (Metcalf & Eddy, 2014).

A filtração das lamas consiste em fazer passar a solução a filtrar por um meio poroso onde ficam retidos os sólidos que se pretendem retirar. A eficiência da filtração será função das características das lamas a desidratar e, normalmente, são adicionados químicos a montante do processo, de forma a aumentar o conteúdo de sólidos, reduzir os sólidos filtrados e melhorar as características de desidratação.

Os principais equipamentos de desidratação mecânica por filtração utilizados são os filtros prensa (Figura 3), filtros de banda e os filtros a vácuo.



Figura 3 - Filtro Prensa

❖ Secagem Térmica

A secagem térmica de lamas consiste na redução da humidade através da evaporação da água para um meio insaturado, onde se utiliza a aplicação de energia térmica. O aquecimento usado é conduzido até um ponto inferior ao de destruição da matéria orgânica, logo, os sólidos totais presentes são mantidos praticamente inalterados, para se conseguir remover a água.

Pode-se aplicar este tratamento quando se pretende obter teores de ST até 90% a 95%, e conseqüentemente, permitir reduções significativas dos volumes de lamas produzidas, sendo possível reduzir o custo que está associado às linhas de tratamento situadas a jusante, ao armazenamento e ao seu transporte para destino final (Sousa, 2005).

Distinguem-se dois tipos de secadores, os secadores diretos e os secadores indiretos. Nos secadores diretos o fluido térmico está em contacto direto com as lamas. Nos secadores indiretos, a lama está separada do fluido por uma superfície intermediária.

A secagem produz um gás que é libertado para a atmosfera e um subproduto líquido. O gás pode ser uma fonte de maus odores e emissões visíveis (cinzas), sendo necessário o seu tratamento. O subproduto líquido é por vezes recirculado para o início do tratamento da fase líquida ou, quando necessário, tratado separadamente (Novak & Lynch, 1990).

2.2.3 Destino final das lamas

O destino final mais adequado para as lamas industriais tratadas é um problema pertinente, devido às crescentes restrições para a deposição em aterro e aos problemas ambientais inerentes.

Atualmente, os destinos finais mais utilizados são: a deposição em aterro sanitário, a valorização agrícola, através da sua aplicação no solo como corretivo e fonte de nutrientes e a incineração. Existem ainda outros destinos menos usados na produção de agregados leves.

A deposição em aterro deve ser a última alternativa para o destino final das lamas, tanto em Portugal como na maior parte dos países europeus, face ao

objetivo de diminuir a deposição em aterros de materiais eventualmente recicláveis ou valorizáveis por outras vias, nomeadamente os resíduos orgânicos e, em particular, as lamas de ETAR (Novak, 2006).

A deposição em aterros sanitários tem riscos devido à contaminação das águas subterrâneas, por lixiviação e a produção de odores desagradáveis, pela geração de condições anaeróbias e sépticas, que exigem uma correta monitorização de todo o processo. Para reduzir estes riscos, importa que as lamas sejam previamente estabilizadas antes de serem depositadas em aterro.

A valorização agrícola das lamas visa tirar partido do valor fertilizante das lamas, nomeadamente a sua riqueza em matéria orgânica e nutrientes, tornando-as num produto útil no processo produtivo das culturas. Contudo essa aplicação está condicionada por diversos fatores: características dos solos, as características das lamas, o tipo de solo, a profundidade do nível freático, a proximidade a áreas críticas e acessibilidade.

A incineração de lamas consiste numa combustão completa, sendo o processo de tratamento das lamas que oferece maior redução do volume para disposição final, logo existe destruição das substâncias orgânicas presentes na lama através da combustão, na presença de excesso de oxigénio (Novak, 2006).

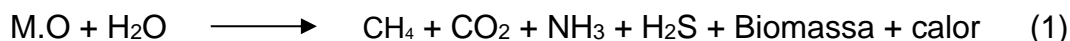
2.3 Digestão Anaeróbia

2.3.1 Características do processo de digestão anaeróbia

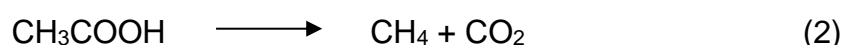
A digestão anaeróbia é um dos processos mais antigos e usados para a estabilização de resíduos orgânicos devido a ter impactes ambientais reduzidos em relação às outras formas de tratamento e ao seu alto potencial de valorização energética (Ariunbaatar, Panico, Esposito, Pirozzi, & Lens, 2014)

A DA consiste na utilização de microrganismos para converter a matéria orgânica (MO) complexa principalmente em metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e sulfureto de hidrogénio (H₂S), na ausência de oxigénio (O₂) (Gonzalez-Fernandez, Sialve, & Molinuevo-Salces, 2015), resultando também uma fração sólida designada por digerido (lamas digeridas).

A reação da DA pode genericamente ser representada pela Expressão 1.



Mais especificamente, as bactérias metanogénicas produzem metano e possibilitam a remoção de carbono orgânico, reduzindo o ácido acético a metano e dióxido de carbono pela via acetoclástica, (Expressão 2), também reduzem o dióxido de carbono a metano e água, pela via hidrogenotrófica (Expressão 3).



A composição média do biogás obtido na DA é de 55 a 70% de metano e 30 a 45% de dióxido de carbono (Ariunbaatar, Panico, Esposito, Pirozzi, & Lens, 2014), que varia em função dos diferentes tipos de substratos usados no processo, nomeadamente: lamas domésticas, resíduos resultantes da atividade agropecuária, fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos e efluentes resultantes da atividade industrial (indústria de bebidas, produtos alimentares, processamento de papel, matadouros, químicos, leite, cosméticos, entre outros).

A DA que ocorre naturalmente em aterros não apresenta a mesma eficiência que a DA em digestores anaeróbios, visto que, parte do biogás é libertado para atmosfera, contribuindo para o aumento dos gases de efeito de estufa e porque não é possível controlar as condições ótimas de degradação, como por exemplo, temperatura, mistura, pH (Pereira, 2013).

O processo da DA ocorre em quatro etapas diferentes: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (Ariunbaatar, Panico, Esposito, Pirozzi, & Lens, 2014).

➤ Hidrólise

A hidrólise é a primeira etapa onde ocorre a redução de polímeros orgânicos complexos (lipídeos, proteínas e glícidos), em moléculas solúveis mais simples (ácidos orgânicos de cadeia longa, aminoácidos e açúcares) através de enzimas extracelulares, assim verifica-se que as moléculas de maior peso molecular são

transformadas em compostos dissolvidos de menor peso molecular (Pereira, 2013).

Nesta etapa, a conversão de compostos insolúveis, como o material celulósico, pode constituir um dos passos limitantes do processo de digestão anaeróbia. A hidrólise destes compostos pode influenciar o nível de carbono disponível para a produção de biogás.

Para os substratos que se apresentam na forma particulada, pode verificar-se a inibição do processo, devido a acumulação excessiva de ácidos orgânicos voláteis, dado que a elevada dimensão das partículas reduz a sua superfície de contacto com os microrganismos (Crespo, 2013).

➤ Acidogénese

A acidogénese é também conhecida como a fermentação ácida, visto que nessa fase os compostos que foram reduzidos na hidrólise são degradados pelas bactérias fermentativas, obrigatórias e facultativas. Essas bactérias possuem um metabolismo variado de onde resultam produtos fermentativos diversos como os ácidos gordos voláteis de cadeias curtas e álcoois (Alves, 2015).

Nesta fase, o hidrogénio (H_2) tem um papel muito importante, já que a quantidade e o tipo de produtos obtidos vai depender da sua pressão parcial no digestor, visto que está dependente da atividade das bactérias utilizadoras de H_2 (Alves, 2015). Nos digestores anaeróbios com boas condições operacionais, a concentração de hidrogénio é normalmente muito baixa devido à sua utilização pelas bactérias que o consomem (Pereira, 2013).

➤ Acetogénese

As bactérias acetogénicas nesta etapa continuam a degradação dos compostos formados durante a acidogénese, como por exemplo os ácidos orgânicos, álcoois, entre outros. A degradação desses compostos forma os substratos diretos para as bactérias metanogénicas, que são os responsáveis pela produção de metano (hidrogénio, dióxido de carbono e acetato) (Ariunbaatar, Panico, Esposito, Pirozzi, & Lens, 2014).

As bactérias acetogénicas que intervêm no processo, dividem-se nas produtoras obrigatórias de hidrogénio e as consumidoras. As primeiras transformam por oxidação anaeróbia os ácidos orgânicos voláteis (AOV) em acetato e as segundas produzem acetato a partir de dióxido de carbono e hidrogénio, contribuindo para a baixa pressão de hidrogénio no sistema (Pereira, 2013).

➤ Metanogénese

Na etapa final do processo de DA ocorre a formação do metano e do dióxido de carbono, através do consumo de acetato, dióxido de carbono e hidrogénio (Pereira, 2013).

Nesta etapa, o metano gerado pelas bactérias metanogénicas pode ser produzido através de duas vias principais que se diferenciam pelo tipo de substrato utilizado. As bactérias hidrogenotróficas, que utilizam o hidrogénio e o carbono proveniente do dióxido de carbono para dar origem ao metano, e também as bactérias acetoclásticas, que utilizam o acetato como fonte para a produção do metano. De acordo com Crespo (2013), quase 70% do metano é proveniente do acetato.

As bactérias metanogénicas dependem do bom funcionamento de todas as fases anteriores para o fornecimento dos substratos adequados para a sua atividade.

O esquema do processo de DA é apresentado na Figura 4.

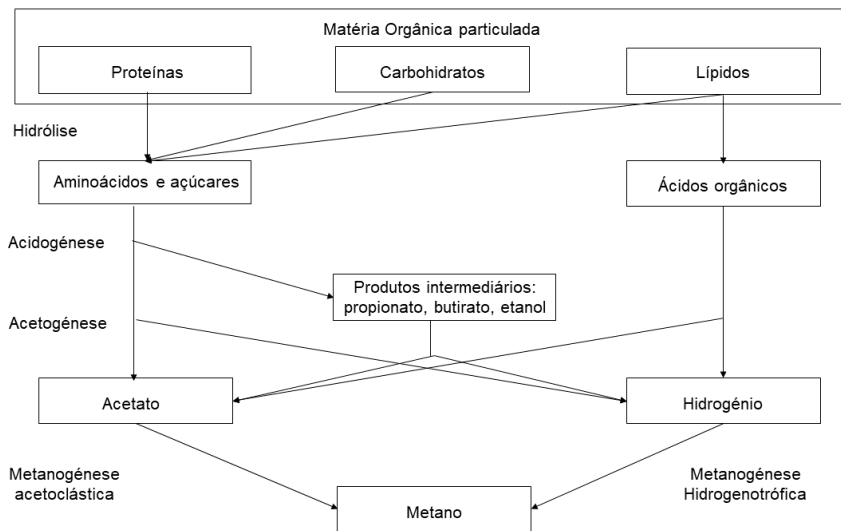


Figura 4 – Esquema das fases da Digestão Anaeróbia

(GUJER & ZEHNDER, 1983)

Em Portugal, a energia proveniente do biogás, advém maioritariamente dos aterros sanitários, estações de tratamento de águas residuais e estações de tratamento de resíduos urbanos, representando apenas 1% do total das fontes de energia renováveis, (Renováveis, 2019).

2.3.2 Fatores que influenciam o processo da Digestão Anaeróbia

As diferentes etapas da DA são afetadas por diversos fatores, incluindo o tipo e concentração do substrato, temperatura, sólidos, pH, razão C/N, entre outros, podem afetar o desenvolvimento do processo de DA (Camacho, 2016).

➤ Temperatura

A DA pode ser realizada em diferentes gamas de temperaturas: psicrófila (< 20 °C), mesófila (entre 20 e 45 °C) e termófila (> 45 °C) (Alves, 2015).

Das gamas supramencionadas, de referir que a mais baixa é caracterizada por diminuir o crescimento microbiano, a taxa de utilização do substrato e consequentemente a produção de biogás, é por isso que não é usualmente aplicada à escala industrial. Na maior parte dos casos a gama mesófila é a mais utilizadas, tudo devido ao seu desempenho operacional, porque é a que requer

menor gasto de energia, então é a mais adequada para a produção de metano em que a gamas de temperaturas estão entre 35 a 37 °C (Khalid, Arshad, Anjum, Mahmood, & Dawson, 2011) . A gama termófila apresenta algumas vantagens, como a rápida degradação dos resíduos orgânicos, menor influência da viscosidade, maior produção de biogás e destruição dos microrganismos, mas tem como desvantagem o acréscimo de energia necessária para manter os digestores a temperaturas entre os 45 e 60 °C (Alves, 2015).

É importante controlar a variação da temperatura no digestor, porque é determinante para o bom funcionamento de todo o processo anaeróbio, visto poder afetar os microrganismos das diversas etapas do processo de DA.

➤ Sólidos

O teor de sólidos presentes no digestor anaeróbio está intimamente ligado aos custos de investimentos, uma vez que há maior interesse em processar substratos com elevado teor de sólidos, permitindo, assim, utilizar a maior parte da matéria orgânica residual disponível e um menor volume de digestor (Crespo, 2013). Entanto, a diminuição excessiva de água no processo pode levar à sua instabilização, já que as reações necessitam de água para ocorrer (Alves, 2015). Dessa forma, sugerem um teor mínimo de humidade por volta dos 70% e um teor máximo de 30% de sólidos no reator.

➤ pH

O pH é um parâmetro determinante na atividade enzimática das bactérias responsáveis pela DA, visto que, cada grupo de bactérias apresentam uma maior ou menor tolerância aos valores de pH, concretamente, as acidogénicas que são mais tolerantes a valores mais baixos do que as metanogénicas (Pereira, 2013).

Dessa forma, o pH ótimo para a digestão anaeróbia encontra-se em torno de 7,0 (Khalid, Arshad, Anjum, Mahmood, & Dawson, 2011). Os valores de pH próximos da neutralidade são os ideais, porque em meios ácidos a atividade enzimática é anulada e em meios alcalinos ocorre a produção de substâncias não desejáveis. Assim, o poder tampão é essencial para a estabilidade do

processo, sendo utilizados alguns compostos que contribuem para isto, como o bicarbonato de sódio (Pereira, 2013).

O processo de digestão anaeróbia, geralmente é estável na gama de pH de 6,5 a 7,5 (Abelleira-Pereira *et al.*, 2015).

➤ Alcalinidade

A importância deste parâmetro para a DA, é devido à capacidade de resistência a variações no pH que é causada pelo aumento dos AOV presentes no meio (Santos, 2010). O aumento dos AOV durante as etapas de hidrólise e de acidogénese resulta da presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos de iões como o cálcio, magnésio, sódio, potássio ou amónio.

➤ Razão C/N

Os microrganismos necessitam de diversos nutrientes para o desenvolvimento de seus processos celulares, por isso, os que se encontram em maior proporção na DA são o carbono (C), que representa a fonte de energia dos microrganismos, e o azoto (N), que estimula o crescimento (Pereira, 2013), o que torna a razão entre eles seja determinante no processo. A razão C/N varia dependendo da matéria-prima que é digerida, mas muitos estudos dizem que entre 20/1 a 30/1 pode-se ter um bom funcionamento de todo o processo (Khalid, Arshad, Anjum, Mahmood, & Dawson, 2011), sendo considerado como ótima a razão 25/1 (Yi *et al.*, 2019).

Para o controlo adequado da razão C/N na DA, são utilizadas misturas orgânicas, como por exemplo, resíduos de frutas e vegetais e lamas ativadas, entre outras, para se obter melhores resultados (Khalid, Arshad, Anjum, Mahmood, & Dawson, 2011).

➤ Tempo de retenção hidráulico

O tempo de retenção hidráulica (TRH) é o tempo médio em que o fluxo líquido afluente fica retido no reator, sendo definido como a razão entre o volume útil do digestor e do caudal afluente, podendo expressar-se pela Expressão 4.

$$TRH = \frac{V}{Q} \quad (4)$$

Onde:

TRH - Tempo de retenção hidráulico (d);

V - Volume do digestor (m³);

Q - Caudal de efluente (m³/d).

➤ Tempo de retenção sólidos

O TRS consiste na capacidade dos meios físicos e mecânicos, para reter a biomassa do processo por tempos mais duradouros do que os que se verificam para o escoamento hidráulico, sem provocar o desenvolvimento de zonas mortas ou caminhos preferenciais no interior do digestor (Santos, 2010) e expressa-se na Expressão 5.

$$TRS = \frac{V \times X}{Q_E \times S_E} \quad (5)$$

Onde:

TRS - Tempo de retenção de sólidos (d);

V - Volume do digestor (m³);

X - Concentração de biomassa no digestor (kg SV/m³);

Q_E – Caudal de lamas digeridas (m³/d);

S_E – Concentração de biomassa no efluente (kg SV/m³).

O TRS e o TRH são os iguais quando se trata de um digestor anaeróbico de mistura completa uma vez que não existe retenção de biomassa (Metcalf & Eddy, 2014).

➤ Mistura/agitação

A mistura/agitação é uma operação importante que consiste em manter a uniformidade da concentração de substratos, da temperatura e dos outros fatores ambientais, mas também ajudar a evitar a formação de espuma e a

deposição de sólidos. A agitação do conteúdo do digester também é necessária para garantir o contacto entre os microrganismos e o substrato que resulta em uma melhoria do processo (Santos, 2010).

2.3.4 Digestores Anaeróbios

Os digestores anaeróbios são reatores biológicos em que as reações são realizadas por microrganismos que digerem a matéria orgânica em condições anaeróbias, visando produzir biogás (Moço, 2012).

Os reatores anaeróbios (Figura 5) podem ser classificados em função de alguns parâmetros específicos:

- Concentração de sólidos: pode ser por via húmida (15%) ou via seca (20 a 40 %) (Santos, 2010);
- Gama de Temperatura: psicrófila, mesófila ou termófila;
- Número de estágios do Processo: pode ser de uma etapa, em que é utilizado apenas um digester e de múltiplas etapas, em que são utilizados mais de um digester, geralmente colocados em série (Jacinto, 2014);
- Alimentação: podem ser descontínuos (ou "batch"), os quais são alimentados apenas uma vez, ou seja, a quantidade de substrato colocada inicialmente é digerida e removida do digester após um tempo de retenção fixo, tornando a produção de biogás inconstante, ou podem ser contínuos, nos quais os digestores são alimentados com substrato de forma constante, tornando a produção de biogás também continua (Carrilho, 2012);
- Agitação: pode ser através de pás mecânicas ou com a injeção do próprio gás.



Figura 5 – Digestor anaeróbio e gasómetro da ETAR de Beirolas

2.3.5 Biogás

O biogás depende dos substratos usados, como referido no ponto 2.3.1 e apresentado na Tabela 4, sendo maioritariamente composto por metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), sulfureto de hidrogénio (Pereira, 2015).

Tabela 4 – Composição de biogás de diferentes substratos

(Energy, 2019)

| Componente | RU | Lamas de ETAR | Resíduos agrícolas | Resíduos Indústria Agroalimentar |
|--|--------------|---------------|--------------------|----------------------------------|
| CH₄ (% vol) | 50-60 | 60-75 | 60-75 | 68 |
| CO₂ (% vol) | 38-34 | 33-19 | 33-19 | 26 |
| N₂ (% vol) | 5-0 | 1-0 | 1-0 | - |
| O₂ (% vol) | 1-0 | < 0,5 | < 0,5 | - |
| H₂O (% vol) | 6 (à 40 ° C) | 6 (à 40 ° C) | 6 (à 40 ° C) | 6 (à 40 ° C) |
| Total (% vol) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| H₂S (mg/m³) | 100 – 900 | 1000 – 4000 | 3000 – 10 000 | 400 |

Atualmente, o biogás é considerado uma fonte de energia renovável com várias vantagens sociais e ambientais, visto que, simultaneamente ao produzir-se energia, também se reduz o potencial das emissões de metano, contribuindo para a diminuição dos gases de efeito de estufa.

O biogás é muito usado na produção de energia devido ao seu alto poder calorífico, semelhante ao do gás natural, sendo quatro as alternativas mais básicas: produção de calor e vapor, geração/cogeração de eletricidade, combustível para veículos e produção de produtos químicos (Pereira, 2015). A nível mundial, a principal forma de utilização do biogás é através de calor e eletricidade.

Em 2016, na União Europeia foram produzidos 16,094 milhões de TEP (Tonelada Equivalente de Petróleo) de biogás, o que engloba a produção a partir de lamas de depuração nas estações de tratamento de águas residuais, dos aterros sanitários, e das demais formas, exemplificando os digestores cujas matérias-primas são resíduos de agropecuárias, urbanos, culturas energéticas, entre outros (EUROBSERVER, 2017).

Portugal, em 2016 produziu energia a partir do biogás, correspondente a 82,6 mil TEP, em que 71,2 TEP é de aterros sanitários, 2,6 TEP de ETAR urbanas e industriais e 8,8 TEP de outros processos de digestão anaeróbia (EUROBSERVER, 2017).

O metano é um gás indoor e incolor, que tem um poder calorífico inferior (PCI) de 39,8 MJ/m³ (Renováveis, 2019).

2.3.6 Ensaio potencial metanogénico

A DA ao longo dos tempos tem sido um processo adequado devido a baixos impactes ambientais e assim começou a procura das melhores condições e substratos para se conseguir melhores eficiências de produção de biogás. Logo existe um aumento significativo na realização e publicação de artigos sobre a realização de testes de BMP. Esse crescimento dos testes de BMP pode se observar mais ainda, visto que desde de 2008 a 2015 demonstrou um

crescimento de 100 para quase 500 publicações (Cabrita, Santos, & Barreiros, 2016).

O teste de potencial de metano bioquímico é a técnica geralmente mais usada para avaliar a biodegradabilidade de diferentes substratos ou mistura de substratos, sendo um método valioso para escolher substratos potenciais para a digestão anaeróbia (Santos, 2010).

Existem diversas metodologias para a realização de ensaios em descontínuo, uma das mais utilizadas e atinga é a apresentada por Owen *et al.* (1979), na determinação do potencial metanogénico de águas residuais. Este método baseia-se essencialmente na incubação de uma quantidade de substrato, meio sintético e inóculo anaeróbio, na medição do volume de biogás produzido e na determinação da sua composição

A comparação da biodegradabilidade de diferentes resíduos sólidos é muito problemática devido a vários fatores, como diferentes condições ambientais, metodologias aplicadas e equipamentos de medição.

Numa forma mais concreta os ensaios de potencial metanogénico são considerados como um ensaio padrão, que consiste na incubação em descontínuo de um substrato, em condições ideais de degradação anaeróbia.

O método mais usado consiste praticamente na incubação de uma quantidade de substrato, no meio sintético e inóculo anaeróbio, na medição de volume de biogás produzido e determinar a sua composição.

Para avaliar da produção de metano, esta pode ser obtida por diversos métodos, mas um dos muitos mais usados consiste na recolha de biogás, com uma seringa graduada e injetar no cromatógrafo gasoso para se obter a sua composição (HANSEN *et al.*, 2003)

Estudos com lamas de diversas origens apresentam distintos resultados em ensaios de BMP como se pode verificar na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados de ensaios de digestão anaeróbia com lamas

| Substrato | Inóculo | I/S | Tempo de incubação (d) | Produção de biogás | Referência |
|--|-----------------|------------------|------------------------|--------------------------------------|--|
| Lamas mistas de ETAR | Lamas digeridas | 1/1, 1/3 e 1/8 | 21 | 21,93-76,27 mL CH ₄ /g SV | (Lim, 2013) |
| Lamas desidratadas de uma ETAR | Lamas digeridas | 0,022 gSS/mg CQO | 30 | 67,7-144,7 mLCH ₄ / g SV | (Yan, 2013) |
| Lamas secundárias de ETAR | Lamas digeridas | 2 | 28 | 227-327 mLCH ₄ /gSV | (Abelleira-Pereira <i>et al.</i> , 2015) |
| Lamas da ETAR da indústria de papel e celulose | Lamas digeridas | 2 | 35 | 160 N L CH ₄ /kg SV | (Kinnunen, 2015) |

2.4 Compostagem

2.4.1 Processo de compostagem

A compostagem é um processo de decomposição biológica e de estabilização, onde são usados microrganismos (bactérias, fungos e entre outros), que em condições aeróbias, que decompõem o material orgânico, em dióxido de carbono (CO₂), água e calor. Da compostagem resulta um produto designado por composto. Se o composto for devidamente estabilizado, homogêneo, higienizado e sem substâncias fitotóxicas ou moléculas orgânicas que prejudiquem a qualidade do solo, pode ser armazenado e utilizado na preparação de corretivos orgânicos do solo e de substratos agrícolas, com vantagens agronômicas e ambientais (Brito, 2010)

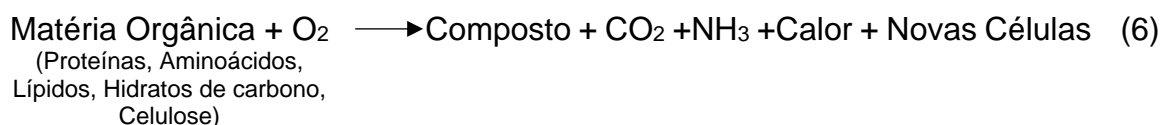
No processo de compostagem para se obter eficiências elevadas é necessário controlar diversos fatores, tais como temperatura, humidade, arejamento, pH, tipo de compostos orgânicos existentes e de nutrientes disponíveis. Se estes se mantiverem ideais para a atividade microbiana, o processo de compostagem será acelerado, caso contrário poderá ser mais demorado.

Na compostagem o teor de humidade de aproximadamente 50%, uma razão C/N de cerca de 25 a 30 e uma temperatura de cerca de 55 °C (Carvalho, 2010).

O processo de compostagem apresenta essencialmente três grandes propósitos:

- Converter material orgânico num material admissível que permita manter a fertilidade dos solos e produzir culturas de qualidade;
- Destruir a viabilidade das sementes de infestantes assim como de microrganismos patogénicos;
- Reduzir e estabilizar a matéria orgânica que se destina ao aterro sanitário.

No início do processo ocorre um período de latência, isto é, a adaptação dos microrganismos ao meio, o que vai acontecer a degradação primeiramente das fontes de carbono mais acessíveis, depois do qual a temperatura começa a aumentar rapidamente, por causa da intensa libertação da energia resultante da degradação da matéria orgânica por organismos que realizam respiração aeróbia, como representado genericamente na Expressão 6.



2.4.2 Fatores que influenciam o processo de compostagem

Nas várias etapas da compostagem existem diversos fatores que podem influenciar o bom funcionamento do processo, tais como, arejamento, temperatura, humidade, pH, razão C/N, e inóculo.

➤ Razão C/N

Os microrganismos para se desenvolverem necessitam de uma variedade de nutrientes, nomeadamente carbono, azoto, fósforo e potássio. Sendo o carbono e o azoto os nutrientes que exercem maior influência no processo, sendo a sua avaliação e controlo algo fundamental para o sistema.

Para razões C/N mais baixas o azoto ficará em excesso e poderá ser perdido como amoníaco causando odores desagradáveis. Para razões C/N mais elevadas a falta de azoto irá limitar o crescimento microbiano e assim o carbono

não será todo degradado implicando que a temperatura não aumente e a que a compostagem se processe mais lentamente.

A razão ótima será função do tipo de materiais. Para a maioria dos materiais uma relação de $25 < C/N < 30$ será a indicada (Trancoso, 2009).

➤ Arejamento e temperatura

Na compostagem os microrganismos precisam de respirar para sobreviver, logo é necessário que o oxigénio seja suficiente no interior da pilha, sendo a concentração mínima requerida de 10% (Brito, 2010).

O arejamento contribui ainda para a remoção de calor e assim regular a velocidade das reações e conseguir eliminar agentes patogénicos, sendo necessário aumentar o caudal de ar para que a temperatura não ultrapassa a gama 45 a 65 °C (Trancoso, 2009) ou diminui-lo quando o efeito pretendido é o contrário.

➤ Humidade

O controlo da humidade da pilha tem a ver com a necessidade de água para que ocorram as reações e a quantidade de ar para que estas se desenvolvam aerobiamente. Os valores indicados de humidade situam-se na gama 40 a 65%, sendo o limite função da porosidade dos materiais a compostar (Brito, 2010). A evaporação da água que se verifica ao longo do processo pode ser compensada por rega evitando o sobreaquecimento da mistura.

➤ pH

O pH é um parâmetro que não implica um impacto significativo no processo devido aos microrganismos crescem em condições de pH diferentes. A gama ideal de pH pode, no entanto, ser definida por um valor entre os 6,5 e 8,0 (Brito, 2010). Durante o processo não existe um grande controlo no pH uma vez que a regulação natural é intrínseca à capacidade tampão da pilha de compostagem, mas pode ser necessário aumentar a capacidade tampão.

➤ Inóculo

Para acelerar o processo, diminuindo o período de latência, pode ser adicionada na nova mistura a compostar que se encontra num estado mais avançado de decomposição, com o objetivo de a população de microrganismos já está mais adaptada às condições da pilha. Convém destacar a importância da preparação de uma mistura de materiais com um conteúdo C/N.

2.4.3 Estabilização do Composto

Para determinar a maturidade do produto da compostagem existem diversos critérios, porque a aplicação de um composto não estável teria efeitos fitotóxicos, destacando-se (Brito, 2010):

- ❖ O declínio da temperatura no final do processo de maturação, uma vez que a libertação de calor é função da taxa de oxidação dos compostos orgânicos;
- ❖ Potencial de reaquecimento da pilha;
- ❖ O decréscimo do conteúdo orgânico do composto, nomeadamente por avaliação dos conteúdos em carbono, sólidos voláteis, cinzas e rácio C/N;
- ❖ A presença de constituintes químicos como os nitratos e a ausência de amónia;
- ❖ Ausência de odores agressivos;
- ❖ Testes de fitotoxicidade e de sementeiras.

O processo de compostagem é desenvolvido por diferentes tipos de microrganismos, predominantemente aeróbios, que decompõem a matéria orgânica, obtendo por esta via o material e a energia necessários à síntese celular e ao crescimento

Na maioria dos casos, distingue-se as bactérias e os fungos que são capazes de metabolizar substâncias mais simples, aminoácidos e açúcares, ou degradar compostos mais complexos como proteínas e hidratos de carbono em monómeros (Silva, 2017).

À medida que a quantidade destes compostos diminui, desenvolve-se a degradação de outros mais complexos, de maior peso molecular e constituído por cadeias químicas mais longas. Isto só é passível de ser realizado por intermédio de organismos mais especializados capazes de produzir enzimas, nomeadamente os fungos, permitindo assim a utilização dos componentes hidrolisados, por microrganismos mais simples. É nas lamas de ETAR, onde estes microrganismos são encontrados com maior quantidade. Face às reações que ocorrem e o conseqüente aumento da temperatura grande parte dos microrganismos patogénicos podem ser destruídos (Mena, 2003).

A utilização das lamas na agricultura pode ter alguns problemas como os odores, a presença de microrganismos patogénicos, os compostos orgânicos indesejáveis, entre outros, os quais podem ser atenuados com a compostagem.

2.4.4 Sistemas de Compostagem

A compostagem é realizada recorrendo ao uso de diversos equipamentos e os sistemas de compostagem dividem-se em dois grupos, os sistemas abertos e os sistemas fechados (Carvalho, 2010).

O principal objetivo dos sistemas fechados consiste numa decomposição controlada e rápida da MO, isto é, a decomposição ocorre sempre com teores elevados de oxigénio, tudo porque o ar é fornecido através de ventilação forçada (Godinho, 2009). Nestes sistemas os resíduos orgânicos são colocados num sistema fechado o que permite o controlo de vários parâmetros durante o processo de compostagem como a temperatura, oxigenação, humidade e o teor de nutrientes (Fernandes & Souza, 2001).

Os sistemas abertos podem ser subdivididos em pilhas estáticas, pilhas estáticas com arejamento e pilhas revolvidas (Brito, 2010).

No sistema de pilhas estáticas com arejamento a mistura a compostar é colocada num local sobre uma base perfurada que permite a injeção de ar na pilha de compostagem. Neste tipo de sistema não há revolvimento mecânico das pilhas de compostagem (Fernandes & Souza, 2001).

Por sua vez no sistema pilhas estáticas o arejamento é fornecido pelo revolvimento da massa da pilha de compostagem com equipamento apropriado, como por exemplo tratores com pá frontal.

2.5 Adsorção

2.5.1 Adsorvatos - Corantes

Um dos grandes problemas da contaminação das ARI é o uso dos corantes sintéticos que são cada vez mais utilizados nas diversas indústrias, tais como têxteis, papel, borracha, plástico, cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentares.

Os corantes, em conjunto com os pigmentos, formam um grupo de substâncias utilizadas na coloração de materiais diversos. Este grupo apresenta, estruturas químicas similares, mas os corantes diferem dos pigmentos desde das suas propriedades, ao uso e metodologia de aplicação. Os corantes são utilizados no tingimento de tecidos, sendo dissolvidos em água antes de serem aplicados, os pigmentos, por sua vez, são aplicados por dispersão sobre uma superfície, não necessitando serem dissolvidos num meio. No entanto os corantes são solúveis em água e os pigmentos são insolúveis.

Os corantes mais utilizados pelas indústrias são corantes sintéticos catiónicos que pertencem à categoria de corantes azo devido à presença de uma ou mais ligações azo e anéis aromáticos (Martins & Nunes, 2014).

Assim a contaminação da água por corantes tem aumentado, por causa da concentração crescente, e de serem substâncias tóxicas, alguns dos corantes até podem ter natureza carcinogénica, que podem afetar a atividade fotossintética na vida aquática e a própria saúde dos seres humanos.

É possível encontramos mais de 10 000 corantes comercialmente disponíveis, a maioria dos quais é difícil de degradar devido à sua estrutura molecular aromática complexa e origem sintética (Martins & Nunes, 2014).

Com o uso extensivo de corantes, como já referido, surgem grandes problemas de poluição na forma de descarga de águas residuais com cor nos meios recetores, o que interfere na transmissão da luz do sol, reduzindo assim a atividade fotossintética. Além do mais, alguns corantes ou seus metabólitos são tóxicos ou mutagénicos e carcinogénico (Arulkumar, Sathishkumar, & Palvannan, 2011).

É possível assim observar e verificar mudanças consideráveis nas características das águas residuais (pH, cor, CQO, etc.) devido aos efluentes com corantes e produtos químicos usados em vários tipos industriais. A presença destas moléculas de corantes complexas, leves e estáveis em águas residuais faz com que os métodos convencionais de tratamento de águas, tais como, sistemas de tratamento primário e secundário, sejam inadequados (Martins & Nunes, 2014).

2.5.2 Adsorção e adsorventes

A adsorção fornece uma alternativa ao tratamento convencional, especialmente se o adsorvente é barato e está disponível no mercado.

A adsorção consiste na interação entre o adsorvato e o adsorvente e pode ser dividida em duas categorias. Nomeadamente, a fisissorção, quando o adsorvato são moléculas fracamente ligadas à superfície por ligações eletrostática e químissorção, quando as moléculas são fortemente ligadas, como consequência de reações químicas que ocorrem a superfície sólida (Moussavi & Khosravi, 2011).

A adsorção é influenciada por diversos parâmetros, alguns relacionados com as características dos adsorventes e dos adsorvatos (ex: porosidade, área específica entre outros).

Os métodos comumente usados para remover corantes em efluentes incluem coagulação/floculação, adsorção, processos de membranas, oxidação catalítica e ozonização, entre outros (Li *et al.*, 2011).

A adsorção tem sido uma opção viável devido à sua alta capacidade de adsorção e simplicidade no design. Os carvões ativados têm sido amplamente utilizados como adsorventes eficientes para remoção de corantes nos efluentes, devido à sua área específica e estrutura, porém, por causa dos custos de produção a sua aplicação em controlo de poluição tem sido restringida (Świdarska-Dąbrowska, Piaskowski, & Zarzycki, 2018).

Atualmente, existe a hipótese de substituir o carvão ativado para remover os poluentes nos efluentes, pois têm sido desenvolvidos muitos estudos focados na produção de adsorventes de baixo custo, a partir de resíduos disponíveis localmente, como resíduos agrícolas, palmeira, casca de romã, folha de árvore de princesa, casca de arroz, e lamas de ETAR ou ETA (Martins & Nunes, 2014).

Alguns estudos (Orlandi *et al.*, 2017) aplicam as lamas como adsorvente para a remoção de corantes em solução aquosa após a carbonização, outros estudos usaram as lamas como adsorvente para remoção de corantes em solução aquosa após tratamento com agente químico (peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio) (Li *et al.*, 2011) e, por fim, outras pesquisas usaram uma lama para adsorver os corantes em solução aquosa (Abreu, 2017).

A espectroscopia UV-Vis é usada para determinar a concentração de moléculas de corante em solução após contato com o sólido adsorvente. A concentração de corante é simplesmente determinada por medição de absorvência a um determinado comprimento de onda (Martins & Nunes, 2014).

Os resultados de ensaios de adsorção com adsorventes de baixo custo na remoção de corantes são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados de estudos de adsorção de corantes com resíduos

| Adsorventes | Langmuir | | | Freudlich | | Referências |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------|-----------|------------------------|---|
| | q _{max} (mg/g) | K _L (L/mg) | R ² | N | K _f (Lmg/g) | |
| Cascas de Pistacho | 389 | 0,0096 | 0,99 | 46,68 | 4,2 | 0,96 (Arulkumar, Sathishkumar, & Palvannan, 2011) |
| Casca de arroz | 11,175 | 0,0015 | 0,99 | 4,02 | 1,04 | 0,99 (Abreu, 2017) |
| Casca de laranja | 107 | 0,023 | 0,97 | 1,57 | 4,73 | 0,98 (Abreu, 2017) |
| Lamas da pasta de papel | 71,6 | 0,01 | 0,91 | 46,68 | 10,97 | 0,99 (Orlandi <i>et al.</i> , 2017) |

Nos resultados apresentados na Tabela 6, verifica-se valor máximo de q_{max} de 389 mg/g para um adsorvente de cascas de pistacho.

2.5.3 Isotérmicas de adsorção

A isotérmica de adsorção representa a curva que descreve a relação entre a quantidade de impurezas adsorvidas por unidade de massa de adsorvente e a concentração de impurezas em solução. A quantidade de impurezas adsorvidas pode ser determinada através da Expressão 7.

$$J = (C_0 - C)B \quad (7)$$

Onde:

C₀ - concentração inicial de impurezas (mg/L);

C - concentração final de impurezas (mg/L);

B - volume de solução (L);

J - massa de impurezas adsorvidas (mg).

As isotérmicas são curvas que representam a variação de (J/m) em função de C, sendo m a massa de adsorvente utilizada. As três isotérmicas mais utilizadas são as de *Langmuir*, de *Freundlich* e de *Brunauer-Emmett-Teller*, notando que só são descritas no presente trabalho as duas primeiras.

➤ Isotérmica de adsorção de *Langmuir*

A teoria de *Langmuir* diz que o fenómeno de adsorção ocorre em sítios específicos na superfície do adsorvente. O modelo da isotérmica de *Langmuir* assume energias de adsorção uniformes na superfície. Assim, o modelo presume que a capacidade máxima de adsorção corresponde à cobertura completa de uma monocamada do adsorvato na superfície do adsorvente (Alves, 2010). A isotérmica de Langmuir é dada pela Expressão 8.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

Linearizando a expressão 8, obtém-se a Expressão 9.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} k_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (9)$$

Onde:

- q_e - quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);
- q_m - quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada com a cobertura de uma monocamada (mg/g);
- k_L - constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir (L/mg);
- C_e - concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L).

A equação (9) representa uma reta de $y = Ax + B$ em que $y = C_e/q_e$, $x = C_e$, em que ordenada na origem $=B (1/q_{\max}k_L)$ e declive $= A (1/q_{\max})$.

➤ Isotérmica de adsorção de Freundlich:

A isotérmica de Freundlich, publicado por Freundlich e Kuster, é um modelo empírico empregado para descrever o equilíbrio de adsorção, a sua forma para sistemas monocomponentes é representada pela Expressão 10 (Alves, 2010).

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (10)$$

Linearizando a Expressão 10 obtém-se a Expressão 11.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

Onde:

- q_e - quantidade de soluto adsorvida na fase sólida (mg/g);
- C_e - concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L);
- K_F - constante de Freundlich (mg/g)(mg/L)ⁿ;
- n - intensidade de adsorção.

A equação (11) representa uma reta de $y=Ax + B$ em que $y = \log q_e$ e $x = \log C_e$, ordenada na origem =B (K_F) e declive = A ($1/n$).

2.6 Aplicação de lamas na construção civil

2.6.1 Produção de cimento

A produção de cimento está dividida em duas fases, a produção de clínquer e a moagem do cimento, consistindo numa série de transformações físicas e químicas das matérias-primas, como o calcário e argilas, através da ação de calor. Este processo consome energia na obtenção da matéria-prima, e principalmente na clínquerização e na produção de cimento (Secil, 2019).

O processo de produção do cimento é apresentado na Figura 6.

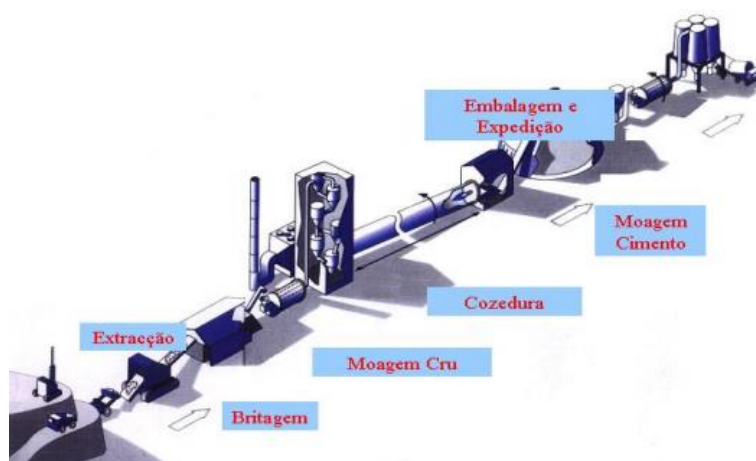


Figura 6 - Esquema do processo de produção de cimento

(Secil, 2019)

A produção de clínquer têm com primeira etapa a extração de matérias-primas minerais como o calcário, a argila, o minério de ferro, areia ou xisto. Na etapa seguinte os materiais são britados e moídos para serem misturados e assim formar uma mistura homogénea, esta mistura de matérias-primas sofrem um pré-aquecimento para tornar as reações químicas no forno mais rápidas e eficientes.

Quando a mistura chega ao forno com temperaturas entre 1400 a 1500 °C, que provocam a redução de óxidos de cálcio, sílica, alumínio e ferro presentes nas matérias-primas, para assim se formar o clínquer. Na segunda fase da produção, o clínquer é moído juntamente com sulfatos de cálcio e possíveis adições de outros minerais, como por exemplo, escórias de altos-fornos, cinzas volantes ou sílica ativa. Assim, obtêm-se cimentos com diferentes desempenhos (Cimpor, 2019).

A composição das matérias-primas tem impacto nos processos de produção e na qualidade do clínquer, as características químicas desses materiais são rigorosamente analisadas e controladas (Cochez & Nijs, 2010).

A produção de cimento é responsável por 5% das emissões de CO₂ a nível mundial, perspetivando-se que essa contribuição seja de 30% em 2050, caso não ocorram alterações significativas das premissas que levaram a essa estimativa (Mehta, 2010).

Nos dias de hoje os resíduos provenientes de processos industriais são cada vez mais utilizados como matérias-primas para a produção de cimento, para substituir parcialmente matérias-primas naturais na produção de clínquer ou substituindo parcialmente o próprio clínquer em cimentos compostos. Geralmente, os resíduos são introduzidos no início do processo de preparação dos materiais, da mesma forma que as matérias-primas tradicionais.

O cimento obtém se a partir da moagem fina de clínquer com gesso (3 a 8 % em massa) mas podem ainda ser incorporadas, exemplificando cinzas volantes, escórias de alto-forno e calcário.

O fabrico do cimento tem associado impactes ambientais, sendo os principais os seguintes:

- ❖ O grande consumo de recursos naturais não renováveis, como o calcário e argila.
- ❖ O elevado consumo de eletricidade e combustíveis fósseis não renováveis, sobretudo o carvão e gás natural).
- ❖ As elevadas emissões de gases de efeito de estufa (GEE), principalmente dióxido de carbono, que são provocadas pela queima do combustível e pela descarbonatação de calcário.

O cimento tem características que estão relacionadas com a composição do seu componente principal, o clínquer. Devido a não se conseguir fazer ensaios de produção de cimento devido não existir um alto-forno no laboratório, posto isto fez-se uma comparação da matéria-prima dos cimentos com as lamas industriais para verificar a possibilidade de incorporar as lamas no processo de produção de cimento.

A composição média do clínquer para a produção do cimento é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição do clínquer para a produção de cimento

(Adaptada Buruberri, 2014; Avci, Ghorbanpoor, Topcu, & Nurbas, 2017)

| Composição Clínquer | Percentagem (%) |
|---------------------|-----------------|
| Óxido de Cálcio | 62 a 68 |
| Óxido de silício | 17 a 25 |
| Óxido de alumínio | 2 a 9 |
| Óxido de ferro | 0,5 a 6 |

Com a análise da Tabela 7, verificou-se que uma das componentes com maior percentagem na composição do clínquer são os óxidos de cálcio.

Na impossibilidade de fazer ensaios de produção de alto-forno, fez-se uma comparação da matéria-prima do clínquer com a composição das lamas industriais (ponto 4.1.1). Verificou-se que o elemento com maior peso na composição das lamas é o cálcio com 15% e logo a seguir o magnésio. Assim, pode-se verificar a hipótese de as lamas industriais fazerem parte da composição da matéria-prima do clínquer para a produção de cimentos.

2.6.2 Produção de argamassas

A argamassa é uma mistura de um ou mais ligantes inorgânicos, agregados e eventualmente adições e adjuvantes, usada para rebocos interiores e exteriores (Buruberri, 2014). A mistura tem que se apresentar homogénea, e oferecer resistência e aderência na fase de endurecimento.

Estas argamassas podem apresentar várias aplicações e utilizações, tais como: argamassas de alvenaria, de revestimento, cimentos-cola e massas para juntas.

Uma boa argamassa é baseada na distribuição granulométrica dos componentes, como o teor de água a adicionar. A durabilidade do material exige também a utilização de componentes com adequado grau de pureza química.

Para testar as características físicas das argamassas, realizam-se testes das resistências mecânicas segundo a NP EN 196-1:2006 (todo o procedimento é detalhado no ponto 4.3.2). Estes testes podem ser feitos com diversos tipos de cimento (ensaio de referência) ou então na substituição parcial do mesmo por resíduos. Resultados de ensaios de referência e com substituição parcial do cimento a 28 dias são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Ensaio de resistência à flexão e à compressão

| Composição argamassa | Resistência à flexão (MPa) | Resistência à compressão (MPa) | Referência |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Cimento 32,5 N e R | | $\geq 32,5$ e $\leq 52,5$ | (NP EN 196-1, 2006) |
| Cimento 42,5 N e R | | $\geq 42,5$ e $\leq 62,5$ | (NP EN 196-1, 2006) |
| Referência (42,5 R) | - | 46 | (Grilo, Pereira, & Costa, 2013) |
| Mármore 5% | - | 41 | (Grilo, Pereira, & Costa, 2013) |
| Mármore 10% | - | 30 | (Grilo, Pereira, & Costa, 2013) |
| Cimento de cal hidratada | 1,6 | 3,6 | (Ferreira, 2012) |
| Cimento | 4,9 | 25,4 | (Ferreira, 2012) |
| Resíduo Petrolífero 5% | 11 | 46 | (Faustino, 2011) |

2.6.3 Outras aplicações das lamas

Como destino final as lamas podem incorporar materiais de construção a título de exemplo a produção de tijolos, argamassas e na própria composição do clínquer (Mageed, Rizk, & Abu-Ali, 2011).

O aumento da concentração de cinza de lamas na composição da argamassa resulta em diminuição do encolhimento da mesma, na densidade aparente, e na resistência à compressão dos provetes produzidos, mas também se verifica um aumento da absorção de água pela argamassa. Apesar destes desvios nos resultados a argamassa com adição de cinza de lamas neste caso de estudo da ETA, a argamassa produzida cumpre com as especificações padrão egípcias conforme o caso de estudo (Mageed, Rizk, & Abu-Ali, 2011).

Também foram feitas pesquisas onde se utilizam as lamas para a fabricação de tijolos simultaneamente com a incorporação de outros resíduos, por exemplo, as cascas de arroz (Chiang, Chou, Hua, Chien, & Cheeseman, 2009).

Com base num estudo, com o objetivo de estudar a viabilidade da aplicação das lamas de ETA como matéria-prima na produção de clínquer, uma pesquisa realizada em Barcelona, testando a substituição da argila pela lama, concluiu

que, a lama do tratamento de água estudada pode ser usada em substituição da argila e em substituição parcial de calcário (Rodríguez, 2011).

Também em Taiwan, pesquisas sobre a utilização das lamas de ETA, lamas de ETAR e de lamas industriais para produção de eco cimentos, demonstraram que essa produção é possível, usando até 20% ou mais de cinzas de lamas em substituição das típicas matérias-primas para a produção de cimento, permitindo economizar matérias-primas minerais.

2.7 Produção de biodiesel por catálise heterogénea

2.7.1 Descrição geral de biodiesel

Os recursos energéticos podem-se dividir em três grandes grupos principais: energia primária, energia secundária e fontes finais de energia.

Existem muitas tecnologias de processo que convertem materiais baseados em biomassa, em combustível de aviação. Algumas dessas tecnologias estão disponíveis em escala comercial ou pré-comercial, enquanto outros ainda estão em pesquisa e desenvolvimento. Essas tecnologias variam e dependem do tipo de matéria-prima (Ozkan, 2019).

São considerados biocombustíveis as substâncias combustíveis produzidas a partir da biomassa, como por exemplo, o biodiesel, biogás e bioetanol.

O biodiesel é um combustível não tóxico e biodegradável, composto por uma longa cadeia de hidrocarbonetos, constituído pela mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, de origem animal ou vegetal. Este é obtido através de óleos vegetais ou animais, que são fontes renováveis (biomassa).

2.7.2 Vantagens e desvantagens do biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável, que possui muitas vantagens quando comparado aos combustíveis fósseis. Em primeiro lugar, não é tóxico, é biodegradável e não entra em combustão facilmente, isto é, devido ao seu alto ponto de inflamação, também é fácil de transportar e armazenar. Outra vantagem

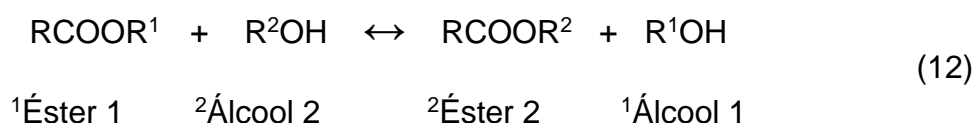
está relacionada com o facto de ser adequada para uso em veículos a diesel, porque as emissões de CO₂ são reduzidas em 50% e as partículas em 30% (Marchetti, 2007).

Existe desvantagens a serem consideradas quando se usa o biodiesel em veículos a diesel, porque o mesmo tende a se dissolver, o que pode acumular resíduos e sedimentos no tanque de combustível, causando entupimentos nas tubagens e injetores dos motores dos veículos. Esse efeito negativo cresce especialmente a baixas temperaturas, devido ao aumento da viscosidade.

2.7.3 Produção de biodiesel

Existem diferentes métodos utilizados para a produção de biodiesel. Alguns deles são pirólise, diluição, transesterificação e transesterificação assistida por micro-ondas.

A transesterificação é uma reação química entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta na presença de catalisador. Em primeiro lugar, os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, e depois os diglicerídeos são convertidos em monoglicerídeos e, por fim, os monoglicerídeos são convertidos em glicerol sob um terceiro passo mecanismo de reações reversíveis, onde é produzido um éster metílico em cada etapa. A reação química da transesterificação é apresentada na Expressão 12.



Este método também tem uma desvantagem: a formação de glicerol no final da reação e o problema da produção de águas residuais na purificação processo (Boro, 2012).

Como reagente, o metanol é geralmente preferido sobre o etanol como o álcool de cadeia curta, porque o metanol é mais económico e reage mais rapidamente do que o etanol.

A transesterificação assistida por micro-ondas é um método usado para aquecer a matéria-prima muito rapidamente necessária para a produção de biodiesel. A irradiação por micro-ondas ativa o grau de variabilidade da polaridade das moléculas e dos iões, por existência de campo magnético em constante mudança (Ozkan, 2019).

Assim, o calor é gerado devido ao atrito molecular, que faz com que a temperatura dos reagentes aumente rapidamente.

2.7.4 Uso do catalisador

O catalisador é a substância que reduz a energia de ativação de uma reação e permite que ela ocorra num curto período de tempo, não inicia uma reação, apenas ajuda a reduzir a energia de ativação de uma reação para superá-la rapidamente e mudar o equilíbrio da reação para o sentido dos produtos.

Existem dois tipos de catalisadores, os homogéneos e heterogéneos, que podem ser usados na produção de biodiesel.

Os catalisadores heterogéneos estão em fases diferentes com reagentes e produtos e estão sempre na fase sólida. No uso de catalisador heterogéneo, a superfície de contacto é muito importante, pois a reação ocorre, principalmente na superfície do catalisador (Lam, 2010).

A produção de biodiesel pode ser realizada na presença de catalisador ou ausência de catalisador. Neste último caso, o tempo de reação é bastante superior e o rendimento da reação é reduzido (Lam, 2010).

Atualmente, existem diferentes catalisadores alcalinos sólidos que foram desenvolvidos para a produção de biodiesel. Um dos exemplos é o óxido de cálcio (CaO), por causa da sua alta resistência básica e baixa solubilidade em metanol (Granados, 2007). Os minerais naturais ricos em Ca podem ser usados como catalisadores de CaO, ou serem produzidos a partir de resíduos inorgânicos dos oceanos/alimentos, como por exemplo as cascas de moluscos, etc. (Ozkan, 2019).

Os métodos de ativação desses materiais pode ser a apenas calcinação, até 850 °C, para converter carbonato de cálcio em óxido de cálcio (Boro, 2012).

3. CASO DE ESTUDO

3.1 OMNOVA Solutions

“A Resintela – Resinas Sintéticas, Lda., empresa antecessora à Resiquímica, foi constituída em 1957, com sede em Lisboa” (OMNOVA, 2019 c). De início existia uma unidade fabril de pequenas dimensões, logo implantada nos atuais terrenos em Mem Martins.

“Em Abril de 1961, a sociedade adotou a denominação de Resiquímica, Resinas Químicas, Lda.” (OMNOVA, 2019 c). O grande objetivo era promover maior valor acrescentado ao produto de base da sua atividade de extração da resina do pinheiro: a colofónia.

A integração num poderoso grupo da indústria química, com o potencial tecnológico e financeiro da Hoechst, permitiu o acesso a novos processos de fabrico que afirmaram a Resiquímica como o maior produtor nacional de resinas.

A Resiquímica concretizou, em abril de 2009, um investimento significativo que, sob o ponto de vista estratégico e operacional, representa uma nova etapa na sua história e determinará o destino da sociedade de forma considerável (OMNOVA, 2019 c).

A empresa reparte a sua atividade na produção e comercialização de produtos destinados a diversos sectores da economia, aos quais correspondem os seguintes mercados completamente distintos (Porto, 2015):

- Tintas e Vernizes: Dispersões aquosas e resinas sintéticas destinadas ao fabrico de tintas e vernizes para o sector da construção civil e indústrias metalomecânicas, de mobiliário, automóvel, gráfica e naval.
- Adesivos: Dispersões aquosas e resinas sintéticas destinadas essencialmente às indústrias de madeira, papel, calçado e à construção civil.
- Têxtil: Dispersões aquosas para acabamentos, estampanaria e não tecidos da indústria têxtil.

- Lacticínios: Produtos de base aquosa destinados ao fabrico de revestimentos para queijo.
- Calçado: Dispersões aquosas destinadas à impregnação de telas para o fabrico de contrafortes.
- Plásticos reforçados: Resinas sintéticas destinadas à construção naval, indústria de botões, mármore sintéticos e plásticos reforçados em geral.

A adequação dos produtos e serviços às necessidades de mercado encontra-se consolidada de forma visível desde o início da década de 90 através da certificação do Sistema de Gestão da Qualidade da empresa de acordo com a ISO 9001.

A Resiquímica foi um dos primeiros subscritores da Atuação Responsável em Portugal; o seu Sistema de Gestão Ambiental está certificado de acordo com a ISO 14001 desde 2007; e detém desde o início de 2008 a Licença Ambiental por um período de 10 anos (OMNOVA, 2019 c).

A empresa possui uma ETAR de águas residuais industriais, ampliada em 1999, com o intuito de minimizar a produção de lamas, o consumo de recursos naturais e a produção de efluentes líquidos.

A Resiquímica faz agora parte da OMNOVA Solutions, líder global em especialidades químicas.

3.2 Descrição da ETAR da OMNOVA Solutions

A ETAR da OMNOVA Solutions é constituída pela linha líquida de tratamento com nível terciário, conforme apresentada na Figura 7.

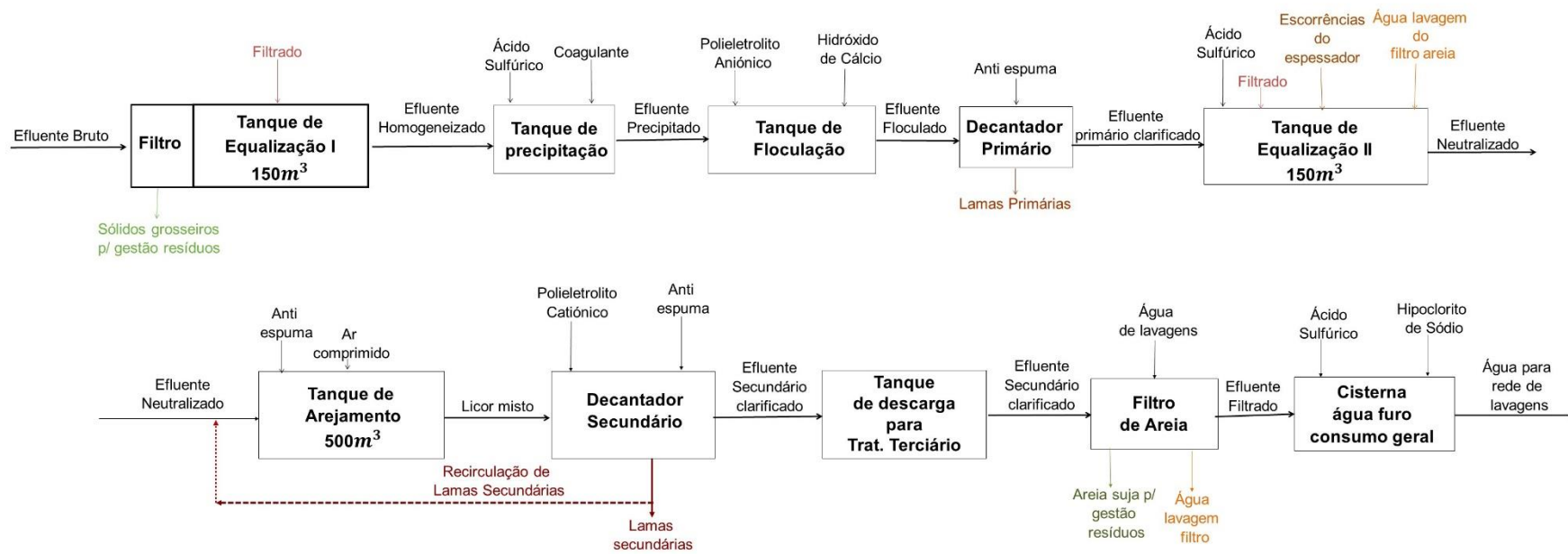


Figura 7 - Esquema de tratamento da ETAR OMNOVA – Fase Líquida

O efluente bruto entra na ETAR, no tanque de equalização I (Figura 8), que têm uma caixa perfurada para retirar os sólidos grosseiros arrastados com o efluente.



Figura 8 - Tanque de equalização I

A operação de equalização vai permitir a homogeneização do efluente e a equalização do caudal. O tanque de equalização I tem capacidade de 150 m³, sendo equipado com agitação mecânica. Neste tanque também é feito a adição de agente anti espuma com o objetivo de evitar a formação de espumas, como apresentado na Figura 8 (OMNOVA, 2019 a).

O efluente homogeneizado entra no tanque de precipitação onde é adicionado ácido sulfúrico para baixar o pH e coagulante (PAX 10) para a coagulação. Neste tanque existe agitação para melhorar as condições de mistura. Ao efluente precipitado é adicionado hidróxido de cálcio e floculante aniônico (Superfloc A120) para ajudar a formação dos flocos.

Após a coagulação/floculação o efluente passa por um decantador primário onde existe a separação entre o efluente clarificado e os sólidos (lamas primárias). As lamas primárias são descarregadas para o tanque de lamas e seguem para a linha de tratamento da fase sólida.

No tanque de equalização II (Figura 9) são recebidos, o efluente primário clarificado, as escorrências do espessador e o filtrado resultante do filtro prensa.

Esta mistura é neutralizada, devido à adição de ácido sulfúrico (OMNOVA, 2019 a).



Figura 9 - Tanque de equalização II

Se necessário existe a possibilidade da adição de Nutrimix (mistura de compostos de azoto e fósforo) para que os microrganismos do tratamento biológico efetuado na próxima etapa, tenham os nutrientes necessários.

O efluente neutralizado é bombado para o tanque de arejamento de 500 m³ (Figuras 10) onde entra em contacto com as lamas ativadas (biomassa), para que os microrganismos oxidem a matéria orgânica, na presença de oxigénio, para isso é utilizado um sistema de difusores colocados no fundo do tanque de arejamento (Figura 11) para que os níveis oxigénio sejam adequados (OMNOVA, 2019 a).



Figura 10 - Tanque de arejamento – vista lateral



Figura 11 - Tanque de arejamento – conteúdo em agitação

No tanque de arejamento existe um sistema de dispersão que adiciona anti-espuma (Antifoam B10) para controlar a formação excessiva de espuma.

O efluente proveniente do tanque de arejamento é descarregado, por gravidade, para o decantador secundário (Figura 12), onde é adicionado o floculante catiónico (Superfloc C 496) para que a deposição das lamas biológicas seja mais eficiente e ocorra separação entre a água (efluente secundário clarificado) e as lamas (Figura 13).



Figura 12 - Decantador secundário



Figura 13 – Descarregador do decantador secundário

Uma parte destas lamas é recirculada para o tanque de arejamento para que haja renovação de biomassa e o excesso é enviado para tratamento na fase sólida.

O tratamento terciário de efluentes líquidos efetuado na OMNOVA Solutions consiste na passagem por um filtro de areia para retenção de pequenas partículas em suspensão e desinfecção por adição de hipoclorito de sódio.

O efluente tratado pode ser descarregado no coletor municipal, cumprindo os valores máximos admissíveis (VMA) para águas residuais industriais, dos parâmetros listados no “*Regulamento Municipal de Descarga de Águas Residuais Industriais* do SMAS de Sintra” (Regulamento nº 213/2013) ou reutilizado (OMNOVA, 2019 b) Na reutilização a água filtrada entra na cisterna onde pode ser misturada com água de captação e é ajustado o valor de pH, por forma a ter características adequadas.

As lamas são tratadas de acordo com o esquema apresentado na Figura 14.

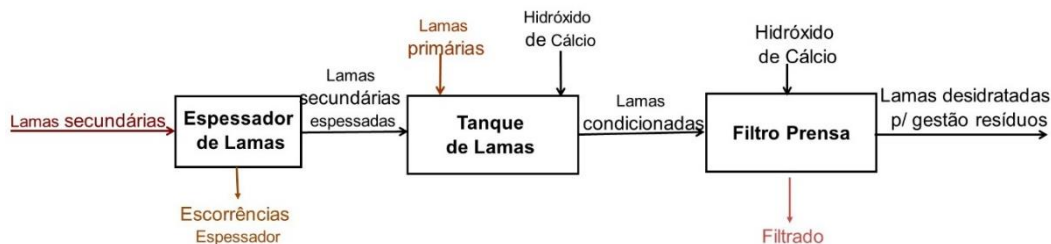


Figura 14 - Esquema de tratamento da ETAR OMNOVA - fase sólida

As lamas secundárias são enviadas para espessador gravítico (Figura 15). Após o espessamento, as lamas secundárias são misturadas com as lamas primárias e são condicionadas com hidróxido de cálcio para serem desidratadas conforme apresentado na Figura 15. As lamas armazenadas são bombadas para desidratação em filtro prensa (Figura 16).



Figura 15 - Espessador de lamas secundárias e Tanque de lamas mistas (primárias e secundárias)



Figura 16 - Filtro prensa

No final do tratamento das lamas são armazenadas em contentores (Figura 17) e enviadas para co-compostagem com resíduos urbanos.



Figura 17 - Contentor: a) Amplirrol de 17 m³ e b) com lamas desidratadas

(a) Adaptada de (RGT, 2019)

De acordo com os dados fornecidos pela OMNOVA (2019), são produzidos anualmente cerca de 700 ton de lamas desidratadas. Os custos do encaminhamento adequado são 35€/ton para co-compostagem, representado anualmente 24.500€ e 395€/ por transporte, considerando cerca de 20 contentores por ano representa 7.300€. Assim anualmente as lamas representam um custo total de 31.800€.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Lamas industriais - OMNOVA Solutions

As lamas industriais (Figura 18) são provenientes do tratamento de águas residuais de uma indústria de resinas, tendo sido recolhidas após a desidratação por filtro prensa.



Figura 18 - Lamas desidratadas da OMNOVA

As lamas industriais provenientes da ETAR da OMNOVA foram caracterizadas ao longo dos últimos anos, tendo sido fornecidos Boletins de Análise de 2015, 2016 e 2018 (Anexo III). Pela análise desses dados verificou-se variações significativas em termos de matéria seca (54 a 85%), matéria orgânica (50 a 62%), cálcio (20.060 a 500.000 mg Ca/kg) e magnésio (1.000 a 4.000 mg Mg/kg). O pH (12 a 13) das lamas é semelhante ao longo dos referidos anos.

Esses parâmetros foram os mais relevantes em termos de maior concentração, sendo apresentados na Tabela 9 as duas análises realizadas e a respetiva média para 2018.

Tabela 9 - Parâmetros de caracterização das lamas industriais da OMNOVA, em 2018

| Parâmetro | Unidades | Análise 1 | Análise 2 | Média |
|-------------------------|--------------------------|------------|------------|--------|
| | | 07/02/2018 | 13/09/2018 | |
| Matéria Seca | %m/m | 72 | 85 | 78,4 |
| Matéria Orgânica | %m/m matéria seca | 52 | 62 | 56,8 |
| pH | Escala de Sorensen | 12,3 | 13,0 | 12,7 |
| Ca | mg Ca/kg de matéria seca | 20.060 | 140.000 | 80.030 |
| Mg | mg Mg/kg de matéria seca | 1.160 | 1.100 | 1.130 |

Para realização do presente trabalho foram recolhidas lamas desidratadas da ETAR de OMNOVA em janeiro de 2019. Posteriormente essas lamas foram analisadas no laboratório de ambiente da ADEQ do ISEL, tendo sido determinados diversos parâmetros, pH, ST, SV e SF (Tabela 10).

Tabela 10 – Caracterização das lamas industriais - OMNOVA

| pH | ST (mg/g) | SF (mg/g) | SV (mg/g) |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| 12,60 | 934,9 | 643,0 | 291,9 |

Comparados os resultados obtidos das Tabelas 9 e 10 observa-se um pH idêntico, um aumento do teor de ST (93,5%), provavelmente devido às características das águas residuais e às condições de operação da ETAR em que se pretende diminuir o volume de lamas desidratadas, por forma a minimizar os custos de destino final.

4.1.2 Substrato e Inóculo

❖ Substratos

Os substratos utilizados nos ensaios de potencial metanogénico foram constituídos por lamas mistas (LM), recolhidas na ETAR de Castelo Branco (Tabela 11) e pelas lamas industriais (LI) da ETAR da OMNOVA, caracterizadas no ponto 4.1.1. Nos ensaios de digestão anaeróbia utilizou-se duas misturas

desses substratos, uma mistura com 80% de LM e 20% de LI e outra com 90% de LM e 10% de LI.

❖ Inóculo

Como inóculo foram utilizadas lamas digeridas (LD) proveniente de um digestor anaeróbio da ETAR de Beirolas. As LD foram caracterizadas em termos de pH, ST, SV, SF e CQO como apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Características das lamas usadas nos ensaios experimentais de DA

| Parâmetros | LM – ETAR Castelo Branco | LD - ETAR Beirolas |
|------------|--------------------------|--------------------|
| pH | 5,6 | 6,6 |
| ST (mg/g) | 31,4 | 19,1 |
| SV (mg/g) | 24,5 | 14,5 |
| SF (mg/g) | 6,8 | 4,6 |
| CQO (mg/g) | 44 | 22 |

4.1.3 Adsorventes e adsorvatos

❖ Adsorventes

Os adsorventes utilizados nos ensaios de adsorção foram misturas de lamas de ETA com as LI da OMNOVA (ponto 4.1.1).

Previamente à seleção da mistura adequada para os ensaios, caracterizaram-se as lamas de ETA (LETA), relativamente aos parâmetros de pH, ST, SV e SF (Tabela 12).

Tabela 12 - Caracterização das lamas de ETA

| Parâmetros | pH | ST (mg/g) | SV (mg/g) | SF (mg/g) |
|------------|-----|-----------|-----------|-----------|
| Lamas ETA | 6,1 | 218,2 | 77,2 | 139,0 |

Posteriormente, efetuaram-se quatro misturas com LI e LETA, com as seguintes proporções: 50% LI + 50% LETA; 40% LI e 60% LETA; 33% LI + 67%

LETA; 25% LI + 75% LETA, sendo que cada mistura sofreu um pré-tratamento por secagem em estufa a 60 °C, durante um dia.

No entanto, após colocação das misturas em água destilada e agitação verificou-se que apenas a mistura 25% LI + 75% LDA (Figura 19) não apresentava fracionamento.



Figura 19 - Adsorvente (75%LETA + 25% LI)

❖ Adsorvatos

No presente trabalho utilizou-se AR sintéticas com corantes, tendo como objetivo simular as ARI das indústrias têxteis e alimentares. Assim foram selecionados quatro corantes dessas indústrias, sendo que dois são da família azo (laranja mordante 1 e azul mordante 9. Prepararam-se soluções, com concentração conhecida (solução mãe), de rodamina-B (RB), laranja mordante 1 (LO1), azul de metileno (AM) e o azul mordante 9 (AM9).

As estruturas químicas dos corantes utilizados nos ensaios de adsorção são apresentadas nas Figuras 20 a 23.

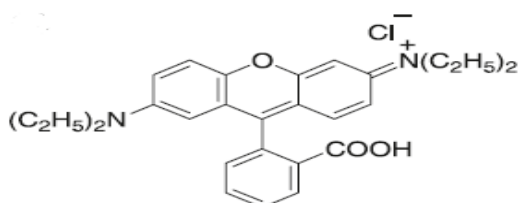


Figura 20 - Estrutura Molecular da rodamina-B.

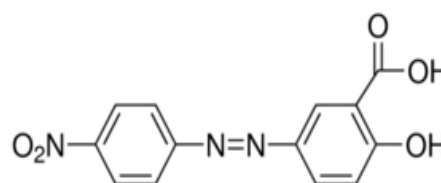


Figura 21 - Estrutura Molecular do Laranja mordante 1

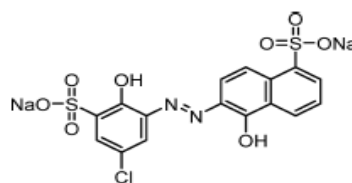
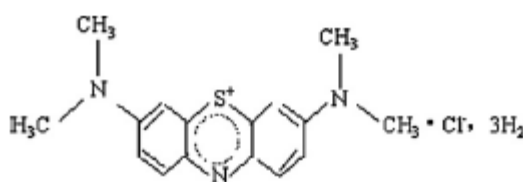


Figura 22 - Estrutura Molecular do Azul metileno **Figura 23** - Estrutura Molecular do Azul mordante 9

Apresentam-se algumas características físico-químicas de cada corante em estudo na Tabela 13.

Tabela 13 - Característica físico-químicas dos corantes

(Orlandi *et al.*, 2017)

| Características | RB | LO1 | AM | AM9 |
|-------------------------|--|--|--|---|
| λ_{max} (nm) | 518 | 373 | 661 | 515 |
| Massa molecular (g/mol) | 479,20 | 287,23 | 319,85 | 501,90 |
| Formula química | C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl | C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₅ | C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl | C ₁₆ H ₉ ClN ₂ Na ₂ O ₈ S ₂ |

4.1.4 Argamassas

Usualmente as argamassas são constituídas por misturas de cimento, areia e água, em proporções adequadas às suas aplicações em construção civil.

❖ Cimento

No caso em estudo utilizou-se um lote de cimento do tipo Portland (CEM I 42,5 R), produzido e cedido pela empresa CIMPOR. Este tipo de cimento apresenta na sua constituição mais de 95% de clínquer e uma percentagem inferior a 5% de constituintes adicionais, onde se inclui o sulfato de cálcio.

Para conservação das características do cimento é importante o adequado armazenamento, por forma a minimizar a absorção de água.

❖ Areia Normalizada

A areia usada no presente trabalho foi areia normalizada, de acordo com a referência CEN, sendo uma areia natural, siliciosa com grãos arredondados, cujo teor de sílica é maior ou igual a 98%. Esta areia possui uma composição

granulométrica compreendida entre os limites definidos pela NP EN 196-1: 2006 (Tabela 14).

Tabela 14 - Composição granulométrica da areia referência CEN

| Abertura dos peneiros com malha quadrada (mm) | 2,00 | 1,60 | 1,00 | 0,50 | 0,16 | 0,08 |
|---|------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Areia acumulada (%) | 0 | 7 ± 5 | 33 ± 5 | 67 ± 5 | 87 ± 5 | 99 ± 5 |

O teor de água na areia deve ser menor que 0,2%, sendo definido como a perda de massa de uma amostra representativa de areia, com secagem entre 105 a 110 °C.

A areia usada no trabalho experimental é apresentada na Figura 24.



Figura 24 - Areia Normalizada

❖ Água

Nos ensaios de produção de argamassas utilizou-se água desmineralizada do laboratório de Engenharia Civil do ISEL, de acordo com a norma NP EN 196-1:2006.

❖ Lamas Industriais

Nos ensaios de produção de argamassas usou-se as LI (caraterização ponto 4.1.1) para substituir parcialmente ($\leq 10\%$) a quantidade de cimento. As LI foram previamente moídas e peneiradas com o peneiro de 500 μm , para que apenas a fração com granulometria inferior a 500 μm fosse utilizada nos ensaios.

4.1.5 Produção de biodiesel

❖ Óleos alimentares usados

No presente trabalho foram utilizados óleos alimentares usados (OAU) recolhidos no refeitório do ISEL. Estes foram previamente preparados antes de ser utilizados como matéria-prima na reação de transesterificação. Esta preparação consistiu num pré-tratamento com as seguintes etapas: desgomagem, neutralização, centrifugação, lavagem e secagem.

❖ Lamas industriais

No ensaio de produção de biodiesel usou-se as LI (caraterização ponto 4.1.1) para produzir catalisadores heterogéneos. As lamas foram moídas e submetidas a dois pré-tratamentos, secagem a 70 °C (estufa), durante 24h e calcinação a 850 °C (mufla), durante 3 h.

4.2 Métodos analíticos

4.2.1 pH e Temperatura

O pH é um índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade. A escala do pH pode variar de 0 até 14, a 25 °C. O valor do pH está diretamente relacionado com a quantidade de iões de hidrogénio de uma solução.

Do ponto de vista analítico, o pH é um dos parâmetros mais importantes na determinação da maioria das espécies químicas de interesse tanto de análise de águas potáveis como na análise de águas residuais. O seu controle também é aplicado nos sistemas de tratamento de águas e águas residuais.

A temperatura influencia o pH da água na medida em que afeta os coeficientes de dissolução dos ácidos e da solubilidade do CO₂. Geralmente, o pH diminui cerca de 0,1 unidades quando a temperatura ultrapassasse os 20 °C (Silva, 2012).

O pH é representado por $-\log [H^+]$, afere-se que o valor do pH varia inversamente com a concentração de iões H⁺. O pH foi determinado através de

um medidor 710 A Orion e respetivo eletrodo específico, com calibração de três pontos.

Procedimento de medição de pH:

- ❖ Calibrar o potenciómetro, utilizando soluções-tampão de pH 4,00, 7,01 e 10,00 nas quais se mergulhou o eletrodo de vidro;
- ❖ Medir o pH mergulhando o eletrodo nas amostras e registando os valores;
- ❖ Intercalar cada medição com a lavagem com água destilada e a secagem do eletrodo, atenuando a ocorrência de erros.

4.2.2 Sólidos Totais, Voláteis e Fixos

Os sólidos totais (ST) é o termo aplicado ao resíduo que permanece, após evaporação da amostra e secagem na estufa a 103-105 °C. Os ST podem ser divididos em Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Dissolvidos Totais (SDT).

Os SST são definidos como os sólidos que ficam retidos por filtração das amostras, num filtro (normalmente de fibra de vidro) com poros de dimensão nominal de 0,45 µm. Os SDT são representados pela fração de sólidos da amostra que passa através do filtro (Marecos do Monte, Santos, Barreiros, Albuquerque, 2016).

Sólidos fixos é o termo aplicado ao resíduo resultante da ignição a 550 °C sólidos totais, dissolvidos ou suspensos. E os sólidos voláteis representam a massa perdida após a ignição a 550 °C do resíduo dos sólidos totais, dissolvidos ou suspensos.

Os materiais e equipamentos usados:

- Cápsulas de porcelana;
- Estufa, com operação entre 103 e 105°C (HORO, Dr. Ing. A. Hofman);
- Mufla, com operação a 550°C (Heraeus);
- Exsicador;

- Balança analítica;
- Banho termostaticado.

A determinação dos ST de amostras de lamas foi realizada pelo Método Standard 2540D do Standard Methods (A.P.H.A, 2018) . Este método consiste em pesar a amostra numa cápsula devidamente tarada (a 550°C, porque a mesma cápsula com a amostra foi utilizada para ST e SV), e seguida de evaporação e secagem na estufa (HORO, Dr. Ing. A. Hofman) a 103 a 105 °C. Posteriormente a cápsula com a amostra arrefece em exsiccador até à temperatura ambiente e é pesada. O procedimento deve ser repetido até se obter peso constante, isto é diferença entre pesagens de 0,0005 g.

O cálculo dos ST é dado pela Expressão 13.

$$ST \text{ (mg/ g)} = \frac{(A-B) \times 1000}{C} \quad (13)$$

Onde:

A – massa de amostra + massa da cápsula (103 a 105 °C);

B – massa da cápsula (550°C);

C – massa de amostra.

Após a determinação dos ST realizou-se a determinação dos SV e dos SF.

A determinação dos parâmetros acima referidos consiste na utilização do resíduo produzido pelo Método 2540B do Standard Methods (A.P.H.A, 2018) e em seguida, colocá-lo na mufla a uma temperatura de 550 °C. Pesar a cápsula assim que esfriar no exsiccador para equilibrar a temperatura, repetir o ciclo até que a pesagem tenha um peso constante com uma diferença de 0,0005 g. Todas as amostras foram feitas em duplicado para minimizar os erros e obter-se resultados mais concordantes.

No presente trabalho calculou-se os SF e SV pelas Expressão 14 e 15.

$$SF \text{ (mg /g)} = \frac{(D-B) \times 1000}{C} \quad (14)$$

$$SV \text{ (mg /g)} = \frac{(A-D) \times 1000}{C} \quad (15)$$

Onde:

A – massa da amostra + cápsula (103 a 105 °C);

B – massa da cápsula (550 °C);

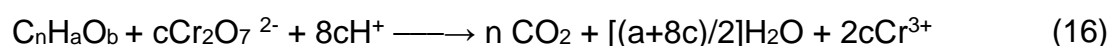
D - massa da amostra + cápsula (550 °C).

4.2.3 Carência Química de Oxigénio

A carência química de oxigénio (CQO) mede a quantidade de oxigénio necessária para oxidar quimicamente, em determinadas condições, a matéria orgânica presente numa amostra, permitindo igualmente quantificar a presença de compostos tóxicos à vida biológica.

A determinação da CQO encontra-se relacionada com outras, tais como, a carência bioquímica de oxigénio (CBO) e com o carbono orgânico total (TOC). Geralmente, a CQO é maior que a CBO.

Para a determinação da CQO foi utilizado o método 5220B do Standard Methods (A.P.H.A, 2018). Esse método consiste numa reação de oxidação da matéria orgânica da amostra por quantidade conhecida de dicromato de potássio em meio fortemente ácido e elevada temperatura na presença de catalisador (sulfato de prata) e inibidor de cloretos (sulfato de mercúrio). De acordo com a seguinte Expressão 16:

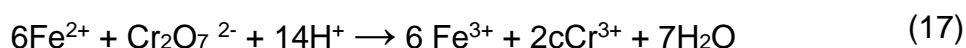


Onde:

$$c = [(2/3)n + a/6 - b/3]$$

O dicromato de potássio é utilizado, uma vez que é um forte agente oxidante, fácil de manipular e bastante aplicável. O sulfato de prata é utilizado como catalisador para tornar possível a oxidação de compostos de cadeia reta.

O dicromato de potássio não reduzido é titulado com uma solução de sulfato ferroso amoniacal (Sal de Mohr), agente redutor. A reação de titulação é dada pela seguinte Expressão 17.



A solução titulante deve ser aferida diariamente. O ponto final da titulação ocorre quando se dá a viragem no potencial de oxidação-redução do meio. Esta viragem pode ser determinada por meios eletrométricos, ou por um indicador de oxi-redução. Neste caso utiliza-se uma solução de ferroina (indicador).

❖ **Materiais e equipamentos:**

- Tubo de digestão de 250 mL, com boca esmerilada 24/40;
- Condensador com união 24/4;
- Chaminé do condensador;
- Digestor de CQO;
- Suporte para tubos de digestão;
- Erlenmeyers de 250 mL;
- Suporte universal, pinças e nozes;
- Balões volumétricos de 250 mL;
- Pipetas volumétricas 2, 5, 10 mL;
- Bureta graduada em décimos de 25 mL;
- Esferas de vidro.

❖ **Reagentes:**

- Solução de dicromato de potássio 0,25 N (12,259 de $K_2Cr_2O_7$ previamente seco a $150^\circ C$ durante 2h, em água destilada e perfazer até 1L).
- Solução ácida de sulfato de prata (5,5g de Ag_2SO_4/kg H_2SO_4 , deixar 1 a 2 dias para dissolver).
- Solução indicadora de ferroína (1,485g de 1,10-fenantrolina monohidratada e 695mg de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em água destilada e perfazer até 1L).
- Solução de sal de Mohr aproximadamente 0,125 N (98g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$) em água destilada, adicionar 20 mL de H_2SO_4 , arrefecer e perfazer até 1L).
- Sulfato de mercúrio ($HgSO_4$ em pó).

❖ **Procedimento experimental:**

- 1) Introduzir 5g de amostra a analisar, mais 25 ml de água num tubo de digestão de 250 mL;
- 2) Adicionar 1 g de sulfato de mercúrio e colocar algumas esferas;
- 3) Lentamente adicionar 2,5 mL de solução ácida de sulfato de prata;
- 4) Adicionar 12,5 mL de solução de dicromato de potássio 0,25 N;
- 5) Lentamente, adicionar 35 mL de solução ácida de sulfato de prata, continuar a arrefecer e colocar rapidamente o condensador para que não perder os voláteis;
- 6) Colocar a chaminé no condensador;
- 7) Colocar o tubo no digestor para submeter a mistura à ebulição durante 2h;
- 8) Retirar o conjunto (tubo de digestão + condensador + chaminé) para o suporte e deixar arrefecer;
- 9) Lavar o condensador com água destilada (cuidado com a quantidade de água adicionada para não ultrapassar o volume de aferição 250 mL);
- 10)) Remover a chaminé e o condensador e transferir a mistura do tubo de digestão para um balão volumétrico de 250 mL e completar com água destilada.

Aferição do Sal de Mohr:

- 1) Introduzir com pipeta (medição rigorosa) num erlenmeyer de 250 mL: 10 mL de dicromato de potássio 0,25 N; 15 mL de ácido sulfúrico concentrado; 2 a 3 gotas de indicador;
- 2) Titular com solução de sal de Mohr até à viragem do indicador de azul para vermelho escuro. Tomar nota do volume gasto;
- 3) Repetir os dois pontos anteriores até obtenção de dois ensaios rigorosos.

Titulação do excesso de dicromato:

- 1) Retirar uma toma de 50 mL para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 2 a 3 gotas de indicador;
- 2) Titular com solução de sal de Mohr até à viragem do indicador de azul para vermelho escuro. Tomar nota do volume gasto;
- 3) Repetir os dois pontos anteriores até obtenção de dois ensaios rigorosos.

Determinação da CQO é dada pela Expressão 18.

$$CQO \text{ mg O}_2/\text{g} = \frac{(V1-V0) \times N \times 8000}{\text{massa da amostra}} \quad (18)$$

Onde:

V1- Volume da solução de sal de Mohr gasto na titulação do excesso de dicromato;

Vo - Volume da solução de sal de Mohr necessário para o branco;

N - Normalidade da solução de sal de Mohr;

8000 – Massa equivalente do O₂ em mg/eq.

4.2.4 Corantes

A determinação das concentrações dos quatro corantes (rodamina-B, laranja mordante 1, azul metileno e azul mordante 9), presentes nas ARI sintéticas utilizadas nos ensaios de adsorção foi efetuada por espectrofotometria na gama do visível.

Para a realização das determinações das concentrações dos corantes foi necessário selecionar o comprimento de onda (λ) mais adequado, através de um varrimento entre 300 e 600 nm (Li *et al.*, 2011), utilizando um espectrofotômetro de feixe simples (Thermo Helios Alpha) e por estudos existentes (Arulkumar, Sathishkumar, & Palvannan, 2011; Martins & Nunes, 2014; Anastopoulos & Kyzas, 2014). Assim para a RB foi aplicado λ de 540 nm, para o LO1, λ de 373 nm, para AM, λ de 661 nm e para AM9, λ de 515 nm.

Nos ensaios de adsorção preparou-se seis soluções de concentrações diferentes para cada corante em estudo, a partir de uma solução mãe, através de diluições, como representado na Tabela 15. As diferentes concentrações de corantes foram selecionadas como as mais adequadas para simular ARI.

Tabela 15 - Concentrações de cada corante para a realização dos ensaios de adsorção

| Adsorvatos | Concentração solução mãe (mg/L) | Concentrações das soluções para estudo (mg/L) |
|-------------------|--|--|
| RB | 1000 | 1, 2, 3, 5, 8 e 10 |
| LO1 | 25 | 1, 5, 10, 15, 20 e 25 |
| AM | 1000 | 1, 2, 3, 4, 5 e 6 |
| AM9 | 1000 | 1, 5, 10, 15, 20 e 30 |

Posteriormente construíram-se as curvas de calibração para cada corante, (Figuras 25 a 28). No anexo III são apresentados os valores de absorvâncias e concentrações de cada curva. Como se pode verificar todas as curvas de calibrações dos corantes em estudo, têm coeficientes $R^2 > 0,99$, não sendo necessário desprezar nenhum ponto.

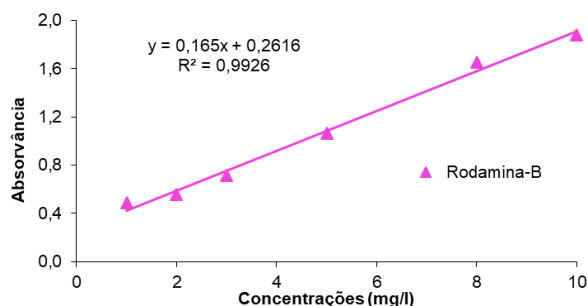


Figura 25 - Curva de calibração da RB

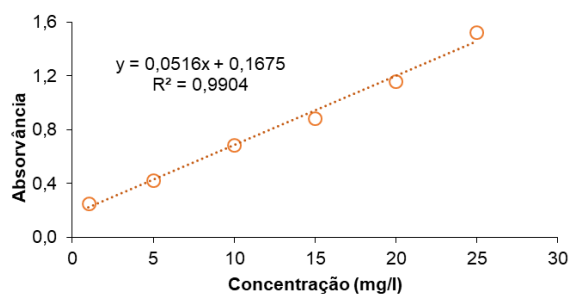


Figura 26 - Curva de calibração do LO1

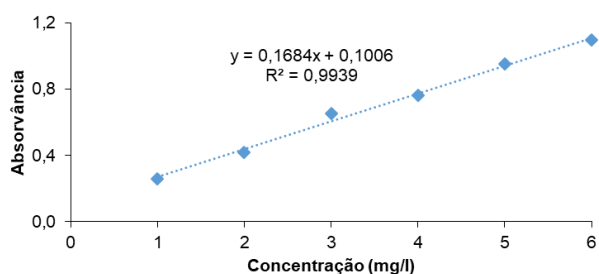


Figura 27 - Curva de calibração do AM

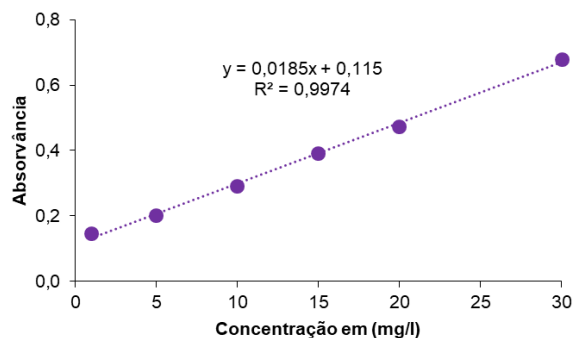


Figura 28 - Curva de calibração do AM 9

4.2.5 Biogás

Para a caracterização do biogás, produzido nos ensaios de DA, mediu-se o volume e a composição. A medição do volume de biogás foi obtida através de seringas de vidro graduadas (25 e 50 mL) (Figura 29). A caracterização da composição de biogás foi determinada por cromatografia gasosa, sendo o gás recolhido em seringa com válvula “on/off”.



Figura 29 - Procedimento da medição do volume de biogás
(HANSEN *et al.*, 2003)

As análises da composição do biogás foram realizadas num cromatógrafo gasoso Shimadzu 14B (Figura 30) equipado com TCD, coluna Porapak Q de 2 m de comprimento e diâmetro de 0,32 mm. O GC está ligado a um PC com o software de GCsolution Analysis version 2.21.00 da Shimadzu para controlo e aquisição de dados (cromatogramas). O gás de arraste utilizado foi o hélio. O volume de amostra injetado foi de 0,5 mL. As condições de operação utilizadas foram, injetor a 60 °C, forno a 30 °C e detetor a 90°C. Como padrões de biogás foram utilizadas misturas de N₂, CH₄, CO₂ com diferentes percentagens.



Figura 30 - GC - Shimadzu 14B e PC

Na Figura 31 está representada um exemplo de cromatograma com a composição do biogás, obtido no GC.

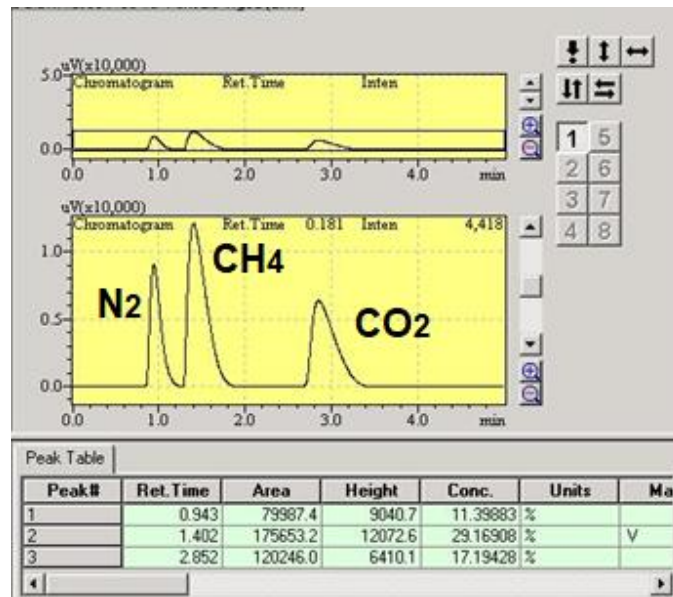


Figura 31 - Cromatograma de uma amostra biogás - GC

4.2.6 Biodiesel

❖ Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) é definido como a massa, em miligramas, de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos orgânicos “gordos” livres presentes em 1 grama de éster.

A amostra é dissolvida em acetona e titulada com uma solução de KOH 0,2 M, usando a fenolftaleína como indicador para detetar o ponto final da titulação.

Colocou-se 2 g de biodiesel em erlenmeyers de 250 mL e adicionou-se acetona (C₃H₆O) até dissolver a amostra e foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína e, em seguida, foi titulada na presença de solução de KOH 0,2 M, como agente titulante. O volume de titulante gasto foi registado e utilizado no cálculo do índice de acidez através da Expressão 19.

$$IA \text{ (mgKOH/gbiodiesel)} = \frac{V \times c \times 56,11}{m} \quad (19)$$

Onde:

V - volume em mL de KOH gasto na titulação,

c - concentração exata em mol/L da solução etanólica de KOH 0,2 M,

m - massa em g da amostra utilizada na titulação;

56,11 - Massa molar de KOH.

❖ Densidade

A medição da densidade foi realizada com a ajuda de um picnómetro e, a uma temperatura de 15 °C. Primeiro pesou-se o picnómetro vazio, depois o picnómetro foi preenchido com o biodiesel e posto num banho a 15 °C por 5 minutos. Depois foi pesada a massa do biodiesel mais o picnómetro e registada. Foram realizados vários ensaios até obtenção de resultados concordantes.

O cálculo da densidade foi feito pela seguinte Expressão 20.

$$d = \frac{M_b - M_0}{M_{H_2O} - M_0} \quad (20)$$

Onde:

M_b – massa do picnómetro com o biodiesel (g);

M_{H_2O} – massa do picnómetro com a água (g);

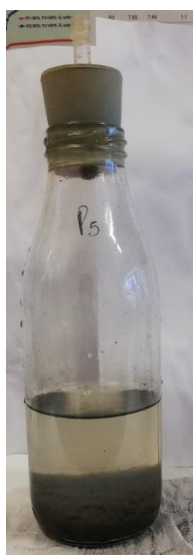
M_0 – massa do picnómetro vazio (g).

4.3 Metodologias

4.3.1 Ensaios de potencial metanogénico

Para avaliar a possibilidade de digerir, por via anaeróbia, as lamas da indústria química, foram realizados testes laboratoriais (*batch*) de forma a obter o potencial metanogénico das lamas. Os ensaios do potencial metanogénico (BMP) baseiam-se essencialmente na incubação de uma quantidade de substrato e inóculo anaeróbio, na medição do volume de biogás produzido e na determinação da sua composição por GC (Novak & Lynch, 1990).

Os reatores de DA (Figura 32 a)) utilizados eram de vidro, com capacidade de 500 mL selados com rolha de borracha butírica, perfurada no centro com um tubo de vidro com cerca de 10 cm, o qual tinha na extremidade um septo em teflon para permitir a recolha do biogás durante os ensaios. Os reatores eram mantidos à temperatura de 30 °C em banho termoestabilizado (Figura 32 b)).



a)



b)

Figura 32 - Reatores de DA: a) com capacidade de 500 mL e b) no banho termostaticado

Nos ensaios de BMP foram analisadas duas misturas de substrato, constituído por lamas industriais e lamas mistas - primárias e secundárias, provenientes do tratamento de águas residuais urbanas de uma ETAR localizada no centro de Portugal. As duas misturas das lamas aplicadas como substratos foram compostas por 80% de LM e 20 % de LI que foram colocadas nos reatores A e, de 90% de LM e 10 % de LI que foram colocadas nos reatores B. De cada mistura de substrato foram montados sete reatores, contendo substrato e inóculo. Após o enchimento dos reatores com as misturas de lamas, foi realizado um varrimento com azoto, por forma a fomentar condições anaeróbias.

As misturas introduzidas nos reatores em estudo foram obtidas para assegurarem uma relação substrato/inóculo idênticas, tendo-se trabalhado com valores de cerca de 2 g SV/100 ml (Tabela 16) (HANSEN *et al.*, 2003; Grosser *et al.*, 2017).

Tabela 16 - Composição das misturas para os ensaios de DA

| Item | Reatores A (g) | Reatores B (g) | Reatores I (g) |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| LM | 4,85 | 5,45 | - |
| LI | 0,09 | 0,05 | - |
| Inóculo | 19,05 | 19,05 | 19,05 |
| Água | 175,45 | 175,45 | 180,95 |

No Anexo IV são apresentadas as composições das misturas nos reatores A, B e I.

Os ensaios de DA decorreram durante 32 dias, sendo que durante esse período foram realizadas análises diárias ao biogás para determinação do seu volume, da sua composição (ponto 4.2.5) e produção específica. A abertura dos vários reatores ao longo dos ensaios permitiu obter a caracterização da fase líquida, em termos de CQO, ST, SV, SF e pH.

Para o cálculo das eficiências de remoção dos corantes foi aplicada a Expressão 21.

$$E_r = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (21)$$

Onde:

E_r – eficiência de remoção, (%);

C_i - concentração inicial (mg/g);

C_f - concentração final de corante (mg/g).

Nos cálculos do volume de biogás e de metano produzidos nos ensaios de DA foi subtraído o volume obtido nos brancos correspondentes (inóculo).

A produção específica de metano é dada pela quantidade de volume de metano produzido em relação à matéria orgânica da mistura de substratos

(alimentação aos reatores), medida como quantidade de SV. Nos cálculos da produção específica de metano foram convertidos para as condições PTN (pressão de 1 atm e temperatura de 0°C). Previamente os valores obtidos na produção de biogás e metano foram corrigidos subtraindo os valores da quantidade produzida pelos reatores I (inóculo).

4.3.2 Ensaios de adsorção

Nos ensaios de adsorção o objetivo foi determinar a capacidade de adsorção do adsorvente composto pelas lamas industriais, com a junção de lamas de ETA, no tratamento de ARI sintéticas.

Como adsorvato foram selecionados, conforme está descrito no ponto 4.1.2, por serem usados em grandes quantidades nas indústrias têxteis e alimentar. Para quantificação da concentração dos adsorvatos foi aplicado o método espectrofotométrico, tendo sido elaboradas curvas de calibração para cada corante com concentrações entre 1 a 30 mg/L (ponto 4.2.4).

A determinação das concentrações diversas de corantes foi realizada pelo método espectrofotométrico com o respetivo comprimento de onda de máxima de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$), tendo sido utilizado um espectrofotômetro UV/vis (SEPTRONIC 20 GENESYS).

Nos ensaios de adsorção em primeira instância, foram testadas 6 concentrações diferentes para cada corante (ponto 4.2.4) com a mesma massa de adsorvente, em erlenmeyers de 100 mL, com um volume útil 30 mL e com agitação (Tabela 17). No segundo ensaio variou-se a massa de adsorvente entre 0,5 a 3 g (Tabela 18). Durante os ensaios foram recolhidas amostras de meia em meia hora durante uma hora e meia, por forma a determinar a concentração de corante remanescente.

Tabela 17 – Concentrações dos corantes no ensaio 1 de adsorção com 0,5 g de adsorvente - LETA + LI

| Corantes - Adsorvatos | Intervalo de concentração dos corantes (mg/L) |
|-----------------------|---|
| RB | 1 – 10 |
| LO1 | 1 – 6 |
| AM | 1 – 25 |
| AM9 | 1 – 30 |

Tabela 18 – Massa de adsorvente no ensaio 2 de adsorção

| Adsorvente (g) | Adsorvato | | | |
|----------------|-----------|-----|-----|-----|
| | RB | LO1 | AM | AM9 |
| LETA + LI | 0,5 - 3 | 1-3 | 1-3 | 1-3 |

Para realização dos ensaios de adsorção usou – se um agitador orbital (KS125 basic – IKA LABORTECHNIK), conforme apresentado na Figura 33.



Figura 33 - Agitador orbital

Nos ensaios de adsorção o cálculo da q_e para cada corante foi determinado pela Expressão 22.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{\text{adsorvente}}} \quad (22)$$

Onde:

C_i - concentração inicial de corante (mg/L);

C_f - concentração final de corante (mg/L);

V - volume de trabalho (L);

q_e – quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g).

$m_{\text{adsorvente}}$ – massa de adsorvente (g).

Para o cálculo das eficiências de remoção dos corantes foi aplicada a Expressão 21 apresentada no ponto 4.3.1, sendo as concentrações expressas por mg/L.

Por fim, aplicou-se os modelos das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* para determinar os coeficientes de adsorção de cada corante, de acordo com as expressões apresentadas no ponto 2.5.3.

4.3.3 Ensaios de produção de argamassas

Os ensaios para a preparação de argamassas tiveram como objetivo verificar a possibilidade de utilizar as lamas industriais (referenciadas no ponto 4.1.1) para a substituição parcial do cimento na preparação de argamassas e assim avaliar a resistência à flexão e à compressão dos provetes produzidos.

O procedimento experimental foi baseado na norma NP EN 191-1:2006. Assim, preparam-se cinco tipos de argamassas em que a primeira foi a de referência, que incluía na sua composição cimento, areia e água. Nas restantes quatro argamassas, substituiu-se parcialmente o cimento pelas lamas industriais, utilizando diferentes percentagem de lamas, 1, 2,5, 5 e 10%. A composição de cada argamassa usada no ensaio está descrita na Tabela 19.

Tabela 19 - Composição de cada argamassa usada no ensaio

| Composição | Referência | Lamas (1%) | Lamas (2,5%) | Lamas (5%) | Lamas (10%) |
|--------------------|------------|------------|--------------|------------|-------------|
| Cimento (g) | 450,02 | 445,52 | 438,71 | 427,51 | 405,03 |
| Areia (g) | 1350 | 1350 | 1350 | 1350 | 1350 |
| Lamas (g) | 0 | 4,51 | 11,32 | 22,51 | 45,02 |
| Água (g) | 225,02 | 225,01 | 225,03 | 225,03 | 225,02 |

Para a mistura das argamassas utilizou-se um misturador de pá, da marca Controls, modelo PL5M, constituído por um recipiente em aço inoxidável com uma capacidade de cerca de 5 L (Figura 34).

O protocolo de amassadura de argamassas é a seguinte:

1. Introduzir o cimento e de seguida colocar a água no recipiente do misturador.
2. Ligar o misturador na velocidade lenta (140 rpm) e misturar durante 30 segundos.
3. Introduzir a areia durante 30 segundos e continuar a misturar em velocidade lenta.
4. Alterar o misturador para a velocidade rápida (285 rpm) e deixar a argamassa misturar durante 30 segundos.
5. Parar o misturador durante 30 segundos e retirar por meio de uma espátula toda a argamassa aderente às paredes e colocá-la no meio deste.
6. Durante 60 segundos deixar a argamassa repousar.
7. Continuar a amassadura na velocidade rápida durante 60 segundos.

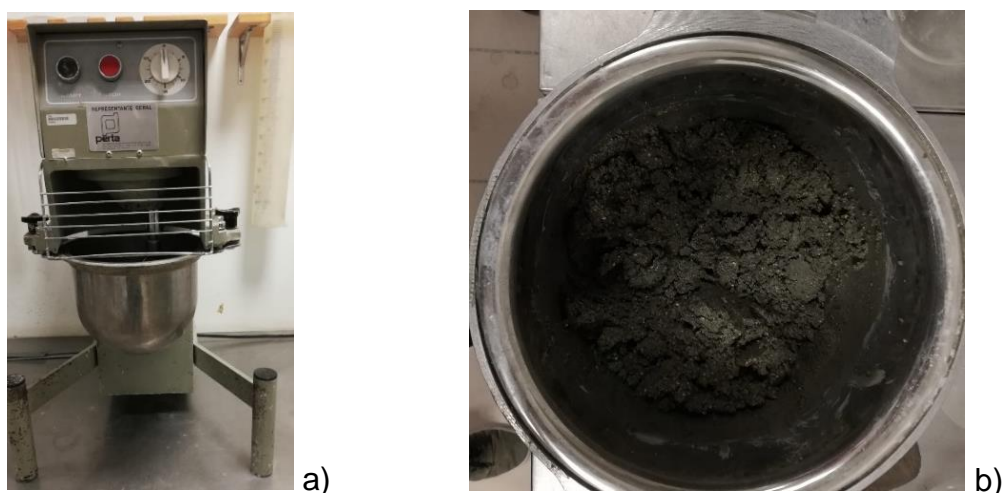


Figura 34 - Misturador da argamassa: a) equipamento e b) recipiente com a mistura de argamassa

De seguida procedeu-se à produção de provetes de dimensão 40 x 40 x 106 mm. Para tal, colocou-se o molde (Figura 35) no compactador (Figura 36) e introduziu-se a primeira de duas camadas de argamassa em cada compartimento do molde e estendeu-se, utilizando uma espátula e de seguida, compactou-se com 60 pancadas do compactador. Posteriormente foi introduzida a segunda camada de argamassa, nivelada com a espátula pequena, retirou-se a argamassa em excesso com uma régua metálica e compactou-se de novo com 60 pancadas.



Figura 35 - Molde dos provetes



Figura 36 - Compactador dos provetes.

Ao fim de 24 horas da moldagem dos provetes, procedeu-se à sua desmoldagem e marcaram-se três provetes (Figura 37 a), resultantes de cada

amassadura. Os provetes foram conservados em água (Figura 37 b) à temperatura de 20 °C, durante 28 dias.



a)

b)

Figura 37 – Provetes: a) desmoldados e b) em cura na estufa com água

A idade dos provetes é contabilizada a partir do momento da amassadura dos constituintes da argamassa, ou seja, 28 dias.

O ensaio à resistência à flexão consistiu em colocar o provete numa máquina de flexão e aplicar uma carga verticalmente por meio do cilindro de carga, sobre a face lateral oposta do prisma e aumentá-la uniformemente à velocidade de 50 N/s até a sua rotura (Figura 38).

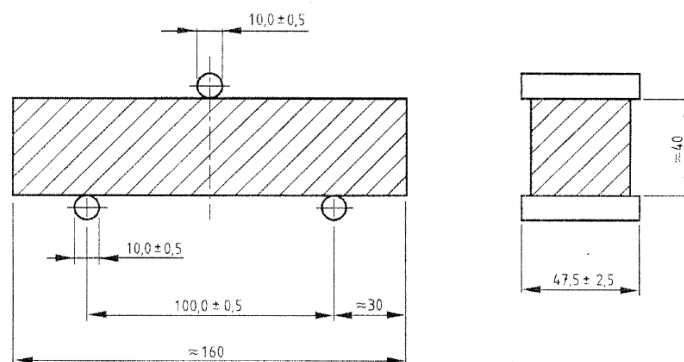


Figura 38 - Esquema com dimensões do equipamento de ensaio à flexão e posicionamento do provete nos cilindros deste equipamento

A resistência à flexão foi determinada pela Expressão 23.

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times L}{b^3} \quad (23)$$

Onde:

R_f - resistência à flexão (MPa);

b - lado da seção quadrada dos primas (mm);

F_f - carga aplicada ao centro do prisma na rotura (N);

L - distância entre os apoios, (mm).

Considera-se a resistência à flexão (Figura 39) de cada argamassa como sendo a média aritmética dos valores de resistência à flexão obtida, em relação aos provetes de cada argamassa ensaiados.



Figura 39 - Equipamento para determinar a resistência à flexão

O ensaio de resistência à compressão, efetuou-se com as metades do prisma rompido no ensaio anterior. Centrou-se lateralmente cada semi-prisma em relação aos pratos da máquina. Depois aumentou-se a carga uniformemente durante toda a aplicação, até à rotura (Figura 40).



Figura 40 - Equipamento para determinar a resistência à compressão

O cálculo da resistência à compressão em MPa foi realizado pela Expressão 24.

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (24)$$

Onde:

R_c - resistência à compressão (MPa);

F_c - a carga máxima na rotura (N);

1600 - área dos pratos (mm^2).

O Índice de Atividade (IA) foi determinado pela Expressão 25.

$$IA = \frac{A}{B} \times 100 \quad (25)$$

Onde:

A - valor médio da resistência mecânica (à flexão ou à compressão) da argamassa com uma dada percentagem de substituição de cimento por lamas industriais;

B - valor médio da resistência mecânica (à flexão ou à compressão) da argamassa de referência.

4.3.4 Ensaios de produção de biodiesel por catálise heterogénea

Na preparação do catalisador, foram usadas lamas industriais em estudo que têm cerca de 15% de cálcio na sua composição.

Para a preparação dos catalisadores heterogéneos utilizados na produção de biodiesel os reagentes e os equipamentos são descritos seguidamente.

❖ **Reagentes:**

- Metanol (CH_3OH) > 99,5%;
- Óleos alimentares usados, neutralizados (IA = 1,6).

❖ **Equipamentos utilizados:**

- Balão de fundo redondo com três tubuladuras – labbox (14/23 e 29/32)
- Balança - KERN EMB-V;
- Banho termostático BAYSILONE M-350;
- Placa de aquecimento com agitação magnética e com termorregulador digital – Velp Arex digital;
- Termómetro (1°C);
- Mufla - HERAUS Instruments;
- Estufa – ERT;
- Espectrómetro FTIR-ATR - Interspec 200-X;
- Bomba de filtragem a vácuo - COMECTA IVYMEN;
- Picnómetro – Lauda.

❖ **Procedimento:**

Na preparação dos catalisadores, foram usadas as lamas industriais moídas. Para o primeiro ensaio foi pesado 20 g de lamas industriais moídas e secas a 70°C , durante 24 h) e, no segundo ensaio, foi pesado 7,5 g de lamas industriais moídas e calcinadas a 850°C , durante 3 h.

A produção de biodiesel foi efetuada através de uma reação de transesterificação de óleos alimentares usados, com metanol, na presença de um catalisador sólido de lamas industriais.

O reator consistiu num balão de vidro de 500 mL com três tubuladuras (Figura 41), sendo que numa delas foi instalado um condensador de refluxo e noutra foi colocado um termómetro para controlo de temperatura.

O metanol e o catalisador foram introduzidos no reator que foi mergulhado num banho a óleo aquecido por uma placa de aquecimento com agitação magnética. A temperatura foi controlada com um termómetro colocado numa das tubuladuras e foi ajustada para atingir 60 °C.



Figura 41 – Montagem de transesterificação com reator aquecido por banho de óleo

O óleo foi pré-aquecido a uma temperatura de 60 °C numa placa de aquecimento com agitação e, de seguida introduzido no reator quando a temperatura neste se encontrava nos 60 °C e a reação dura três horas. Após o término da reação, a agitação foi desligada e a mistura foi filtrada a vácuo para separar as fases líquidas (éster e glicerina) da fase sólida (catalisador) (Figura 42).



Figura 42 – Filtração a vácuo da mistura racional

Para a filtração foram utilizados papéis de filtro qualitativos com um raio de 120 mm. Após a filtração removeu-se o catalisador sólido do funil de *Buchner*, e cada amostra foi seca durante a noite, em estufa, a 90 °C (Figura 43).



a)



b)

Figura 43 - Catalisadores após reação de transesterificação: a) de LI secas e b) de LI calcinadas

A mistura líquida foi depois transferida para uma ampola de decantação onde permaneceu em repouso. A glicerina foi separada dos ésteres metílicos por gravidade (Figura 44), recolhida e armazenada. A fase que permaneceu na ampola, biodiesel, foi posteriormente purificada.

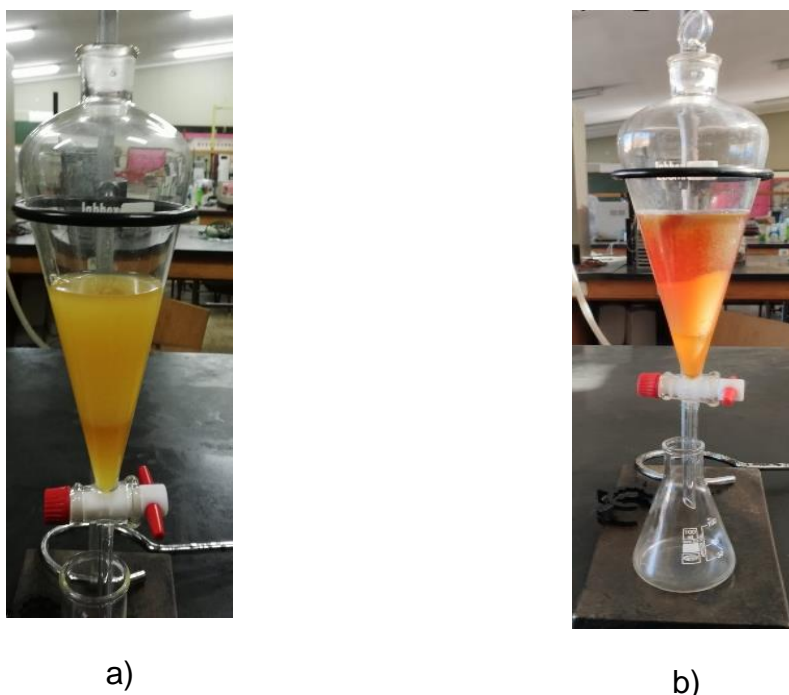


Figura 44 - Decantação do biodiesel: a) catalisador de LI secas e b) catalisador de LI calcinadas

O biodiesel produzido passou por um procedimento de purificação onde foram realizadas três etapas: lavagem, centrifugação e secagem a fim de garantir um produto com a máxima pureza.

Após a separação das duas fases, realizaram-se três lavagens da fase de ésteres metílicos, sendo duas com água desionizada e uma lavagem intermédia com a solução aquosa de ácido nítrico a 1,5 % v/v

O biodiesel foi posteriormente submetido a uma centrifugação para eliminar os vestígios de sabão que ainda possam existir e seguiu-se o processo de secagem, o qual foi realizado por aquecimento a cerca de 95 °C, durante 45 minutos.

O biodiesel purificado foi analisado para verificar alguns parâmetros, tais como a densidade e o índice de acidez.

Para análise da composição do biodiesel foi utilizado um espectrofotómetro FTIR Spectrometer Interspec 200-X, existente no Laboratório de tecnologia de ADEQ do ISEL. Os espectros FTIR foram traçados utilizando um *software Interspec for Windows Version 4.1.0 Pro* no modo normal na gama de 4000 1/cm a 600 1/cm (Figura 45).



Figura 45 - Espectrómetro FTIR-ATR.

Na Tabela 20 estão apresentados os diversos grupos funcionais para se poder identificar nos espectros FTIR-ATR.

Tabela 20 - Grupos funcionais – FTIR-ATR

(Boro, 2012)

| Ligação | Função | Nº de onda (1/cm) |
|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| –O–H | Álcool, fenol, ácido carboxílico | 3650 – 3200 |
| –R ₂ NH | Aminas secundárias | 3400 – 3140 |
| –NH ₂ | Aminas primárias | 3400 – 3350 |
| –C–H | Alcanos | 2962 – 2853 |
| –C–H | Alcenos | 3095 – 3010 |
| –CO–C–H | Aldeídos | 2900 – 2800 |
| –C≡C–, C≡N | Alcinos e Nitritos | 2500 – 2000 |
| R ₂ C=O | Carbonatos | 1630 – 1850 |
| H ₂ C=CH ₂ | Alcenos | 1680 – 1650 |
| –C=C– | Aromáticos | 1450 – 1500 |

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 Ensaio de potencial metanogénico

Nos ensaios de BMP pretendeu-se avaliar a influência da proporção relativa das lamas industriais na codigestão anaeróbia. Assim, foram preparadas duas misturas com diferentes percentagens de lamas mistas de ETAR urbana e lamas industriais: reatores A com 80% LM e 20 % de LI e reatores B com 90% de LM e 10 % de LI.

As condições iniciais e finais dos diversos parâmetros de caracterização das misturas dos reatores A, B e I são apresentadas na Tabela 21. O cálculo da eficiência de remoção está descrito no ponto 4.3.1.

Tabela 21 – Parâmetros de caracterização das misturas dos reatores dos ensaios de BMP

| Reatores | Parâmetros | Inicial (mg/g) | Final (mg/g) | Eficiência de remoção (%) |
|----------|------------|----------------|--------------|---------------------------|
| A | ST | 2,88 | 2,16 | 25,0 |
| | SV | 2,00 | 1,35 | 32,7 |
| | SF | 1,63 | 0,56 | 65,4 |
| | CQO | 2,20 | 1,72 | 21,9 |
| B | ST | 3,66 | 2,13 | 41,7 |
| | SV | 2,03 | 1,32 | 34,9 |
| | SF | 1,63 | 0,63 | 61,4 |
| | CQO | 2,20 | 1,72 | 22,0 |
| I | ST | 2,81 | 1,53 | 45,6 |
| | SV | 2,34 | 1,20 | 48,8 |
| | SF | 0,47 | 0,33 | 30,0 |
| | CQO | 2,72 | 2,12 | 22,2 |

Ao longo do tempo de incubação, verifica-se a degradação de matéria orgânica, obtendo-se uma eficiência de remoção de SV para os reatores A de 32,7 % e, para os B, de 34,9 %. Na Figura 46 apresenta-se a diminuição das concentrações dos vários parâmetros ao longo do tempo de incubação.

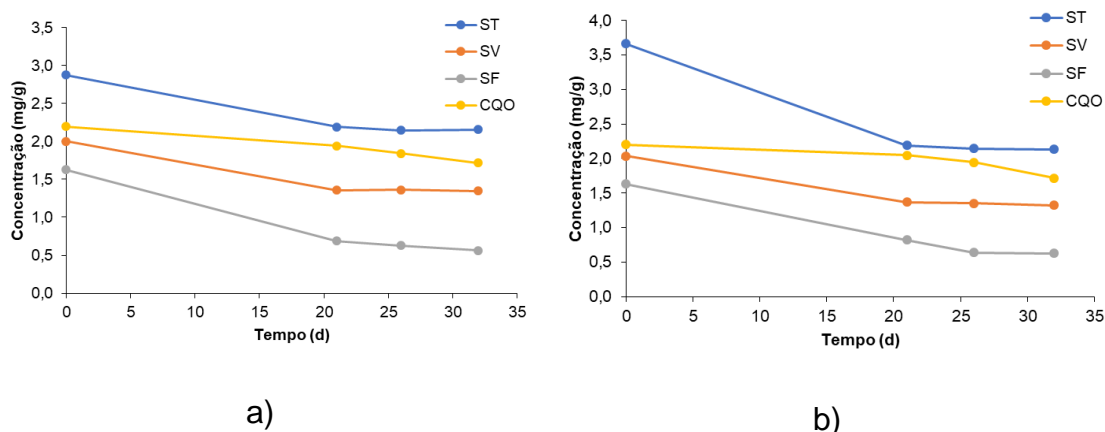


Figura 46 - Evolução de ST, SV, SF e CQO nos ensaios de DA: a) reatores A e b) reatores B

Na Tabela 22 são apresentadas as condições iniciais e finais do ensaio para os reatores A, B e I, em termos de pH.

Tabela 22 - pH inicial e final dos ensaios de DA

| Reatores | pH Inicial | pH Final |
|----------|------------|----------|
| A | 6,6 | 6,9 |
| B | 6,9 | 6,9 |
| I | 6,4 | 6,9 |

O pH ao longo do tempo de incubação manteve-se entre 6,4 e 6,9, próxima da gama neutra, como referido por (Khalid, Arshad, Anjum, Mahmood, & Dawson, 2011) para as condições adequadas para o processo de DA.

Como referido no ponto em 4.3.1 foram realizadas medições de biogás e metano (Figura 47) o que permitiu obter a produção acumulada de biogás e de metano ($T = 30^{\circ}\text{C}$ e $P = 1\text{atm}$) ao longo do período de incubação e posteriormente corrigir essa produção para as condições PTN (Figuras 48 e 49).

Pela análise da Figura 47, verifica-se que a percentagem de metano presente no biogás para as misturas vai aumentando ao longo do tempo, tendo-se atingido valores superiores a 63% de CH_4 para todos os reatores.

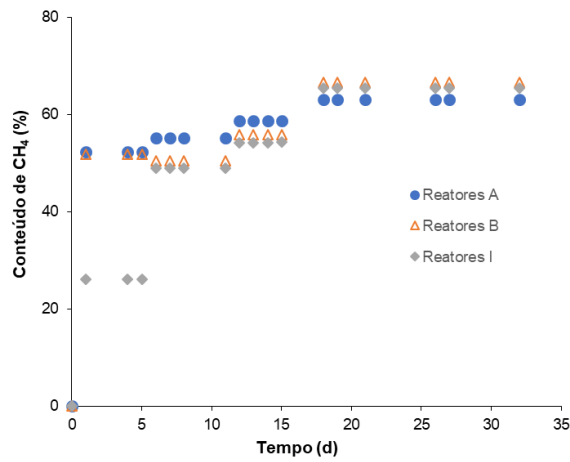
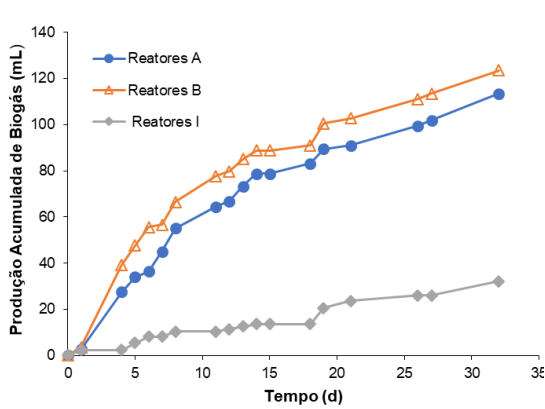
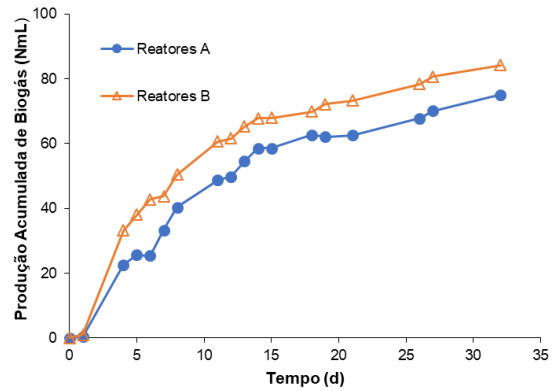


Figura 47 - Percentagem de metano no biogás produzido pelos reatores A, B e I

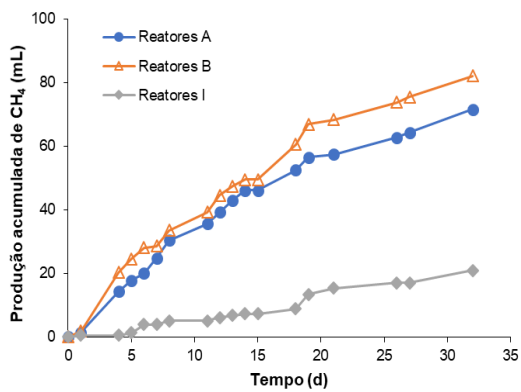


a)

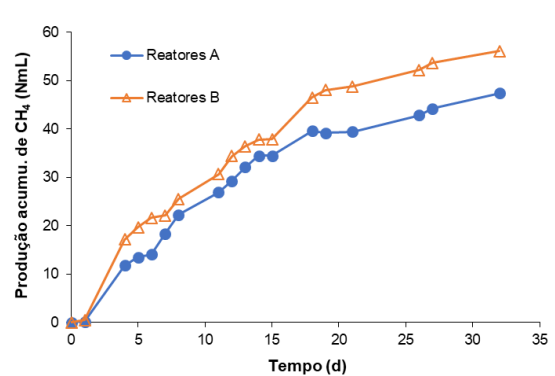


b)

Figura 48 - Produção acumulada de biogás nas condições: a) T= 30°C e P= 1atm e b) PTN para os reatores A, B e I



a)



b)

Figura 49 - Produção acumulada de metano para condições de ensaio: T= 30°C e P= 1atm e b) PTN para os reatores A, B e I

Como se pode verificar pela análise das Figuras 48 e 49 os reatores A e B apresentam uma evolução semelhante ao longo do tempo. Na análise da Figura 48, verifica-se que ao fim de 32 dias de incubação, a maior quantidade de biogás produzida foi pelos reatores B com 82,3 mL o mesmo se verifica em relação à produção de metano (Figura 49). Os reatores com o inóculo apresentam uma fase de arranque de cerca de 4d, com produções muito inferiores relativamente aos restantes reatores, como esperado.

Posteriormente foram determinadas as produções máximas ao fim do tempo de incubação (32 d), como se verificar na Tabela 23.

Tabela 23 - Produções acumuladas de biogás e de metano nas condições de trabalho e PTN para os reatores A, B e I

| Reatores | Produção acumulada de biogás (mL) | Produção acumulada de metano (mL) | Produção acumulada de biogás (N.mL) | Produção acumulada de metano (N.mL) |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| A | 113,4 | 71,6 | 73,3 | 46,2 |
| B | 123,5 | 82,2 | 82,3 | 54,8 |
| I | 32,1 | 21,0 | 28,9 | 18,9 |

Na Tabela 24 são apresentadas as produções específicas máximas de metano em condições de trabalho e PTN, para cada mistura testada.

Tabela 24 - Produção específica máxima de metano para os reatores A e B e I

| Reatores | Produção específica máxima de metano (mL CH ₄ /g SV) | Produção específica máxima de metano (N.mL CH ₄ /g SV) |
|----------|---|---|
| A | 529 | 342 |
| B | 600 | 400 |
| I | 69 | 55 |

Na análise da Tabela 24, verifica-se que ao fim de 32 dias de incubação, a maior quantidade de produção específica de metano foi pela mistura B com 400 mL CH₄/gSV.

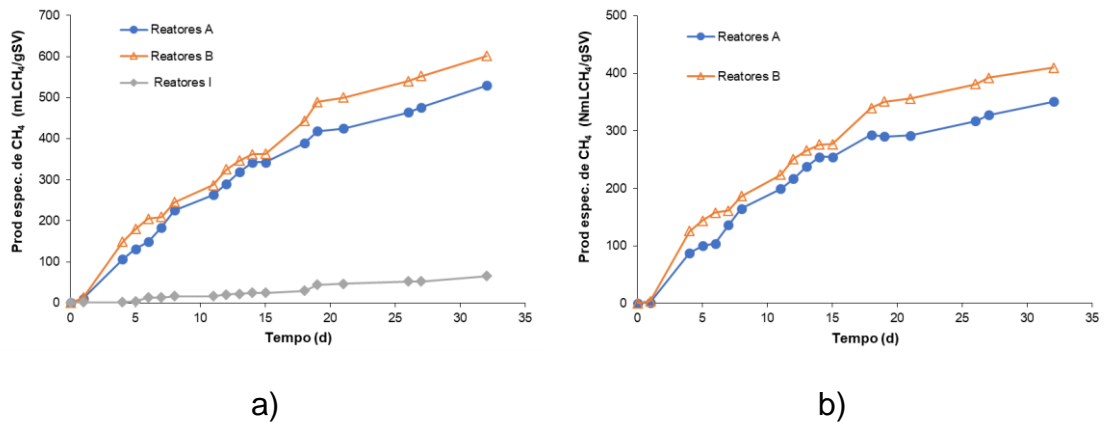


Figura 50 - Produção específica de metano para as condições de trabalho: a) T= 30°C e P= 1atm e b) PTN para os reatores A, B e I

Da avaliação dos resultados verifica-se que os reatores B apresentam maiores produções e percentagens de CH₄ (Figura 50). Os resultados obtidos da produção específica de metano nos ensaios de DA em ambos os reatores (A e B) são superiores aos valores de outros estudos com utilização de lamas ETAR (Lim, 2013, Yan, 2013 e Abelleira-Pereira, 2015), em que os resultados variam entre 21,93 a 327 mL CH₄/g SV. Tal facto pode provavelmente ser justificado pela quantidade de matéria orgânica biodegradável existente nos co-substratos de lamas industriais com lamas de ETAR e pela atividade do inóculo (lamas digeridas de reatores anaeróbios) a nível das bactérias metanogénicas. Os outros constituintes das lamas industriais, nomeadamente o teor de cálcio também podem favorecer a degradação anaeróbia. Um fator das LI que poderia dificultar a digestão anaeróbia é o pH, mas como a mistura dos co-substratos tem um pH próximo da neutralidade tal não se verifica.

O aproveitamento energético do biogás é extremamente importante, sendo para tal necessário saber o PCI de 39,8 MJ/m³ (Renováveis, 2019). Assim é possível determinar a energia produzida por massa de SV, ST e dos co-substratos (LI e LM) tal e qual. Posteriormente estimou-se a energia por massa de lamas industriais. Os valores estimados da produção de energia são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Produção de energia dos reatores A e B

| Substratos | Reatores A | Reatores B |
|------------|-------------------|-------------------|
| SV | 3,8 kWh/kgSV | 4,4 kWh/kgSV |
| ST | 2,1 kWh/kgST | 3,5 kWh/kgST |
| LM+LI | 0,102 kWh/kgLM+LI | 0,109 kWh/kgLM+LI |
| LI | 1,9 kWh/kgLI | 2,0 kWh/kgLI |

Na análise da Tabela 25 verifica-se que os reatores B têm valores de energia superiores aos reatores A. Os resultados da produção de energia por lamas industriais a diferença entre reatores é mínima, com cerca de 2 kWh/kgLI.

De acordo com EDP (2019) o preço de venda é de 0,1544 €/kWh, pelo que a produção de 2 kWh/kg de lamas industriais representa 0,3088 €/kg, ou seja, 308,8 €/ano de lamas industriais da OMNOVA.

5.2 Ensaios de adsorção

Nos ensaios de adsorção pretendeu-se avaliar a capacidade de adsorção da mistura de lamas de ETA e de lamas industriais (75% de LDA+ 25% de LI), conforme explicado no ponto 4.3.2. Para tal estudou-se o efeito da variação de massa de adsorvente e de concentração de corante (adsorvato).

Nos ensaios do efeito da variação da massa de adsorvente, foi determinada a percentagem de remoção de adsorvatos (ponto 4.3.2). Na Figura 51 apresenta-se a variação da eficiência de remoção dos quatro corantes selecionados.

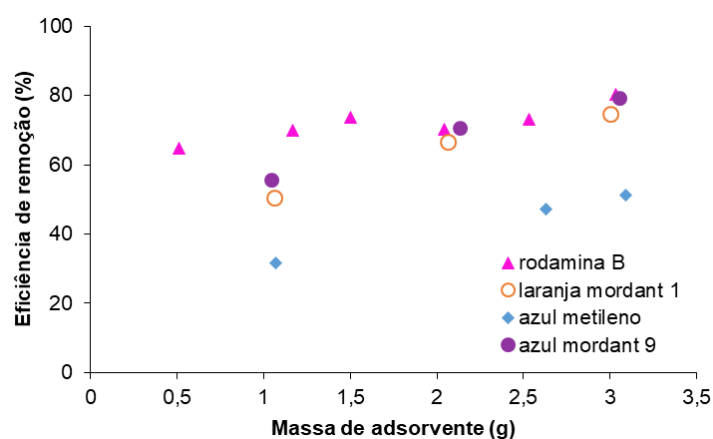


Figura 51 - Eficiência de remoção de corantes com variação da massa de adsorvente

Na análise da Figura 51, pode-se verificar que, para quantidades maiores de adsorvente, têm-se eficiências de remoção maiores, sendo que a maior eficiência de remoção foi para o AM9 com cerca de 80%. De seguida, verificou-se o efeito da variação da concentração de adsorvato, para a mesma massa de adsorvente (0,5 g). As eficiências de remoção de cada corante são apresentadas na Figura 52.

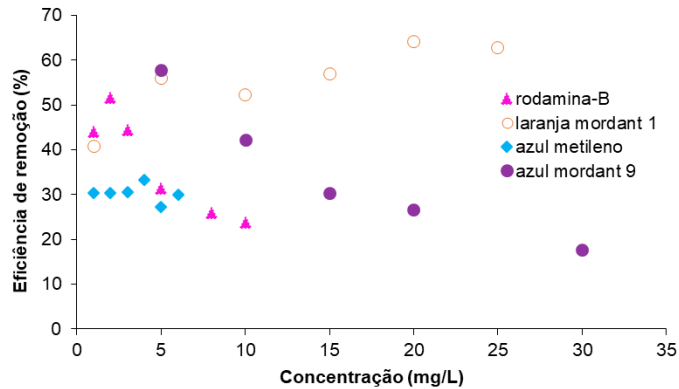


Figura 52 - Eficiência de remoção do adsorvente em função da concentração dos vários corantes

Na análise da Figura 52 observa-se que para a RB e AM9 as concentrações mais baixas de corante apresentam eficiências de remoção entre os 50 e 60 %. Para o LO1 verificou-se que nas maiores concentrações de corante a percentagem de remoção é entre 60 e 65%. Para o AM observa-se que as eficiências de remoção são na ordem dos 30% para todas as concentrações.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção apresentam-se nas Figuras 53 a 60 a linearização dos modelos das isotérmicas de *Langmuir* e *Freundlich* para os quatro corantes.

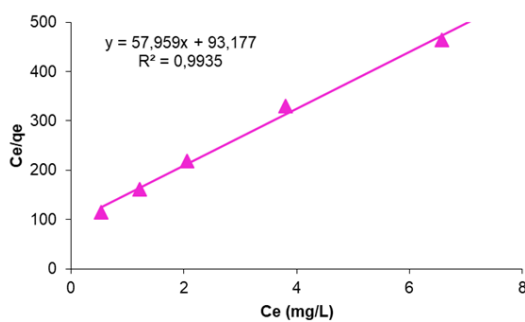


Figura 53 - Modelo da Isotérmica de *Langmuir* linearizada – RB

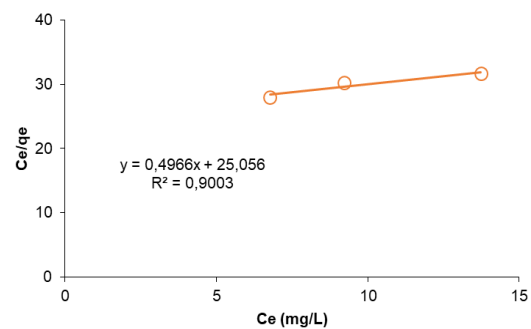


Figura 54 - Modelo da Isotérmica de *Langmuir* linearizada - LO1

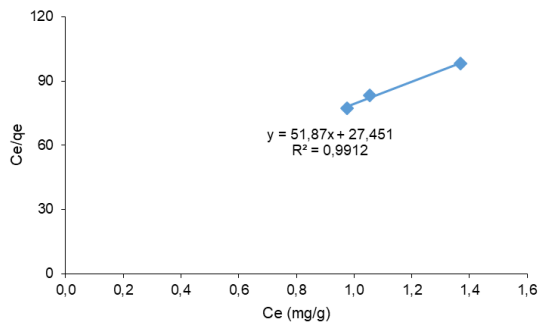


Figura 55 - Modelo da Isotérmica de Langmuir linearizada – AM

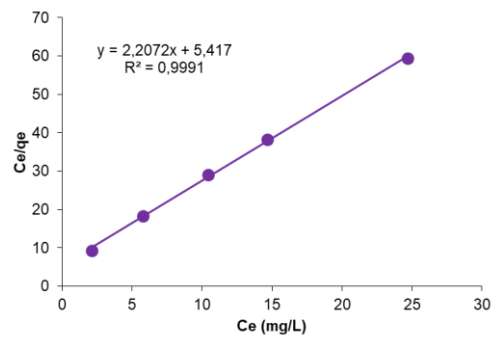


Figura 56 - Modelo da Isotérmica de Langmuir linearizada – AM9

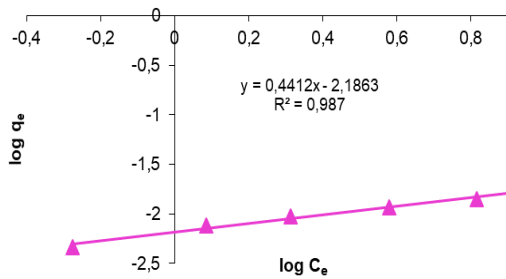


Figura 57 - Modelo da Isotérmica de Freundlich linearizada – RB

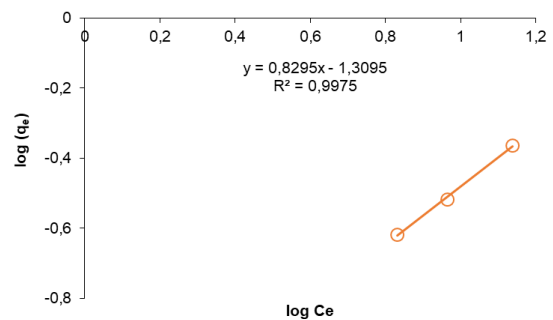


Figura 58 - Modelo da Isotérmica de Freundlich linearizada – LO1

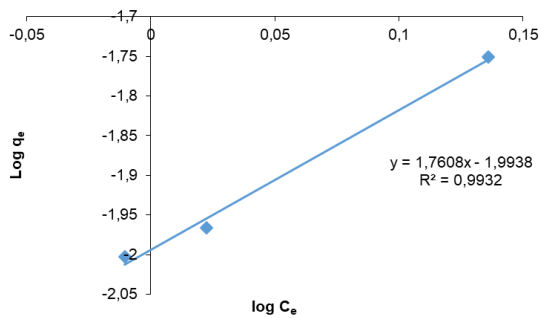


Figura 59 - Modelo da Isotérmica de Freundlich linearizada – AM

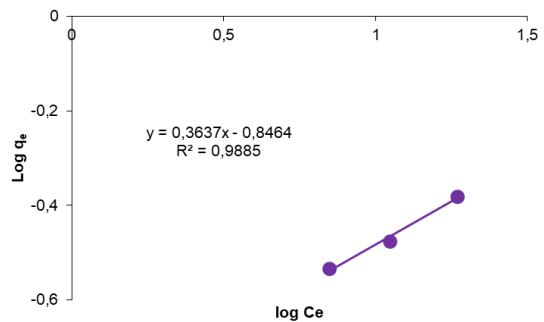


Figura 60 - Modelo da Isotérmica de Freundlich linearizada – AM9

A partir das equações linearizadas dos modelos das isotérmicas *Langmuir* e *Freundlich* (Tabela 26), são determinados os coeficientes dos ensaios de adsorção dos quatro corantes com o adsorvente em estudo (LDA + LI).

Tabela 26 - Coeficientes das isotérmicas de Langmuir e Freundlich

| Adsorvato | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------------|-------------------|--------------|--------|------------|---------------------------------|--------|
| | q_{\max} (mg/g) | K_L (L/mg) | R^2 | 1/n | K_f (mg/g)(mg/L) ⁿ | R^2 |
| Rodamina-B | 0,274 | 0,62 | 0,9935 | 0,441 | 0,007 | 0,9870 |
| Laranja mordante 1 | 0,494 | 0,020 | 0,9003 | 0,961 | 0,021 | 0,9994 |
| Azul metileno | 0,010 | 0,36 | 0,9912 | 1,7608 | 0,007 | 0,9932 |
| Azul mordante 9 | 0,780 | 0,14 | 0,9991 | 0,3637 | 0,071 | 0,9885 |

Na análise da Tabela 26, os valores de q_{\max} são inferiores a outros estudos (Arulkumar, Sathishkumar, & Palvannan, 2011; Abreu, 2017) que apresentam-se valores de 11 a 383 mg/g para adsorventes de resíduos alimentares e lamas da indústria do papel, devido à superfície de ativação ser menor. No Anexo III apresenta-se os cálculos referente aos ensaios de adsorção.

5.3 Ensaio de produção de argamassas

Nos ensaios de produção de argamassas pretendeu-se avaliar o efeito da substituição parcial de cimento por lamas industriais, para tal determinou-se as resistências mecânica, à flexão e à compressão ao fim de 28 d de cura dos provetes. De referir, que para os ensaios de resistência à compressão como da flexão desprezou-se valores por se considerar outsiders depois de uma análise dos desvios padrões. Os resultados mais detalhados serão apresentados no Anexo V.

❖ Resistência à flexão

As resistências à flexão foram determinadas de acordo com o procedimento experimental descrito no ponto 4.3.3. para todas as argamassas.

Na Tabela 27 apresentam-se os resultados dos ensaios de resistência à flexão e os seus IA realizados usando as argamassas de referência e as

argamassas com substituição parcial de cimento por lamas industriais (1, 2, 5, 5 e 10% de LI).

Tabela 27 - Resistência à flexão e índice de atividade das argamassas

| Parâmetro | Referência | Lamas (1%) | Lamas (2,5%) | Lamas (5%) | Lamas (10%) |
|---------------------------------|------------|------------|--------------|------------|-------------|
| Tensão de rotura à flexão (MPa) | 5,13 | 4,46 | 3,89 | 2,73 | ND |
| IA à flexão (%) | 100 | 87 | 76 | 53 | ND |

ND – Não detetável.

Os valores da resistência à flexão obtidos neste estudo para as argamassas estão representados na Figura 61.

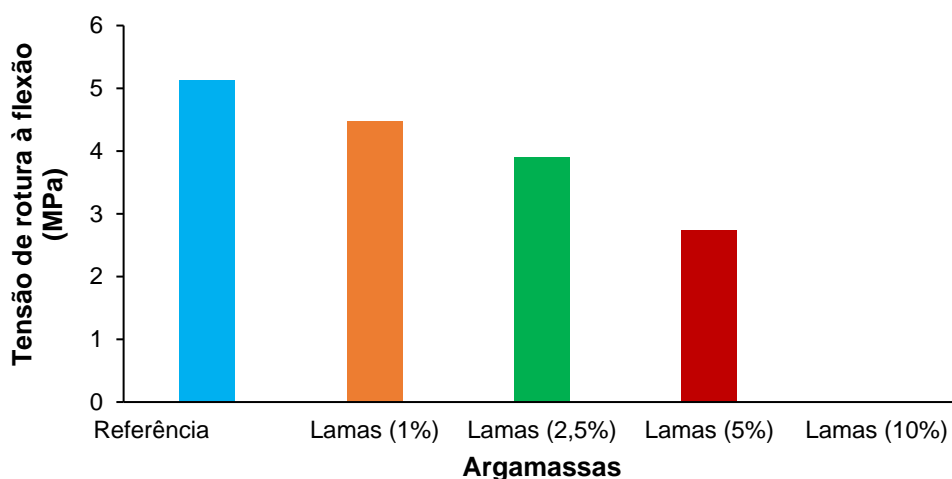


Figura 61 - Resistência à flexão das argamassas

Com a análise da Figura 61 verifica-se que à medida que aumenta a percentagem de substituição de cimento pelas lamas industriais, diminui a resistência à flexão. A partir de 10 % de lamas industriais não foi possível determinar a resistência à flexão.

Na análise dos IA, como expectável verificou-se que as argamassas com 1 e 2,5% de lamas indústrias apresentam maiores valores de 87 e 76%, respetivamente.

Relativamente à flexão obtiveram-se valores de 2,7 a 4,5. Estes resultados são inferiores aos apresentados por Abreu (2012) que utilizou argamassas

produzidas com resíduos do petróleo (4 e 11 MPa), exceto para a argamassa com 1% de LI.

❖ Resistência à compressão

As resistências à compressão foram determinadas e calculadas de acordo com o procedimento experimental descrito no ponto 4.3.3 para todas as argamassas. Na Tabela 28 encontram-se os resultados dos ensaios de resistência à compressão realizados usando as argamassas de referência e as argamassas com substituição parcial, de 1, 2,5, 5 e 10%, de cimento por lamas industriais.

Tabela 28 – Resistência à compressão das argamassas

| Resultados | Referência | Lamas (1%) | Lamas (2,5%) | Lamas (5%) | Lamas (10%) |
|-------------------------------------|------------|------------|--------------|------------|-------------|
| Tensão de rotura à Compressão (MPa) | 43,54 | 38,14 | 36,04 | 28,9 | 17,12 |
| IA à compressão (%) | 100 | 88 | 83 | 66 | 39 |

Os valores da resistência à compressão obtidos neste estudo para as argamassas referidas anteriormente estão apresentados na Tabela 28 e representados na Figura 62.

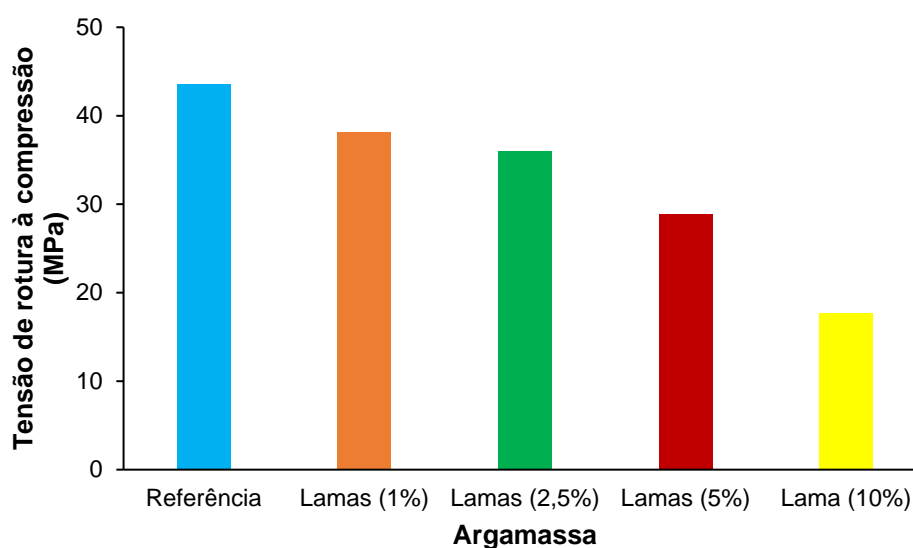


Figura 62 - Resistência à compressão das argamassas

Pela análise da Figura 62, verifica-se que à medida que se aumenta a percentagem de substituição de cimento pela lama industrial, diminui a resistência à compressão. A análise dos IA, como expectável as argamassas com 1% e 2,5% de lamas indústrias apresentam maiores valores comparando com as argamassas de 5 e 10%.

Os resultados da resistência à compressão são superiores (17,1 a 38,1 MPa) aos apresentados por Ferreira (2012) com argamassas produzidas com cal (25 MPa), exceto para a argamassa com 10 % de LI (17,1 MPa). No entanto, quando comparados com o estudo realizado por Grilo (2015) com argamassas com resíduos derivados do petróleo (30 e 45 MPa), apenas as argamassas com 1 e 2,5 % têm resultados da mesma ordem de grandeza.

Comparando os resultados obtidos na resistência à compressão com os exigidos na NP EN 196-1:2006 (Tabela 8, ponto 2.6.2) verifica-se que todas as argamassas apresentam valores inferiores ao mínimo exigido ($\leq 42,5$ MPa), sendo de referir que a argamassa com o cimento 42 R exibiu um valor de 43,5 MPa.

5.4 Ensaios de produção de biodiesel por catálise heterogénea

Nos ensaios de produção de biodiesel, fez-se a caracterização por Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformadas de Fourier (FTIR) às lamas industriais secas, calcinadas antes e após a reação. Também se efetuou o FTIR do biodiesel produzido pelos dois catalisadores. Na caracterização FTIR das lamas e do biodiesel fez-se o tratamento matemático por forma a apresentar os resultados nas Figuras 63 e 64.

As bandas de absorção correspondentes aos catalisadores são apresentadas na Figura 63.

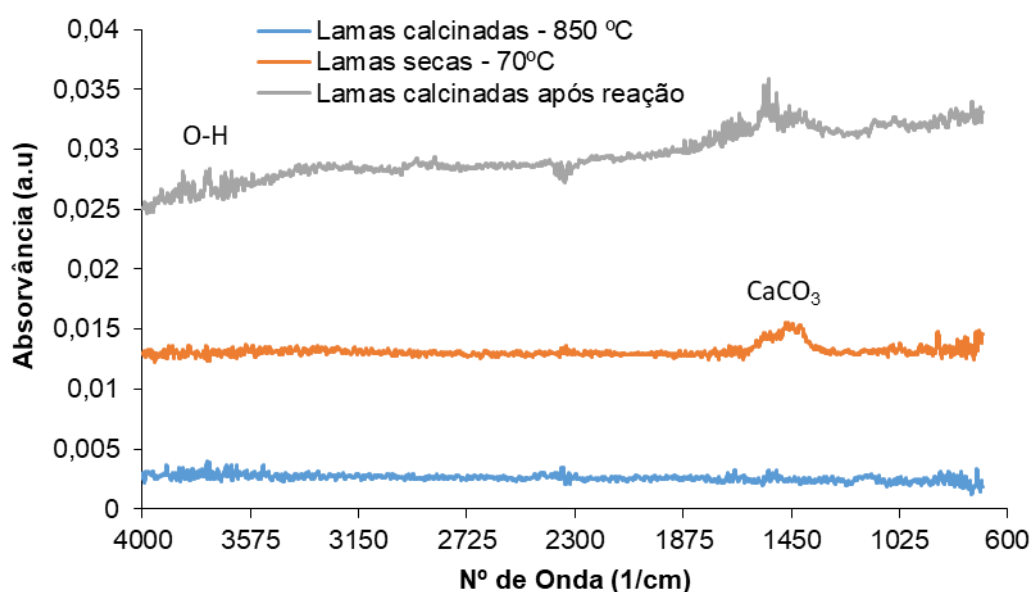


Figura 63 - Espectro FTIR das lamas industriais secas 70 °C e calcinadas a 850 °C antes e depois da reação

Na análise da Figura 63, verifica-se no catalisador de lamas secas uma banda de adsorção entre 1450 e 1500 1/cm que representa o CaCO₃, já no catalisador de lamas calcinadas esse banda desaparece devido à decomposição termoquímica do CaCO₃. No catalisador de lamas calcinadas após reação verifica-se um pico mais acentuado entre 3574 e 4000 1/cm que representa a ligação OH.

Os espectros dos biodieseis produzidos pelo catalisador de lamas secas, lamas calcinadas e por catálise homogénea e do óleo tratado são apresentados na Figura 64.

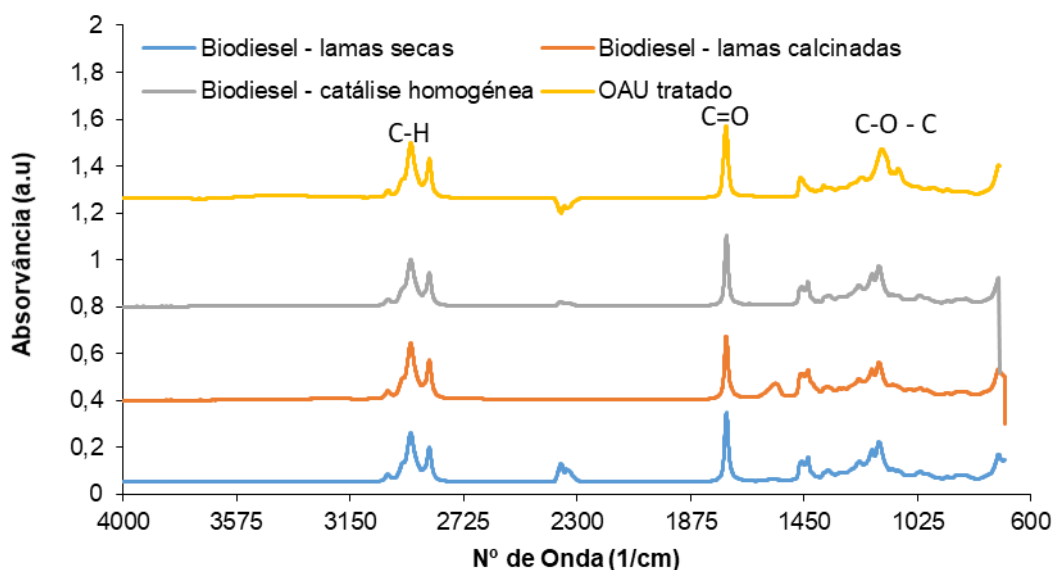


Figura 64 - Espectro FTIR - ATR do biodiesel produzido por lamas secas, calcinadas, por catálise homogénea e do óleo tratado

Na análise da Figura 64, o espectro da amostra do catalisador seco apresenta uma banda relativamente larga entre 1500-2600 $1/\text{cm}$, que é devido à presença do grupo de carbonatos. Também se verifica uma banda entre 2800 e 2900 $1/\text{cm}$ aproximadamente são atribuídos às ligações C=O. Na comparação do espectro entre os biodieseis produzidos por catálise heterogénea e o biodiesel por catálise homogénea verifica-se alguma similitude entres os espectros, o que é um bom indicador para a qualidade do biodiesel produzido.

O rendimento de biodiesel foi determinado após observação da separação de fases entre os ésteres metílicos (fase superior) e glicerina (fase inferior), numa ampola de decantação e observou-se que possivelmente a conversão é elevada.

Na Tabela 29 está representada a análise da caracterização do biodiesel.

Tabela 29 - Caracterização do biodiesel

| Parâmetros | IA (mg KOH/ g biodiesel) | Densidade | Volume de biodiesel produzido (mL) |
|-----------------------------------|--------------------------|-----------|------------------------------------|
| Biodiesel Lamas secas | 0,17 | 0,90 | 50 |
| Biodiesel Lamas calcinadas | 0,18 | 0,91 | 60 |

Na análise da Tabela 29 verifica-se que os IA são menores que 0,5 mg KOH/g de óleo, que é o valor máximo especificado pela Norma Europeia EN 14214.

No ensaio de produção de biodiesel com 20 g de catalisador seco a 70 °C produziu-se cerca de 50 mL de biodiesel e no ensaio que se usou 7,5 g de catalisador calcinado obteve-se cerca de 60 mL de biodiesel. A diferença de volumes de biodiesel poder ser descrita devido as lamas secas terem absorvido algum óleo que não foi possível remover na totalidade por filtração a vácuo.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho teve como principal objetivo identificar opções adequadas para tratamento/valorização das lamas industriais, tendo sido estudadas a digestão anaeróbia, a utilização como adsorvente para adsorção de ARI sintéticas, a produção de argamassas com substituição parcial do cimento, a aplicação de catalisadores para a produção de biodiesel e a utilização das lamas como matéria-prima do clínquer.

Nos ensaios de DA, os reatores B, com 90% de LM e 10% LI, apresentaram a maior produção específica com cerca de 0,487 L CH₄/gSV, estimando-se a produção energética de cerca de 4 kWh/kg SV, equivalente a 2 kWh/kg lamas industriais e correspondendo a um retorno económico de 308 €/ton de lamas. Assim é possível aplicar a co-digestão anaeróbia com outros substratos, nomeadamente lamas de ETAR com valorização energética.

Na utilização como adsorventes foi necessário juntar as LI com lamas de ETA para se obter um material sólido com resistência mecânica suficiente para não se desagregar durante a adsorção, facilitando a separação sólido/líquido. Nestes ensaios foram obtidas eficiências de remoção de corantes entre 50 a 80% para os corantes AM9, RB e LO1 e de 30% para o corante AM. A capacidade de adsorção máxima foi do corante AM9, $q_{\max} = 0,780$ mg/g.

Nos ensaios de produção de argamassas verificou-se que a resistência à compressão e flexão diminuía com o aumento da fração de lamas na substituição do cimento. Pelos resultados obtidos conclui-se que as argamassas apresentam valores de resistência à compressão inferiores ao mínimo exigido ($\leq 42,5$ MPa).

Relativamente à aplicação das lamas industriais como matéria-prima do clínquer, produto intermediário do cimento não foi possível realizar ensaios laboratoriais por inexistência do equipamento específico necessário. Assim, optou-se por fazer uma análise de comparação da composição físico-química das lamas com as matérias-primas usuais na produção do clínquer. Devido às lamas industriais serem constituídas maioritariamente por cálcio que seria provavelmente possível a sua aplicação.

Os resultados FTIR do biodiesel são idênticas ao do biodiesel produzido por catálise homogénea, concluindo-se que a utilização das lamas industriais, com pré-tratamento térmico, como catalisador na produção de biodiesel é possível, sendo expectável conversões elevadas.

Como conclusão final, as hipóteses mais adequadas de tratamento/valorização das lamas industriais são possivelmente, a co-digestão anaeróbia e a produção de catalisadores heterogéneos, visando a produção de biodiesel, sendo de referir a necessidade de pré-tratar as LI por moagem e contabilizar os custos associados.

No caso de estudo são produzidas cerca de 700 ton/ano de lamas industriais, as quais são enviadas para co-compostagem com custos significativos (cerca de 31.800€/ano), sendo que a digestão anaeróbia pode representar a produção de energia com um possível retorno económico de 215.600€/ano.

Como perspectivas futuras do presente trabalho apresenta-se as seguintes:

- ❖ Desenvolver novos ensaios para testar a co-digestão anaeróbia das lamas industriais com frações superiores 20% e com outros tipos de substratos, visando o aumento do encaminhamento das lamas para valorização energética;
- ❖ Estudar a aplicação do adsorvente (LI+LETA) na adsorção de outros adsorvatos, como por exemplo metais;
- ❖ Realizar testes de produção de argamassas com diferentes tipos de cimento e tempos de cura (idades) inferiores a 28 d para determinação a evolução da resistência à compressão e flexão ao longo do tempo;
- ❖ Substituir a fração da areia na produção de argamassas, pois as lamas industriais moídas apresentam uma granulometria semelhante, o que pode aumentar a resistência à flexão e compressão;
- ❖ Testar a vida útil (número de utilização) dos catalisadores heterogéneos obtidos a partir das lamas industriais na produção de biodiesel;
- ❖ Realizar ensaios à escala piloto para avaliar a utilização das lamas industriais na produção do clínquer, produto intermediário da produção de cimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.P.H.A, A. W. (2018). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington D.C, USA: 20th edition, APHA.

Abelleira-Pereira, M. J., Pérez-Elvira, S. I., Sánchez-Oneto, J., Cruz, R., Portela, J. R., & Nebot, E. (2015). Enhancement of methane production in mesophilic anaerobic digestion of secondary sewage sludge by advanced thermal hydrolysis pretreatment. *Water Research*, 71, 330-340. doi:10.1016/j.watres.2014.12.027.

Abreu, D (2017). *Remoção de poluentes de águas residuais usando resíduos da indústria alimentar*. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa do Instituto Politécnico de Lisboa.

Alves, J (2015). *Valorização de Resíduos por co-digestão anaeróbia*. Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viana do Castelo.

Alves, M. P. (1997). Staged and nonstaged anaerobic filters: microbial selection, hydrodynamic aspects and performance. *Proc. 8th Int. Conf. Anaerobic Digestion*, 25-29, 56-63.

Alves, C. (2010). *Tratamento de Águas de Abastecimento*. Porto: Publindústria, Edições Técnicas (3ª edição revista e aumentada).

Anastopoulos, I., & Kyzas, G. Z. (2014). Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*, 200, 381-389. doi:10.1016/j.molliq.2014.11.006.

Andreoli, C. F., & França, M. E. (2003). *Uso do biogás na secagem e higienização de lodo de esgoto em leito de secagem*. São Paulo: I Simpósio Latino-americano de Biossólidos.

Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., & Lens, P. N. (2014). Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy*, 123, 143-156. doi:10.1016/j.apenergy.2014.02.035.

Arulkumar, M., Sathishkumar, P., & Palvannan, T. (2011). Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 827-834. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.067.

Avci, H., Ghorbanpoor, H., Topcu, I. B., & Nurbas, M. (2017). Investigation and recycling of paint sludge with cement and lime for producing lightweight construction mortar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 861-869. doi:10.1016/j.jece.2017.01.009.

Bache, D. H., Papavasiliopoulos, E. N., Rasool, E., Zhao, Y. Q., & McGilligan, J. F. (2003). Polymers in alum sludge dewatering developments and control. *Water and Environment Journal*, 17, 106-110. doi:10.1111/j.1747-6593.2003.tb00442.x.

Barbosa, J. A. (2008). *Valorização de Lamas Provenientes do Tratamento de Águas Residuais*. Dissertação de Mestrado, Faculdade Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Barrera-Díaz, C. E., Frontana-Uribe, B. A., Roa-Morales, G., & Bilyeu, B. W. (2015). Reduction of pollutants and disinfection of industrial wastewater by an integrated system of copper electrocoagulation and electrochemically generated hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 50, 406-413. doi:10.1080/10934529.2015.987547.

Benlalla, A., Elmoussaouiti, M., Dahhou, M., & Assafi, M. (2015). Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks. *Applied Clay Science*, 118, 171-177. doi:10.1016/j.clay.2015.09.012.

Boro, J. D. (2012). "A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 904-912. doi: 10.1016/j.rser.2011.09.011.

Brito, A. (2010). *Caracterização Qualitativa e Quantitativa dos Efluentes Industriais Existentes no Sistema de Drenagem das Estações de Tratamento de Águas Residuais de Campo e Ermesinde*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Buruberry, L. H. (2014). *Usos de lamas e cinzas na indústria da celulose em clínguer*. Universidade de Aveiro.

Cabrita, T. M. P. (2013). *Processos físico-químicos de tratamento de águas residuais industriais: estado da arte e novas fronteiras*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Cabrita, T., Santos, M. T., & Barreiros, A. M. (2016). *Biochemical methane potential applied to solid wastes - review*. Proceedings da 4th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Limassol, Chipre.

Cao, H., Liu, W., Xu, J., Liu, J., Huang, J., Huang, X., & Li, G. (2017). Utilization of lime-dried sludge for eco-cement clinker production: effects of different feeding points. *Water Science and Technology*, 77, 960-970. doi:10.2166/wst.2017.604.

Cardoso, J. M. (2013). *Influência da indústria de laticínios num processo global de tratamento de água*. Dissertação de Mestrado, Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança.

Carvalho, A. C. P. T. C. (2010). *Estudo integrado para o transporte, tratamento, valorização e destino final das lamas produzidas na ETAR de Sobreiras, na ETAR do Freixo*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Carvalho, A. C. P. M. (2012). *Optimização da opacidade de tintas aquosas*. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico.

Carvalho, F., Prazeres, A. R., & Rivas, J. (2013). Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. *Science of The Total Environment*, 445-446, 385-396. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.12.038.

Casian, E. (2013). *Recuperação de energia em processos de incineração de resíduos*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro.

CCE, C. d. (2000). Working Document on sludge, 3rd Draft. 2000.ENV.E.3/LM, 19.

Secil. (2019). *Secil - processo de fabrico*. Acedido em: 27 de outubro de 2019. Obtido em: <http://www.secil-group.com>.

Chen, G., Lei, L., & Yue, P. L. (1999). Wet Oxidation of High-Concentration Reactive Dyes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 1837-1843. doi:10.1021/ie980617d.

Cimpor. (2019). Acedido em: 14 de outubro de 2019. Obtido em: <http://www.cimpor.pt>.

Cochez, E. N. (2010). *Cement Production*. IEA ETSAP-Technology Brief, 103.

Crespo, E. J. (2013). *Digestão Anaeróbia de resíduos agroalimentares: Reutilização das frações líquidas e sólidas (state-of-art)*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Demirbas, A. (2009). "Progress and recent trends in biodiesel fuels". *Energy Conversion and Management* 50, 14-34.

Energy, B. R. (2019). Acedido em: 9 de Dezembro de 2019. *Biogas composition*. Obtido em: http://www.biogas-renewable-energy.info/biogas_composition.html

Faustino, R. (2011). *Produção de argamassas de cimento com incorporação de um resíduo da refinação do petróleo*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Engenharia de Lisboa do Instituto Politécnico de Lisboa.

Fernandes, F., & Souza, A. (2001). Estabilização do Lodo de Esgoto. Aproveitamento do lodo gerado em estações de tratamento de água e esgotos sanitários, inclusive com a utilização de técnicas consociadas com resíduos sólidos urbanos. *PROSAB, 1ªEdição*, 29-55.

Ferreira, M. J. (2012). *Análise das características mecânicas de amostras de argamassas pré-doseadas*. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico.

Garelha, A. C. (2013). *Compostagem de lamas de ETAR com estilha de madeira*. Dissertação de Mestrado, Instituto Politécnico de Viana de Castelo.

Garrido-Baserba, M. M. S. P. G. (2014). Selecting sewage sludge treatment alternatives in modern wastewater treatment plants using environmental decision

support systems. *Journal of Cleaner Production*, 107, 410–419. doi:10.1016/j.jclepro.2014.11.021.

Godinho, C. (2009). *Impacte da Revisão da Diretiva Valorização de Lamas nos Custos de Tratamento de Águas Residuais*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Gold, M., Ddiba, D. I., Seck, A., Sekigongo, P., Diene, A., Diaw, S., Strande, L. (2017). Faecal sludge as a solid industrial fuel: a pilot-scale study. *Journal of Water Sanitation and Hygiene for Development*, 7, 243-251. doi:10.2166/washdev.2017.089.

Gonçalves, J. L. (2001). *Tratamento, Transporte e Destino final de lamas de ETAR*. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico.

Gonçalves, B. C. (2016). *Eliminação/Valorização de Resíduos de Frutas (kiwi) por Digestão Anaeróbia*. Dissertação de Mestrado, Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança.

Gonzalez-Fernandez, C., Sialve, B., & Molinuevo-Salces, B. (2015). Anaerobic digestion of microalgal biomass: Challenges, opportunities and research needs. *Bioresource Technology*, 198, 896-906. doi:10.1016/j.biortech.2015.09.095.

Granados, M. P.T. (2007). “Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide”. *Applied Catalysis B:Environmental*, 317-326.

Grilo, Pereira, J., & Costa, C. (2013). Waste Marble Dust Blended Cement. *Materials Science Forum Vols. 730-732*, 671-676, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.671.

Grosser, A., Neczaj, E., Singh, B. R., Almås, Å. R., Brattebø, H., & Kacprzak, M (2017). Anaerobic digestion of sewage sludge with grease trap sludge and municipal solid waste as co-substrates. *Environmental Research*, 155, 249-260. doi:10.1016/j.envres.2017.02.007.

Gujer, W., & Zehnder, A. J. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion, 15 (8/9). *Water Science and Technology*, 127-167.

Hagemann, S. E., Gastaldini, A. L., Cocco, M., Jahn, S. L., & Terra, L. M. (2019). Synergic effects of the substitution of Portland cement for water treatment plant sludge ash and ground limestone: Technical and economic evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 214, 916-926. doi:10.1016/j.jclepro.2018.12.324.

Hansen, Savard, Å., Angelidaki, I., Schimidt, J. E., Jansen, J., & Christensen, T. H. (2003). Chemical characteristic and methane potentials of source-separated and pre-treated organic municipal solid waste. *Water Science and Technology*, 48 (4), 205-208.

Hartman, H., Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (2003). Co-digestion of the organic fraction of municipal waste with other waste type. *Em J. Mata-Alvarez (Ed.), Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes (1.aed., pp. 181–197). IWA Publishing, Barcelona, Espanha.*

Hsiu-Mei, C., Ting-Chien, C., San-De, P., & Chiang, H.L. (2009). Adsorption characteristics of Orange II and Chrysophenine on sludge adsorbent and activated carbon fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1384-1390. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.102.

Isabella Pecorini, F. B. (2016). Biochemical methane potential tests of different autoclaved and microwaved lignocellulosic organic fractions of municipal solid waste. *Waste Management* 56, 143-150 <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.006>.

Jain, M. S., Daga, M., & Kalamdhad, A. S. (2018). Composting physics: a degradation process-determining tool for industrial sludge. *Ecological Engineering*, 116, 14-20. doi:10.1016/j.ecoleng.2018.02.015.

Jordão, P. M. (2013). *Estudo e otimização da estação de tratamento secundário da Celbi, S.A.* Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Tecnologia do Instituto Politécnico de Tomar.

Justino, M. F. (2006). *Descarga de águas residuais industriais nos sistemas públicos. Caso de estudos: Município do Cartaxo.* Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Kaçar, Y., Alpay, E., & Ceylan, V. K. (2003). Pretreatment of Afyon alcaloide factorys wastewater by wet air oxidation (WAO). *Water Research*, 37, 1170-1176. doi:10.1016/s0043-1354(02)00448-7.

Khalid, A. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*. *Waste Management*, 31(8), 1737– 1744.

Kinnunen, V. Y. O. (2015). Mesophilic anaerobic digestion of pulp and paper industry biosludge–long-term reactor performance and effects of thermal pretreatment. *Water Res.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.053>.

Kizinievič, O., Žurauskienė, R., Kizinievič, V., & Žurauskas, R. (2013). Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products. *Construction and Building Materials*, 41, 464-473. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.041.

Kunukcu, Y. K. (2005). Kinetics of wet air oxidation (WAO) of alcaloide factory wastewater. *Journal of Environmental Science and Health*, 40, 793-803.

Kwon, E. E., Lee, T., Ok, Y. S., Tsang, D. C., Park, C., & Lee, J. (2018). Effects of calcium carbonate on pyrolysis of sewage sludge. *Energy*, 153, 726-731. doi:10.1016/j.energy.2018.04.100.

Lam, M. L. (2010). “Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review”. *Biotechnology Advances* 28,, 500-518.

Levy, J. (2000). *Tratamento de águas residuais industriais avaliação e perspectivas futuras*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova.

Li, W. H., Yue, Q. Y., Gao, B. Y., Ma, Z. H., Li, Y. J., & Zhao, H.-X. (2011). Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 171, 320-327. doi:10.1016/j.cej.2011.04.012.

Li, W., Liu, W., Cao, H., Xu, J., Liu, J., Li, G., & Huang, J. (2016). The effect of lime-dried sewage sludge on the heat-resistance of eco-cement. *Water Science and Technology*, 74, 212-219. doi:10.2166/wst.2016.196.

Li, X., Takaoka, M., Zhu, F., Wang, J., Oshita, K., & Mizuno, T. (2013). Environmental and economic assessment of municipal sewage sludge management – a case study in Beijing, China. *Water Science and Technology*, 67, 1465-1473. doi:10.2166/wst.2013.688.

Lim, S. J. (2013). Biochemical Methane Potential (BMP) Test for Thickened Sludge Using Anaerobic Granular Sludge at Different Inoculum/Substrate Ratios. *Biotechnol*, doi: 10.1007/s12257-012-0465-8.

Machado, R. G. (2012). *Incorporação de Lamas de Pedreira em Argamassas*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.

Mageed, A. A. A. (2011). Utilization of water treatment plants sludge ash in brick making. *Journal of Engineering Sciences, Assiut University*, 39, 195-206.

Marchetti, J. M. (2007). "Possible methods for biodiesel production". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1300-1311.

Martins, A., & Nunes, N. (2014). Adsorption of a Textile Dye on Commercial Activated Carbon: A Simple Experiment To Explore the Role of Surface Chemistry and Ionic Strength. *Journal of Chemical Education*, 92, 143-147. doi:10.1021/ed500055v

Marecos do Monte, H., Santos, M. T., Barreiros, A. M. & Albuquerque, A. (2016). Tratamento de Águas Residuais Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico (Curso Técnicos - CT 5). ERSAR, ISEL e UBI.

Mehta, P. K. (2010). *Sustainable Cements and Concrete for the Climate Change Era - A Review*. Ancona, Italy: Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies.

Mena, E. G. (2003). Biorremediation of sewage sludge by composting. *Soil Science and Plant Analysis*, 34, 957-971.

Mendes, A. A., Castro, H. F., Pereira, E. B., & Júnior, A. F. (2005). Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. *Química Nova*, 28, 296-305. doi:10.1590/s0100-40422005000200022.

Mendes, A. F. (2009). *Estudo técnico-económico de uma unidade de co-compostagem de lamas de ETAR*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Metcalf, & Eddy. (2014). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. (H. D. TCHOBANOUGLOS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, Ed.) (4.ªed.). McGraw Hill.

Moussavi, G., & Khosravi, R. (2011). The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 2182-2189. doi:10.1016/j.cherd.2010.11.024.

Novak, J. T. (2006). Dewatering of Sewage Sludge. *Drying Technology*, 24, 1257-1262. doi:10.1080/07373930600840419.

Novak, J. T., & Lynch, D. P. (1990). The effect of shear on conditioning: Chemical requirements during mechanical sludge dewatering. *Water Science and Technology*, 22, 117-124.

NP EN 196-1. (2006). Métodos de ensaio de cimentos, Parte 1: Determinação das resistências Mecânicas.

OMNOVA. (2019 a). *Anexo AN 1.14 Descrição das actividades*. PG14 Ed. 9 (documento cedido pela OMNOVA).

OMNOVA. (2019 b). *Breve Historial da Resiquímica*. Acedido em: 27 de outubro de 2019, Obtido em <https://www.resiquimica.pt>

OMNOVA. (2019 c). *PG 14. Ed 9*. Obtido de Anexo AN 1.14 Descrição das actividades (documento cedido pela OMNOVA).

Orlandi, G., Cavasotto, J., Machado, F. R., Colpani, G. L., Magro, J. D., Dalcanton, F., Fiori, M. A. (2017). An adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues. *Chemosphere*, 169, 171-180. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.11.071.

Owen, W. F., & McCarty, P. (1979). Bioassay for monitoring biochemical potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, 13 (6), 485-492.

Ozkan, S. (2019). *Development of Renewable Based on Fuels for Aviation, using Heterogeneous Catalysis*. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa do Instituto Politécnico de Lisboa.

Papavasiliopoulos, E. N., & Markantonatos, P. G. (2001). Managing organic polymers in the mechanical dewatering of sludges. *Proceedings of the 7th International Conference on Environmental Science and Technology, Hermoupolis, Greece, September*, (pp. 3-6).

Pereira, A. I. (2013). *Co-digestão anaeróbia de resíduos verdes e lamas de ETAR para produção de biogás*. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Perez-Alonso, D., Peña-Tejedor, S., Navarro, M., Rad, C., Arnaiz-González, Á., & Díez-Pastor, J.-F. (2017). Decision Trees for the prediction of environmental and agronomic effects of the use of Compost of Sewage Sludge (CSS). *Sustainable Production and Consumption*, 12, 119-133. doi:10.1016/j.spc.2017.07.001.

Pinto, L. M. (2014). *Valorização Agrícola de Lamas de ETAR e Efluentes Pecuários*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Porto, A. S. (2015). *Utilização de resíduo industrial como carga mineral para a produção de tinta*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Sano.

EUROSERV'ER (2017). *Biogas Barometer*. Acedido em: 10 de novembro de 2019. Obtido em: <https://www.euroserv-er.org>

Regulamento 213/2013. (2013). Regulamento de Drenagem de Águas Residuais Industriais do Município de Sintra.

Renováveis, P. (2019). *Portal das Energias Renováveis*. Acedido em: 25 de novembro de 2019. Obtido em: www.energiasrenovaveis.com

RGT. (2019). Recolha, Gestão e Tratamento de Resíduos, LDA. Acedido em: 10 de dezembro de 2019. Obido em: <http://www.rgt.pt/>.

Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water. Water research*, 45(15), 4311–4340.

Rodríguez, N. H. (2011). Evaluation of spray-dried sludge from drinking water treatment plants as a prime material for clinker manufacture. *Cement & Concrete Composites. Barcelona, Spain: ELSEVIER*.

Santos, M. T. (2010). *Contribuição para o estudo da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos*. Dissertação de Doutoramento, Faculdade Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Silva, A. L. F (2015). *Estudo Comparativo de Sistemas de Espessamento de Lamas de ETAR*. Dissertação de Mestrado, Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Viana de Castelo.

Silva, N. M. (2017). *Potencialidade da valorização das lamas de depuração produzidas nas ETAR do Algarve*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Algarve.

Sousa, R. J. (2005). *Estratégia de gestão de lamas das estações de tratamento de águas residuais(ETAR). Extrusão de lamas para aplicação na agricultura*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Stepnowski, P., Siedlecka, E. M., Behrend, P., & Jastorff, B. (2002). Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*, 36, 2167-2172. doi:10.1016/s0043-1354(01)00450-x.

Świdarska-Dąbrowska, R., Piaskowski, K., & Zarzycki, P. K. (2018). Preliminary Studies of Synthetic Dye Adsorption on Iron Sludge and Activated Carbons. *Journal of AOAC International*, 101, 1429-1436. doi:10.5740/jaoacint.18-0060.

Tang, Y., Zhou, Q., Zeng, Y., & Peng, Y. (2016). Bio-adsorption of dyes from aqueous solution by powdered excess sludge (PES): Kinetic, isotherm, and thermodynamic study. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38, 347-354. doi:10.1080/01932691.2016.1166967.

Tarpani, R. R., & Azapagic, A. (2018). Life cycle costs of advanced treatment techniques for wastewater reuse and resource recovery from sewage sludge. *Journal of Cleaner Production*, 204, 832-847. doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.300.

Udayanga, W. D., Veksha, A., Giannis, A., & Lim, T. T. (2019). Pyrolysis derived char from municipal and industrial sludge: Impact of organic decomposition and inorganic accumulation on the fuel characteristics of char. *Waste Management*, 83, 131-141. doi:10.1016/j.wasman.2018.11.008.

Yan, Y. C. (2013). Enhancement of biochemical methane potential from excess sludge with low organic content by mild thermal pretreatment. *Biochem. Eng. J.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2012.10.011>.

Yi, K., Liu, H., Wang, J., Lu, G., Jin, M., Hu, H., & Yao, H. (2019). The adsorption and transformation of SO₂, H₂S and NH₃ by using sludge gasification ash: Effects of Fenton oxidation and CaO pre-conditioning. *Chemical Engineering Journal*, 360, 1498-1508. doi:10.1016/j.cej.2018.10.201.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.201>

ANEXOS

Anexo I - Fórum de Engenharia Química e Biológica 2019



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA



OMNOVA
SOLUTIONS

Valorização das lamas de ETAR da indústria das resinas

Lopes, P.^{1*}, Santos, M. T.¹

¹ Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal
*pedraofonso@opes@hotmail.com



Resumo

As industriais produzem quantidades significativas de lamas provenientes do tratamento das águas residuais industriais, cuja valorização/tratamento deve ser adequado às especificidades de cada atividade industrial. No presente trabalho são estudadas lamas provenientes da indústria das tintas e resinas, tendo por objetivo a sua valorização, nomeadamente a aplicação como adsorventes em conjunto com lamas do tratamento de água, para a remoção de poluentes das águas residuais industriais.

Introdução

As lamas provenientes do tratamento de água residuais industriais com origem na produção de resinas são caracterizadas por concentrações elevadas de cálcio e pelo elevado pH (11 a 13). Por isso é fundamental promover o seu tratamento/valorização por forma a que sejam encontradas as soluções que melhor se adaptam a especificidade da indústria das resinas[1].

O presente trabalho tem como objetivo o tratamento das lamas desidratadas da indústria para aplicação como adsorvente na remoção de poluentes das águas residuais industriais, como por exemplo corantes e metais.

Metodologia

A indústria caso de estudo do presente trabalho possui uma ETAR com tratamento das fases líquida e sólida. A fileira de tratamento é composta por tratamento primário (tanque de coagulação/floculação e decantador primário) (Figura 1), tratamento secundário (tanque de arejamento e decantador secundário) (Figura 2), tratamento terciário (filtro de areia).



Figura 1: Tanque de coagulação/floculação.



Figura 2: Tanque de Arejamento e Decantador Secundário.



Figura 3: Espessador de lamas e silos de lamas.

Usualmente, as lamas provenientes do tratamento primário e secundário são misturadas e, posteriormente, desidratadas por filtro prensa (Figuras 4 e 5).



Figura 4: Filtro de prensa.



Figura 5: Lamas desidratadas produzidas na ETAR industrial.

Resultados

As lamas são caracterizadas pelos seguintes parâmetros: Sólidos Totais, Sólidos Totais Voláteis, Sólidos Totais Fixos e pH. Na Figura 6 apresenta-se um exemplo de tratamento térmico a 550°C da lama industrial

Na preparação das lamas para os ensaios de adsorção aplicou-se diferentes misturas, variando a percentagem de lama industrial e lama de ETA – 50 % + 50%; 40% + 60%; 33% + 67%; 25% + 75%; de lamas. A mistura que apresentou maior consistência foi a de 75% de lamas de ETA e 25% das lamas industrial (Figura 7).



Figura 6: Lama industrial 550°C



Figura 7: Mistura de lama industriais com lama de ETA

Conclusões

Dos ensaios de pré-tratamento das lamas industriais e lamas de ETA foi possível verificar que até 25% de lamas industrial obtém-se uma mistura com maior consistência. Verificou-se que os testes de adsorção são viáveis. O presente trabalho ainda se encontra a decorrer.

Referências

[1] Pinto, L. M. D., Valorização Agrícola de Lamas de ETAR e efluentes pecuários.; FCTUC, 2014.
[2] Resisquímica "Análise de Lamas", Documento Resisquímica 2018.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Eng.^a Paula Miranda e à Eng.^a Maria Hortense Correia da Resisquímica (OMNOVA).

Anexo II - 11^a Jornadas Técnicas Internacionais de Resíduos

Resumo alargado submetido às
11.^{as} JTIR, Lisboa, 14-16 novembro 2019

1

GESTÃO E VALORIZAÇÃO DE LAMAS DA ETAR DA INDÚSTRIA DAS RESINAS

MANAGEMENT AND VALORISATION OF SLUDGE FROM THE WWTP OF THE RESIN INDUSTRY

Pedro Lopes^a, Maria Santos^a*

^aInstituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, Rua Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal

RESUMO

As indústrias produzem quantidades significativas de lamas provenientes do tratamento das águas residuais, cujo tratamento/valorização deve ser adequado às especificidades de cada atividade industrial, que origina lamas com características específicas. Como exemplo de lamas industriais são as provenientes da indústria química, sendo maioritariamente constituídas por substâncias químicas e consideradas por vezes como resíduos perigosos. É de grande importância uma análise cuidadosa a todo o sistema de tratamento (incluindo a fase líquida e sólida) e a gestão de lamas. O presente trabalho tem como objetivo identificar opções de tratamento/valorização para estes resíduos, dando prioridade à sua valorização em detrimento da eliminação. Para valorização das lamas foram testadas diversas soluções como: a aplicação na digestão anaeróbia visando a produção de biogás e permitindo a valorização energética, e a utilização na preparação de adsorventes para o tratamento de águas residuais industriais. Pela análise dos resultados obtidos verificou-se exequível a valorização energética por digestão anaeróbia e aplicação como adsorvente de corantes das lamas industriais.

Palavras Chaves - Lamas, valorização, digestão anaeróbia, adsorção, corantes.

ABSTRACT

Industries produce significant quantities of sludge from wastewater treatment. The treatment/valorisation should be appropriate to the specificities of each industrial activity, which produce sludge with specific characteristics. As an example of industrial sludge are those from the chemical industry, being mostly made up of chemicals and sometimes considered as hazardous waste. Careful analysis of the entire treatment system (including the liquid and solid phase) and sludge management is of great importance. The present work aims to identify treatment/valorisation options for these wastes, giving priority to their recovery over disposal. For sludge valorisation several solutions were tested as: the application in anaerobic digestion aiming the production of biogas and allowing the energy recovery, and the use in the preparation of adsorbents for the treatment of industrial wastewater. Through the analysis of the obtained results it was verified the energetic valorisation by anaerobic digestion and application as dye adsorbent of industrial sludge.

Keywords - Sludge, valorisation, anaerobic digestion, adsorption, dyes.

* *Autor para correspondência. Corresponding author.*
E-mail: pedroafonsolopes@hotmail.com (Eng. Pedro Lopes)

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de águas residuais industriais origina lamas com características específicas que dificultam o tratamento/valorização, como por exemplo as provenientes da indústria química. A gestão adequada das lamas tem implicações de ordem social, económica e ambiental. Assim pretende-se selecionar opções de tratamento/valorização com os menores custos e impactes ambientais (Cardoso, 2013).

Em Portugal, as principais indústrias poluidoras e que produzem grandes quantidades de efluentes e lamas são: alimentar, química, têxtil, farmacêutica, curtumes, papel, metalúrgica e mineração.

A composição das lamas industriais varia muito, dependendo do tipo de atividade industrial de que é proveniente. As características das lamas em função do tipo de indústria são apresentadas no Quadro 1 (Pinto, 2014 e Ahmadi, 2013).

Quadro 1. Características das lamas das várias indústrias

| Parâmetros | Têxtil | Celulose | ETAR | Aço |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Matéria seca (%m/m) | - | 42,8 | 32 | |
| Matéria orgânica (%) | 63,3 | - | 69 | |
| pH | 7,6 | 7,2 | 7,5 | 7,7 |
| ST (%) | - | - | - | 34,5 |
| P Total (mg P/kg) | 41.000 | 3.700 | 40.286 | - |
| Ca Total (mg Ca/kg) | 3.130 | - | - | 14.275 |
| K Total (mg K/kg) | 3.700 | 3.020 | 2.520 | - |
| Mg Total (mg Mg/kg) | 7.500 | - | - | 5.280 |
| N Total (mg N/kg) | 70.900 | 15.800 | 15.833 | - |
| Alumínio (mg Al/kg) | - | - | - | 34744 |
| Ferro (mg Fe/kg) | 3.798,7 | - | - | 30.6048,7 |
| Cobre (mg Cu/kg) | 432,9 | 7,3 | 365 | 295,5 |
| Zinco (mg Zn/kg) | 619,4 | 28,6 | 1447 | 6.491,8 |
| Cádmio (mg Cd/kg) | - | <0,4 | 1,42 | 31.268,8 |
| Níquel (mg Ni/kg) | 74,6 | 19 | 53 | 34,54 |
| Chumbo (mg Pb/kg) | - | 9,4 | 62 | 393,2 |
| Mercurio (mg Hg/kg) | - | <0,3 | 2,4 | - |
| Crómio (mg Cr/kg) | 74,6 | 9,8 | 68 | 57,16 |
| Referência | (Pinto, 2014) | (Pinto, 2014) | (Pinto, 2014) | (Ahmadi, 2013) |

O presente trabalho tem como principal objetivo identificar as alternativas de tratamento das lamas provenientes da ETAR de uma indústria de resinas, sendo dada prioridade à valorização em detrimento da eliminação. Assim, como possíveis soluções de valorização para as lamas foram testadas diversas soluções como: a aplicação na digestão anaeróbia visando a produção de biogás e permitindo a valorização energética, a utilização na preparação de adsorventes para o tratamento de águas residuais industriais.

2 MATERIAS E METODOS

2.1 Recolha e caracterização das lamas

As lamas são provenientes do tratamento de águas residuais de uma indústria de resinas (Quadro 2), tendo sido recolhidas após a desidratação por prensa (Figura 1).

Quadro 2. Parâmetros de caracterização das lamas industriais

| Parâmetro | Unidades | Valor |
|------------------|----------------------|-------|
| Matéria Seca | %m/m | 68,2 |
| Matéria Orgânica | %m/m matéria seca | 56,2 |
| pH | Escala de Sorensen | 12,6 |
| Cálcio | g Ca/kg matéria seca | 210 |



Figura 1. Lamas desidratadas industriais

2.2 Ensaio potencial metanogénico

Para avaliar a possibilidade de digerir, por via anaeróbia, as lamas da indústria química, foram realizados testes laboratoriais (batch) de forma a obter o potencial metanogénico das lamas. Os ensaios do potencial metanogénico (BMP) baseiam-se essencialmente na incubação de uma quantidade de substrato e inóculo anaeróbio, na medição do volume de biogás produzido e na determinação da sua composição por GC.

Os reatores utilizados eram de vidro, com capacidade de 500 mL selados com rolha borracha butírica, perfurada no centro com um tubo de vidro com cerca de 10 cm, o qual tinha na extremidade um septo em teflon para permitir a recolha do biogás durante os ensaios.

Nos ensaios de BMP foram analisadas duas misturas de substrato, constituído por lamas industriais (LI) e lamas mistas - primárias e secundárias (LM), provenientes do tratamento de águas residuais urbanas de uma ETAR localizada no centro de Portugal. As duas misturas das lamas aplicadas como substratos foram compostas por 80% de LM e 20 % de LI e 90% de LM e 10 % de LI. De cada mistura de substrato foram montados sete reatores, contendo substrato e inóculo. Após o enchimento dos reatores com as misturas de lamas foi realizado um varrimento com azoto, por forma a fomentar condições anaeróbias.

Ao longo dos ensaios foram realizadas análises diárias ao biogás para determinação do seu volume e da sua composição.

2.3 Ensaio adsorção

Para os ensaios de adsorção efetuaram-se quatro misturas com LI e lamas desidratadas provenientes do tratamento de águas (LDA), com as seguintes proporções: 50% LI e 50% LDA; 40% LI e 60% LDA; 33% LI+ 67% LDA; 25% LI + 75% LDA. No entanto, após ensaios com água destilada e agitação verificou-se que apenas a mistura 25% LI + 75% LDA não apresentava fracionamento, tendo sido aplicada como adsorvente nos ensaios de adsorção de corantes.

Como adsorvato foram selecionados quatro corantes da família azo e por serem usados em grandes quantidades nas indústrias têxteis e alimentar. Os corantes escolhidos foram: rodamina-B, laranja mordante 1, azul de metileno e o azul mordante 9. Para quantificação da concentração dos adsorvatos foi aplicado o método espectrofotométrico, tendo sido elaboradas curvas de calibração para cada corante com concentrações entre 1 a 100 mg/L. Assim, para cada corante, foram testadas 6 concentrações diferentes, em erlenmeyers de 100 mL, com um volume útil 30 mL e com agitação. A massa de adsorvente variou entre 0,5 a 3g. Durante os ensaios foram recolhidas amostras de meia em meia hora, por forma a determinar a concentração de corante remanescente.

3 RESULTADOS

3.1 Ensaio de potencial metanogénico

Nos ensaios de BMP das misturas de lamas foi obtida uma produção de biogás máxima de 100 mL (Figura 2) para a mistura com 90%LM e 10%LI, com um conteúdo de metano entre 60 e 65%. A diferença na

produção de biogás entre as duas misturas deve-se essencialmente à menor fração da lama industrial que apresenta menor biodegradabilidade face à LM de ETAR.

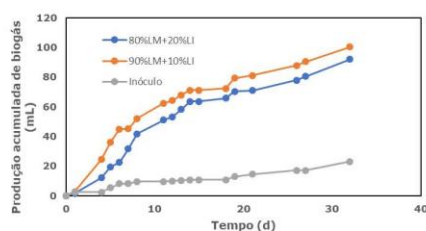


Figura 2. Volume de biogás acumulado nos reatores P

3.2 Ensaio de adsorção

Nos ensaios de adsorção de corantes, com as misturas de lamas industriais e lamas de ETA, verificou-se que as eficiências de remoção máximas para os quatro corantes, rodamina – B, laranja mordante 1, azul de metileno e o azul mordante 9 foram de: 80, 75, 52 e 80%, respetivamente, ao fim de 1,5h de ensaio. Nestes ensaios foram aplicadas as isotérmicas de Langmuir e Freundlich, tendo-se verificado que a isotérmica de Langmuir descreve com melhor ajuste dos dados experimentais.

Os valores experimentais das concentrações de adsorvato foram determinados pelas leituras de absorvância e respetivas curvas de calibração. Posteriormente foi determinada a quantidade adsorvida de cada corante na superfície do adsorvente (q_e), sendo expressa em mg/g, tendo-se verificado maior q_e para a rodamina e para o azul mordante 9.

4 CONCLUSÕES

Face aos ensaios realizados com as lamas industriais verificou-se que é exequível aplicar a digestão anaeróbia, tornando assim possível a valorização energética. Outra alternativa é a produção de adsorventes a partir das lamas. Assim por forma a evitar o envio das lamas para eliminação têm que ser consideradas várias opções de tratamento/valorização para as lamas provenientes das indústrias das resinas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Eng^a Paula Miranda e à Eng^a Maria Hortense Correia da Resiquímica (OMNOVA).

REFERÊNCIAS

- Ahmadi M, Bohlool F, Babaei AA, Teymouri P. (2013). Characteristics and disposal options of sludge from a steel mill wastewater treatment plant. *J Adv Environ Health Res* 1(2) 112-9.
- Cardoso, J. M. (2013). *Influência da indústria de laticínios num processo global de tratamento de água*. Dissertação de Mestrado. Instituto Politécnico de Bragança - Escola Superior Agrária.
- Pinto, L. M. (2014). *Valorização Agrícola de Lamas de ETAR e Efluentes Pecuários*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra.
- Resiquímica (2018). *Análise da Lama*. Documento Resiquímica.



11.ªs JORNADAS TÉCNICAS INTERNACIONAIS DE RESÍDUOS
11th International Technical Waste Conference

ECONOMIA CIRCULAR: NOVOS MODELOS, NOVOS NEGÓCIOS

14 a 19 de novembro 2019
MUSEU NACIONAL DOS COCHES, LISBOA

Gestão e Valorização de Lamas da ETAR da Indústria Química

Pedro Lopes*, Maria Teresa Santos*

* Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa
Rua Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007, Portugal



Tópicos

- ❖ Introdução
- ❖ Objetivos
- ❖ Ensaios
- ❖ Resultados e Discussão
- ❖ Conclusões



11.ªs JORNADAS TÉCNICAS INTERNACIONAIS DE RESÍDUOS | **ECONOMIA CIRCULAR: NOVOS MODELOS, NOVOS NEGÓCIOS** | 14 a 19 de novembro 2019 | MUSEU NACIONAL DOS COCHES, LISBOA |



Introdução

- As principais **indústrias** - Portugal:
 - Alimentar;
 - **Química;**
 - Têxtil;
 - Farmacêutica;
 - Curtumes;
 - Papel;
 - Metalúrgica e
 - Mineração.
- A **composição das águas residuais industriais (ARI)** - tipo de atividade.
- As ARI das indústrias químicas (resinas e tintas) elevada carga mineral.



Introdução

- Tratamento de ARI é com base em processos mais adequados às suas características.
- Níveis de tratamento:
 - Preliminar;
 - Primário;
 - Secundário;
 - Terciário.
- ARI origina lamas com características específicas que dificultam o **tratamento/valorização**.
- Tipos de lamas: primárias, secundárias e terciárias
- Tratamentos das lamas consiste em espessamento, estabilização, condicionamento, desidratação e secagem.





Introdução

- Envio para co-compostagem – problemas devido à composição das lamas.



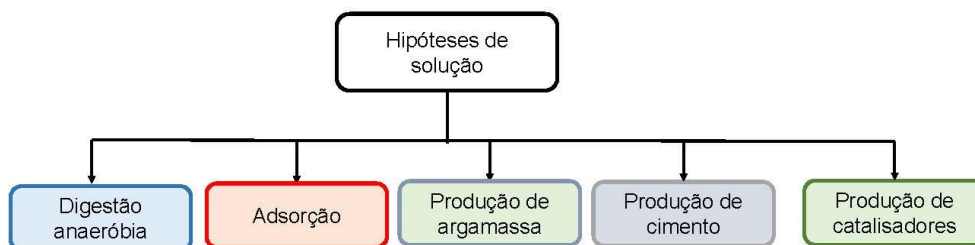
Composição média das lamas

| Parâmetro | Unidades | Valor |
|------------------|--------------------|-------|
| Matéria Seca | %m/m | 68,2 |
| Matéria Orgânica | %m/m | 56,2 |
| pH | Escala de Sorensen | 12,6 |
| Cálcio | g Ca/kg | 210 |
| Fósforo | g P/kg | 0,22 |
| Potássio | g K/kg | 0,23 |
| Magnésio | g Mg/kg | 1,81 |
| Zinco | g Zn/kg | 0,06 |



Objetivos

- Identificar e analisar opções de tratamento/valorização para estes resíduos, dando prioridade à sua valorização em detrimento da eliminação.





Ensaio

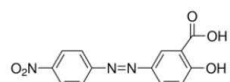
Digestão anaeróbia

- ❖ Ensaio Potencial Metanogénico (32 d)
- ❖ 2 misturas de substrato:
 - Reatores A - 80% LM + 20 % LI
 - Reatores B - 90% LM + 10% LI
- ❖ Inóculo – lama digerida ETAR
- ❖ Análise quantitativa e qualitativa do Biogás



Ensaio

Adsorção



- ❖ Adsorvente (75% LDA e 25 % LI)
- ❖ 4 Corantes:
 - Rodamina-B - $C_{28}H_{31}N_2O_3$
 - Laranja mordante 9 - $C_{13}H_9N_3O_5$
 - Azul metileno - $C_{16}H_{18}N_3SCl$
 - Azul mordante 9 - $C_{16}H_9ClN_2Na_2O_8S_2$
- ❖ 6 concentrações e Vútil de 30 ml
- ❖ Massa de adsorvente (0,5 e 3 g)
- ❖ Ensaio de 1h30min com medições de $\frac{1}{2}$ em $\frac{1}{2}$ h





Ensaio

Produção de argamassa

- ❖ Método: NP EN 191-1: 2006
- ❖ 5 misturas de argamassa:
 - 1 Referência (só cimento)
 - 1%, 2,5%, 5% e 10% Lamas
- ❖ Tempo de ensaio 28 d
- ❖ Ensaio à compressão



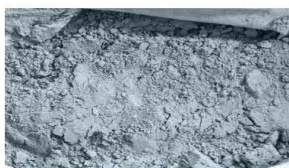
ECONOMIA CIRCULAR:
NOVOS MODELOS, NOVOS NEGÓCIOS

14 a 19 de novembro 2019
MUSEU NACIONAL DOS COCHES, LISBOA



Ensaio

Produção de cimento



- ❖ Caracterização das matérias primas para a produção de clínquer
- ❖ Análise da incorporação das lamas industriais na produção do clínquer



ECONOMIA CIRCULAR:
NOVOS MODELOS, NOVOS NEGÓCIOS

14 a 19 de novembro 2019
MUSEU NACIONAL DOS COCHES, LISBOA





Ensaio

Produção de catalisadores

- ❖ Pré -Tratamento - 70 °C
- ❖ Calcinação até 850 °C
- ❖ Converter cálcio (lamas) em óxido de cálcio.



ECONOMIA CIRCULAR:
NOVOS MODELOS, NOVOS NEGÓCIOS

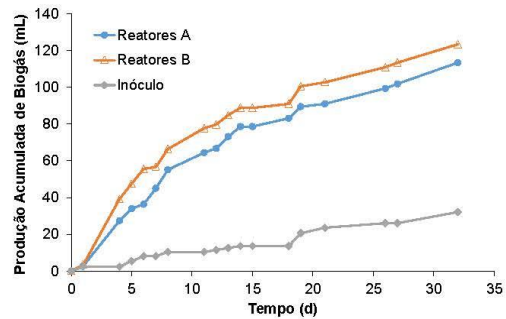
14 a 19 de novembro 2019
MUSEU NACIONAL DOS COCHES, LISBOA



Resultados e Discussão

Ensaio de Digestão anaeróbia

- Reatores A
 - **33%** de remoção de SV
 - Conteúdo de CH₄ - **55 a 60%**
- Reatores B
 - **35%** de remoção de SV
 - Conteúdo de CH₄ - **60 a 65%**



ECONOMIA CIRCULAR:
NOVOS MODELOS, NOVOS NEGÓCIOS

14 a 19 de novembro 2019
MUSEU NACIONAL DOS COCHES, LISBOA

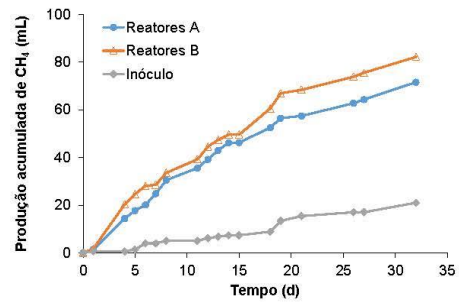




Resultados e Discussão

➤ Produção de metano

| Reatores | Produção acumu. de biogás (mL) | Produção acumu. de CH ₄ (mL) | Prod espec. máxima de CH ₄ (N. mL CH ₄ /gSV) |
|----------|--------------------------------|---|--|
| A | 113 | 71 | 342 |
| B | 123 | 82 | 400 |

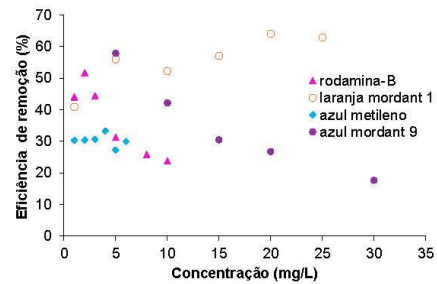
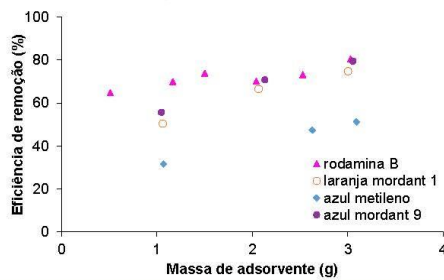


Resultados e Discussão

Ensaio de adsorção

❖ Determinou-se **concentrações de adsorvato** através respetivas curvas de calibração.

❖ Determinou-se **q_e**





Resultados e Discussão

- **Isotérmicas** dos ensaios de adsorção para cada um dos corantes

Equação linearizada de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}k_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e$$

Equação linearizada Freundlich:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

- A isotérmica que se melhor ajusta – **Isotérmica de Langmuir**
- Obteve-se $R^2 \geq 0,989$
- Eficiência de remoção entre **70 a 80%**
- $q_{\max} = 0,226$ mg/g para o azul mordante 9



Resultados e Discussão

Ensaio de produção de argamassa

- ❖ **3 provetes** para cada mistura
- ❖ **28 d**
- ❖ Teste à **compressão**

| Item | Lamas (%) | | | | |
|-------------|-----------|-------|-------|-------|------|
| | ref | 1 | 2,5 | 5 | 10 |
| Cimento (g) | 450 | 445,5 | 438,7 | 427,5 | 405 |
| Areia (g) | 1350 | 1350 | 1350 | 1350 | 1350 |
| Lama (g) | 0 | 4,5 | 11,3 | 22,5 | 45 |
| Água (g) | 225 | 225 | 225 | 225 | 225 |





Conclusões

- É possível aplicar a **co-digestão anaeróbia com valorização energética**. Produção específica de metano 0,400 L/gSV adicionados.
- É possível a **produção de adsorventes para remoção de corantes de águas**. Com o azul mordante 9 obteve-se uma remoção máxima de 80%.
- A **produção de argamassa** – ensaios de resistência à compressão a decorrer. Análise visual aspeto semelhante entre os provetes com as lamas e o de referência.
- **Produção de catalisadores – produção de biocombustíveis** encontram-se em realização dos ensaios experimentais.



Agradecimentos

Os autores agradecem:

À Eng^a Paula Miranda e à Eng^a Maria Hortense Correia da Resiquímica (OMNOVA).

Ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, por proporcionar todas as condições para que este trabalho decorresse da melhor forma possível.

Ao CEEQ, Prof. Doutora Celeste Serra, pela utilização dos equipamentos de DA e de GC.

À Prof. Coordenadora Doutora Carla Costa e ao Senhor Magalhães da ADEC, pela ajuda e a utilização do laboratório de civil para realização dos ensaios de produção de argamassa.





*Muito obrigada pela vossa
Atenção*



**ECONOMIA CIRCULAR:
NOVOS MODELOS, NOVOS NEGÓCIOS**

14 a 19 de novembro 2019
MUSEU NACIONAL DOS COCHES, LISBOA



Anexo III - Boletins de análise das lamas industriais da OMNOVA

Boletim da análise das lamas industriais da OMNOVA - 2015



Validity unknown

Digitally signed by LABQUI
ONLINE
Date: 2015.09.24 10:22:26
+01:00
Reason: Certificação digital
Location: ISQ - LABQUI

LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama

Recepção: 03-09-2015

Início da análise: 03-09-2015

Fim da análise: 24-09-2015

Emissão do boletim: 24-09-2015

Amostragem: Da responsabilidade do cliente

Tipo: Pontual

Início: 03-09-2015 10:50

Fim: 03-09-2015 10:50

Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite |
|--|--------------|--------------------|--------------|
| Matéria Seca <i>EN 12880:2000</i> | 54 | % m/m | ----- |
| Matéria Orgânica <i>POI LABQUI-S-AR/01: Ed.A, Rev.05 (EN 12879:2000)</i> | 50 | % m/m matéria seca | ----- |
| pH (23.0 °C) <i>EN 12176:1998</i> | 12 | Escala de Sorensen | ----- |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 2,3,7,8- TCDD[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 2,3,7,8-TCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | < 0,097 (LQ) | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| OCDD[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| OCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | < 0,072 (LQ) | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.

[a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.

[b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

EN indica European Normalization, POI-LABQUI ** indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s). ISO indica International Organization for Standardization, EPA indica Environmental Protection Agency, I-TEQ indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 1 de 6

instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33-Taguspark – 2740-120 Oeiras Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 228 104

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grijó Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.
Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama

Recepção: 03-09-2015 Início da análise: 03-09-2015 Fim da análise: 24-09-2015 Emissão do boletim: 24-09-2015

Amostragem: Da responsabilidade do cliente

Tipo: Pontual

Início: 03-09-2015 10:50 Fim: 03-09-2015 10:50

Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite |
|---|------------------------------|--------------------------|--------------|
| 1,2,3,7,8-PeCDD[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,7,8-PeCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 2,3,4,7,8-PeCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| PCDD/F[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | 13 | ng I-TEQ/kg matéria seca | 100 |
| LAS C10 <i>POL.LABQUI-5-A/0054: Ed.A, Rev.09</i> | < 2,2 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C11 <i>POL.LABQUI-5-A/0054: Ed.A, Rev.09</i> | < 2,2 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C12 <i>POL.LABQUI-5-A/0054: Ed.A, Rev.09</i> | 2,8 x 10 ³ | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C13 <i>POL.LABQUI-5-A/0054: Ed.A, Rev.09</i> | 3,1 x 10 ² | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C14 <i>POL.LABQUI-5-A/0054: Ed.A, Rev.09</i> | < 2,2 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

- VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.
- [a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.
- [b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

^{EN} indica European Normalization, ^{PO.L-LABQUI} indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), ^{ISO} indica International Organization for Standardization, ^{EPA} indica Environmental Protection Agency, ^{I-TEQ} indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.
Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama
Recepção: 03-09-2015 Início da análise: 03-09-2015 Fim da análise: 24-09-2015 Emissão do boletim: 24-09-2015
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Tipo: Pontual
Início: 03-09-2015 10:50 Fim: 03-09-2015 10:50
Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite | |
|--|-----------------------|--------------------------|--------------|-------|
| Soma LAS <i>POL.LABQUI-S-A/0054: EdA, Rev.09</i> | 3,1 x 10 ³ | mg/kg matéria seca | 5000 | ----- |
| Soma (NP/NPE) <i>POL.LABQUI-S-A/0055: EdA, Rev.09</i> | < 2,0 (LQ) | mg/kg matéria seca | 450 | ----- |
| Nonilfenóis <i>POL.LABQUI-S-A/0055: EdA, Rev.09</i> | < 2,0 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Nonilfenóis Dietoxilados <i>POL.LABQUI-S-A/0055: EdA, Rev.09</i> | < 2,0 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Nonilfenóis Monoetoxilados <i>POL.LABQUI-S-A/0055: EdA, Rev.09</i> | < 2,0 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Cádmio <i>EN 13346:2000</i> | < 0,33 (LQ) | mg Cd/kg de matéria seca | 20 | ----- |
| Cobre <i>EN 13346:2000</i> | < 17 (LQ) | mg Cu/kg de matéria seca | 1000 | ----- |
| Níquel <i>EN 13346:2000</i> | 11 | mg Ni/kg de matéria seca | 300 | ----- |
| Chumbo <i>EN 13346:2000</i> | < 17 (LQ) | mg Pb/kg de matéria seca | 750 | ----- |
| Zinco <i>EN 13346:2000</i> | 63 | mg Zn/kg de matéria seca | 2500 | ----- |
| Crómio <i>EN 13346:2000</i> | < 17 (LQ) | mg Cr/kg de matéria seca | 1000 | ----- |
| Fósforo Total <i>EN 13346:2000</i> | 1,8 x 10 ² | mg P/kg de matéria seca | ----- | ----- |
| Cálcio Total <i>EN 13346:2000</i> | 1,8 x 10 ⁵ | mg Ca/kg de matéria seca | ----- | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

- VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.
- [a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.
- [b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

EN indica European Normalization, PO.L-LABQUI ® indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), ISO indica International Organization for Standardization, EPA indica Environmental Protection Agency, 1-TEQ indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 3 de 6

Instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras - Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grijó - Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.
Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama
Recepção: 03-09-2015 Início da análise: 03-09-2015 Fim da análise: 24-09-2015 Emissão do boletim: 24-09-2015
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Tipo: Pontual
Início: 03-09-2015 10:50 Fim: 03-09-2015 10:50
Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite |
|--|-------------------------------|--------------------------|---------------------|
| Potássio Total <i>EN 13346:2000</i> | 1,1 x 10 ² | mg K/kg de matéria seca | ----- |
| Magnésio Total <i>EN 13346:2000</i> | 1,0 x 10 ⁴ | mg Mg/kg de matéria seca | ----- |
| Mercúrio <i>EN 13346:2000</i> | < 0,33 (LQ) | mg Hg/kg de matéria seca | 16 ----- |
| Azoto Total <i>EN 13342:2000</i> | < 5,6 (LQ) | g N/kg matéria seca | ----- |
| Salmonella spp[e] <i>ISO 6579:2002.Amd 1:2007. Cr 1:2004</i> | Não detetada | 50 g | Ausente / 50g ----- |
| Escherichia coli (E. coli)[e] <i>ISO 16649-2:2001</i> | < 1,0 x 10 ¹ (LQ) | ufc/g | 1000 ----- |
| Azoto Amoniacal <i>POL LABQUI-S-A/R26: Ed.A, Rev.03</i> | 47 | mg N/kg matéria seca | ----- |
| Azoto Nítrico <i>POL LABQUI-S-A/R27: Ed.A, Rev.02</i> | < 8,4 (LQ) | mg N/kg matéria seca | ----- |
| Naftaleno <i>POL LABQUI-S-A/O061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Soma PCB'S <i>POL LABQUI-S-A/O061: Ed.A, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | 0,8 ----- |
| PCB - IUPAC 101 <i>POL LABQUI-S-A/O061: Ed.A, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB - IUPAC 118 <i>POL LABQUI-S-A/O061: Ed.A, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB - IUPAC 138 <i>POL LABQUI-S-A/O061: Ed.A, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

- VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.
- [a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.
- [b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

EN indica European Normalization, POL-LABQUI ® indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), ISO indica International Organization for Standardization, EPA indica Environmental Protection Agency, 1-TEQ indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 1 de 6

Instituto de soldadura e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras - Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grijó - Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.
Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama
Recepção: 03-09-2015 Início da análise: 03-09-2015 Fim da análise: 24-09-2015 Emissão do boletim: 24-09-2015
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Tipo: Pontual
Início: 03-09-2015 10:50 Fim: 03-09-2015 10:50
Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite |
|--|-------------------------------|-----------------------|--------------|
| PCB - IUPAC 153 <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB - IUPAC 180 <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB - IUPAC 28 <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB - IUPAC 52 <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| Pireno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Acenafteno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Acenafileno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Antraceno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[a]antraceno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[a]pireno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[b]fluoranteno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[ghi]perileno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[k]fluoranteno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.

- [a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.
- [b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

'EN' indica European Normalization, 'POL-LABQUI' indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), 'ISO' indica International Organization for Standardization, 'EPA' indica Environmental Protection Agency, '1-TEQ' indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 5 de 6

Instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras - Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grijó - Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama
Recepção: 03-09-2015 Início da análise: 03-09-2015 Fim da análise: 24-09-2015 Emissão do boletim: 24-09-2015
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Tipo: Pontual
Início: 03-09-2015 10:50 Fim: 03-09-2015 10:50
Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite |
|---|-------------|-----------------------|--------------|
| Criseno <i>PO.L.LABQUI-5-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Dibenzo(a,h)antraceno <i>PO.L.LABQUI-5-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Fenantreno <i>PO.L.LABQUI-5-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Fluoranteno <i>PO.L.LABQUI-5-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Fiuoreno <i>PO.L.LABQUI-5-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP) <i>PO.L.LABQUI-5-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | 6 |
| Indeno [1,2,3-cd] pireno <i>PO.L.LABQUI-5-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

- VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.
[a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.
[b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

EN indica European Normalization, PO.L-LABQUI ** indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), ISO indica International Organization for Standardization, EPA indica Environmental Protection Agency, 1-TEQ indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 6 de 6

Instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras Portugal
Téls.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 228 104

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grnjo Portugal
Téls.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Deltras

Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2795-397 Mem Martins

| Ref. LABQUI: AQ14732/15 | | BOL-LAB-0233/15-1-Anexo.14732/15 | | | |
|--|-------------------------------|--|---|-------------------------|---------------------------|
| Peso da amostra (g): | | 5,384 | | Extracto final (µl): | 60 |
| Matéria seca (%): | | 58,6 | | Volume de injeção (µl): | 4 |
| 2,3,7,8-PCDD/Fs | Resultado (ng/g matéria seca) | Limite de Detecção (ng/g matéria seca) | Limite de Quantificação (ng/g matéria seca) | ¹ I-TEFs | I-TEQ (ng/g matéria seca) |
| 2,3,7,8-TCDD | n.d. | 0,0031 | 0,0062 | 1 | < 0,0031 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | n.d. | 0,0035 | 0,007 | 0,5 | < 0,0018 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | n.d. | 0,006 | 0,012 | 0,1 | < 0,0006 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | n.d. | 0,006 | 0,012 | 0,1 | < 0,0006 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | n.d. | 0,006 | 0,012 | 0,1 | < 0,0006 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | n.d. | 0,0092 | 0,018 | 0,01 | < 0,000092 |
| OCDD | n.d. | 0,013 | 0,026 | 0,001 | < 0,000013 |
| 2,3,7,8-TCDF | n.d. | 0,0028 | 0,0056 | 0,1 | < 0,00028 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | n.d. | 0,0032 | 0,0064 | 0,05 | < 0,00016 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | n.d. | 0,0032 | 0,0064 | 0,5 | < 0,0016 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | n.d. | 0,0072 | 0,014 | 0,1 | < 0,00072 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | n.d. | 0,0072 | 0,014 | 0,1 | < 0,00072 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | n.d. | 0,0072 | 0,014 | 0,1 | < 0,00072 |
| 2,3,4,6,7,8-HpCDF | n.d. | 0,0072 | 0,014 | 0,1 | < 0,00072 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | < 0,097 | 0,048 | 0,097 | 0,01 | < 0,00097 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | n.d. | 0,048 | 0,097 | 0,01 | < 0,00048 |
| OCDF | < 0,072 | 0,036 | 0,072 | 0,001 | < 0,000072 |
| I-TEQ a partir de congéneres quantificados 2,3,7,8-PCDD/Fs (ng 2,3,7,8-TCDD/g matéria seca) - "Valor mínimo" | | | | | 0 |
| I-TEQ a partir de congéneres quantificados 2,3,7,8-PCDDs (ng 2,3,7,8-TCDD/g matéria seca) | | | | | 0 |
| I-TEQ a partir de congéneres quantificados 2,3,7,8-PCDFs (ng 2,3,7,8-TCDD/g matéria seca) | | | | | 0 |
| I-TEQ a partir de congéneres n.d. e inferiores ao LQ 2,3,7,8-PCDD/Fs (ng 2,3,7,8-TCDD/g matéria seca) | | | | | 0,013 |
| Máximo I-TEQ possível (ng 2,3,7,8-TCDD/g matéria seca) - "Valor máximo" | | | | | 0,013 |
| PCDDs | Resultado (ng/g matéria seca) | PCDFs | Resultado (ng/g matéria seca) | | |
| Tetra-CDDs | n.d. | Tetra-CDFs | n.d. | | |
| Penta-CDDs | n.d. | Penta-CDFs | n.d. | | |
| Hexa-CDDs | n.d. | Hexa-CDFs | n.d. | | |
| Hepta-CDDs | n.d. | Hepta-CDFs | < 0,097 | | |
| OCDD | n.d. | OCDF | < 0,072 | | |
| Total PCDDs | n.d. | Total PCDFs | < 0,17 | | |

¹I-TEF de acordo com NATO.

n.d. - resultados inferiores ao limite de deteção.

LQ - Limite de Quantificação

"Valor mínimo" e "Valor máximo" são níveis definidos no Regulamento 252/2012 e EN 19484.

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 1 de 1

Instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. 1.º de Maio s/n. 1.º e 2.º andares | 1749-016 Lisboa | Portugal
Tels: +351 214 203 065 / 214 203 420 Fax: +351 214 206 104

Porto: II.º do Minerva Lda | 4410-401 | Lopo I Portugal
Tels: +351 227 471 010 / 50 Fax: +351 227 471 310 / 227 465 778

Boletim da análise das lamas industriais do OMNOVA - 2016



Validity unknown
 Digitally signed by LABQUI
 ONLINE
 Date: 2016.10.13 10:52:07
 +01:00
 Reason: Certificação digital
 Location: ISQ - LABQUI

LABQUI
 Laboratório de Química e Ambiente
 Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
 Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
 Analysis Report

Página 1 de 7
 Page 1 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
 2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 22523/16 **BOL-LAB-0243/16-1.22523/16 Boletim Definitivo - Revisão 0** Divulgação: Confidencial
 LABQUI Ref.: 22523/16 BOL-LAB-0243/16-1.22523/16 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Lama
 Identification:

Tipo de amostra: Lama
 Sample type: Sludge

Recepção: 16-09-2016
 Received at: 16-09-2016

Duração da análise: 16-09-2016 a 04-10-2016
 Testing duration: 16-09-2016 to 04-10-2016

Emissão do boletim: 12-10-2016
 Report date: 12-10-2016

Amostragem: Da responsabilidade do cliente
 Sampling: Client responsibility

Tipo: Pontual
 Type: Grab sampling

Início: ---- Fim: ----
 Start: ---- End: ----

Dados complementares:
 Additional data:

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Valor Limite |
|--|-----------------|---------------------|--------------------|--------------|
| Matéria Seca Dry Matter EN 12880:2000 | | 62 | % m/m | ----- |
| Matéria Orgânica Organic Matter POL LABQUI-5.4/R04: Ed.A, Rev.05 (EN 12879:2000) | | 61 | % m/m matéria seca | ----- |
| pH (22 °C) pH (22 °C) EN 12176:1998 | | 13 | Escala de Sorensen | ----- |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD[c] 1,2,3,4,7,8-HxCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | | < 1,8 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 2,3,7,8-TCDD[c] 2,3,7,8-TCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | | < 0,49 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 2,3,7,8-TCDF[c] 2,3,7,8-TCDF[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | | < 2,8 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD[c] 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | | < 2,9 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF[c] 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | | < 7,7 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF[c] 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | | < 3,9 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| OCDD[c] OCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | | < 13 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| OCDF[c] OCDF[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | | < 10 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD[c] 1,2,3,7,8,9-HxCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | | < 1,8 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD[c] 1,2,3,6,7,8-HxCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | | < 1,8 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
 Responsible for issuing results

Diana Almeida
 Responsável Técnico
 Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
 Note: Observations on Page (7).

instituto de soldadura
 e qualidade
 LABQUI/Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33-Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
 Tels.: +351 214 229 965/214 229 420. Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 - 4415-491 Grijó, Portugal
 Tels.: +351 227 471 910/50. Fax: +351 227 471 919/227 455 776



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 2 de 7
Page 2 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 22523/16
LABQUI Ref.: 22523/16

BOL-LAB-0243/16-1.22523/16 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
BOL-LAB-0243/16-1.22523/16 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Lama
Identification:

Tipo de amostra: Lama
Sample type: Sludge

Recepção: 16-09-2016
Received at: 16-09-2016

Duração da análise: 16-09-2016 a 04-10-2016
Testing duration: 16-09-2016 to 04-10-2016

Emissão do boletim: 12-10-2016
Report date: 12-10-2016

Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility

Tipo: Pontual
Type: Grab sampling

Início: ----
Start: ----

Fim: ----
End: ----

Dados complementares:
Additional data:

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Valor Limite |
|--|-----------------------------------|------------------------------|--------------------|--------------|
| 1,2,3,7,8-PeCDD[c] 1,2,3,7,8-PeCDD[c] | CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | < 0,7 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 1,2,3,7,8-PeCDF[c] 1,2,3,7,8-PeCDF[c] | CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | < 0,92 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 2,3,4,7,8-PeCDF[c] 2,3,4,7,8-PeCDF[c] | CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | < 1,8 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF[c] 1,2,3,4,7,8-HxCDF[c] | CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | < 2,2 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF[c] 1,2,3,6,7,8-HxCDF[c] | CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | < 4,3 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF[c] 1,2,3,7,8,9-HxCDF[c] | CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | < 2,2 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF[c] 2,3,4,6,7,8-HxCDF[c] | CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | < 2,2 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- |
| PCDD/F[c] PCDD/F[c] | CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | 3,9 | ng/kg matéria seca | 100 ----- |
| LAS C10 LAS C10 | POL_LABQUI-5,4/0054: Ed.B, Rev.00 | < 1,9 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C11 LAS C11 | POL_LABQUI-5,4/0054: Ed.B, Rev.00 | < 1,9 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C12 LAS C12 | POL_LABQUI-5,4/0054: Ed.B, Rev.00 | < 1,9 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C13 LAS C13 | POL_LABQUI-5,4/0054: Ed.B, Rev.00 | < 1,9 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C14 LAS C14 | POL_LABQUI-5,4/0054: Ed.B, Rev.00 | < 1,9 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Diana Almeida
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

Instituto de Soldadura e Qualidade
LABQUI/Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Marante, 258 4415-491 Gr10 Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 3 de 7
Page 3 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 22523/16 **BOL-LAB-0243/16-1.22523/16** Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 22523/16 BOL-LAB-0243/16-1.22523/16 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Lama
Identification:

Tipo de amostra: Lama
Sample type: Sludge

Recepção: 16-09-2016
Received at: 16-09-2016

Duração da análise: 16-09-2016 a 04-10-2016
Testing duration: 16-09-2016 to 04-10-2016

Emissão do boletim: 12-10-2016
Report date: 12-10-2016

Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility

Tipo: Pontual
Type: Grab sampling

Início: ----
Start: ----

Fim: ----
End: ----

Dados complementares:
Additional data:

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Valor Limite |
|--|-----------------|------------------------------|-----------------------|--------------|
| Soma LAS LAS - Sum | | < 1,9 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | 5000 |
| POL_LABQUI-5-A/0051: Ed.B, Rev.00 | | | | |
| Soma (NP/NPE) NP/NPE - Sum | | < 1,7 (LQ) | mg/kg matéria seca | 450 |
| POL_LABQUI-5-A/0055: Ed.B, Rev.00 | | | | |
| Nonilfenóis (NP) Nonylphenols (NP) | | < 1,7 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| POL_LABQUI-5-A/0055: Ed.B, Rev.00 | | | | |
| Nonilfenol Dietoxilado Nonylphenol Diethoxylate | | < 1,7 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| POL_LABQUI-5-A/0055: Ed.B, Rev.00 | | | | |
| Nonilfenol Monoetoxilado Nonylphenol Monoethoxylate | | < 1,7 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| POL_LABQUI-5-A/0055: Ed.B, Rev.00 | | | | |
| Cádmio Cadmium | | < 0,33 (LQ) | mg Cd/kg matéria seca | 20 |
| EN 13346:2000 | | | | |
| Cobre Copper | | < 17 (LQ) | mg Cu/kg matéria seca | 1000 |
| EN 13346:2000 | | | | |
| Níquel Nickel | | 14 | mg Ni/kg matéria seca | 300 |
| EN 13346:2000 | | | | |
| Chumbo Lead | | < 17 (LQ) | mg Pb/kg matéria seca | 750 |
| EN 13346:2000 | | | | |
| Zinco Zinc | | < 17 (LQ) | mg Zn/kg matéria seca | 2500 |
| EN 13346:2000 | | | | |
| Crómio Chromium | | < 17 (LQ) | mg Cr/kg matéria seca | 1000 |
| EN 13346:2000 | | | | |
| Fósforo Total Total Phosphorus | | < 1,1 x 10 ² (LQ) | mg P/kg matéria seca | ----- |
| EN 13346:2000 e ISO 11885:2007 | | | | |
| Cálcio Total Total Calcium | | 5,0 x 10 ⁵ | mg Ca/kg matéria seca | ----- |
| EN 13346:2000 | | | | |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Diana Almeida
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

Instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI, Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420. Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 - 4415-491 Grijó, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50. Fax: +351 227 471 919/227 455 776



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 4 de 7
Page 4 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 22523/16 **BOL-LAB-0243/16-1.22523/16** Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 22523/16 BOL-LAB-0243/16-1.22523/16 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Lama
Identification:

Tipo de amostra: Lama
Sample type: Sludge

Recepção: 16-09-2016
Received at: 16-09-2016

Duração da análise: 16-09-2016 a 04-10-2016
Testing duration: 16-09-2016 to 04-10-2016

Emissão do boletim: 12-10-2016
Report date: 12-10-2016

Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility

Tipo: Pontual
Type: Grab sampling

Início: ----
Start: ----

Fim: ----
End: ----

Dados complementares:
Additional data:

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Valor Limite |
|--|---|-------------------------------|-------------------------|---------------|
| Potássio Total Total Potassium | POL LABQUI-5-A/W023: Ed.A, Rev.07 e POL LABQUI-5-A/W084: Ed.A, Rev.04 | 50 | mg K/kg matéria seca | ----- |
| Magnésio Total Total Magnesium | EN 13346:2000 e ISO 11885:2007 | 4,0 x 10 ³ | mg Mg/kg matéria seca | ----- |
| Mercurio Mercury | EN 13346:2000 | < 0,33 (LQ) | mg Hg/kg matéria seca | 16 |
| Azoto Total Total Nitrogen | EN 13342:2000 | < 5,6 (LQ) | g N/kg matéria seca | ----- |
| Salmonella spp[e] Salmonella spp[e] | ISO 6579:2002.Amd 1:2007. Gr 1:2004 | Não detetada | 50 g | Ausente / 50g |
| Escherichia coli (E. coli)[e] Escherichia coli (E. coli)[e] | ISO 16649-2:2001 | < 1,0 x 10 ¹ (LQ) | ufc/g | 1000 |
| Azoto Amoniacal Ammonia | POL LABQUI-5-A/R26: Ed.A, Rev.03 | 34 | mg N/kg de matéria seca | ----- |
| Azoto Nítrico Nitric Nitrogen (NO3) | POL LABQUI-5-A/R27: Ed.A, Rev.02 | 8,4 | mg N/kg matéria seca | ----- |
| Naftaleno Naphthalene | POL LABQUI-5-A/O061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Soma PCB'S PCB - Sum | POL LABQUI-5-A/O061: Ed.B, Rev.00 | < 6,3 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | 0,8 |
| PCB 101 PCB 101 | POL LABQUI-5-A/O061: Ed.B, Rev.00 | < 6,3 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB 118 PCB 118 | POL LABQUI-5-A/O061: Ed.B, Rev.00 | < 6,3 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB 138 PCB 138 | POL LABQUI-5-A/O061: Ed.B, Rev.00 | < 6,3 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Diana Almeida
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

Instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI, Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420. Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 - 4415-491 Grijó, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50. Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 5 de 7
Page 5 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 22523/16 **BOL-LAB-0243/16-1.22523/16** Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 22523/16 BOL-LAB-0243/16-1.22523/16 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Lama
Identification:

Tipo de amostra: Lama
Sample type: Sludge

Recepção: 16-09-2016
Received at: 16-09-2016

Duração da análise: 16-09-2016 a 04-10-2016
Testing duration: 16-09-2016 to 04-10-2016

Emissão do boletim: 12-10-2016
Report date: 12-10-2016

Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility

Tipo: Pontual
Type: Grab sampling

Início: -----
Start: -----

Fim: -----
End: -----

Dados complementares:
Additional data:

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Valor Limite |
|---|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|--------------|
| PCB 153 PCB 153 | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 6,3 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB 180 PCB 180 | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 6,3 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB 28 PCB 28 | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 6,3 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB 52 PCB 52 | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 6,3 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| Pireno Pyrene | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Acenafteno Acenaphthene | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Acenaftileno Acenaphthylene | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Antraceno Anthracene | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[a]antraceno Benzo[a]anthracene | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[a]pireno Benzo[a]pyrene | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[b]fluoranteno Benzo[b]fluoranthene | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[ghi]perileno Benzo[ghi]perylene | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[k]fluoranteno Benzo[k]fluoranthene | POL.LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Diana Almeida
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

Instituto de Soldadura
e Qualidade
LABQUI, Mod. 67/05

lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420. Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 - 4415-491 Grijó, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50. Fax: +351 227 471 919/227 455 776



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 6 de 7
Page 6 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 22523/16 **BOL-LAB-0243/16-1.22523/16** Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 22523/16 BOL-LAB-0243/16-1.22523/16 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Lama
Identification:

Tipo de amostra: Lama
Sample type: Sludge

Recepção: 16-09-2016
Received at: 16-09-2016

Duração da análise: 16-09-2016 a 04-10-2016
Testing duration: 16-09-2016 to 04-10-2016

Emissão do boletim: 12-10-2016
Report date: 12-10-2016

Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility

Tipo: Pontual
Type: Grab sampling

Início: -----
Start: -----

Fim: -----
End: -----

Dados complementares:
Additional data:

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Valor Limite |
|---|-----------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------|
| Criseno Chrysene | POL LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Dibenzo(a,h)antraceno Dibenzo(a,h)anthracene | POL LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Fenantreno Phenanthrene | POL LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Fluoranteno Fluoranthene | POL LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Fluoreno Fluorene | POL LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) | POL LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | 6 |
| Indeno [1,2,3-cd] pireno Indeno[1,2,3,cd]pyrene | POL LABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.00 | < 0,19 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Diana Almeida
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

Instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI/Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420. Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 - 4415-491 Grijó, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50. Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 7 de 7
Page 7 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 22523/16 BOL-LAB-0243/16-1.22523/16 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
LABQUI Ref.: 22523/16 BOL-LAB-0243/16-1.22523/16 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Identificação: Lama
Identification:

Tipo de amostra: Lama
Sample type: Sludge

Recepção: 16-09-2016
Received at: 16-09-2016

Duração da análise: 16-09-2016 a 04-10-2016
Testing duration: 16-09-2016 to 04-10-2016

Emissão do boletim: 12-10-2016
Report date: 12-10-2016

Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility

Tipo: Pontual
Type: Grab sampling

Início: ----
Start: ----

Fim: ----
End: ----

Dados complementares:
Additional data:

EN indica European Normalization, POI-LABQUI ** indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), ISO indica International Organization for Standardization, EPA indica Environmental Protection Agency.

EN indicates European Normalization, POI-LABQUI ** indicates internal method of LABQUI based, if listed, on regulatory document(s), ISO indicates International Organization for Standardization, EPA indicates Environmental Protection Agency.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura
Law limits by: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

Observações:

Comments:
O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

- OLimite de Quantificação (LQ) do LABQUI para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados.
The limit of quantification for the sum of organic parameters performed by LABQUI (if applicable) corresponds to the highest individual LQ presented.
- Oresultado do LABQUI reportado para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.
The result for the sum of organic parameters performed by LABQUI (if applicable) is the sum of individual quantifiable values shown.
- Oresultado para HTP Fração (C10-C30) corresponde à soma dos valores quantificáveis apresentados para as cadeias: HTP Fração (C16- C34), HTP Fração (C10-C16) e HTP Fração (C34-C50) ou ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados para as cadeias mencionadas.
The result for HTP fraction (C10-C30) is the sum of quantifiable results of the fractions: HTP fraction (C16-C34), HTP fraction (C10-C16), and HTP fraction (C34-C50), or the highest limit of quantification presented for these chains, if not achieved quantifiable results.
- VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.
MPV - Maximum Permissible Value; ELY - Emission Limit Value; RMV - Recommended Maximum Value; LQ - Limit of Quantification.
- [a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.
[a] Test not included in the scope of accreditation.
- [b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[b] - Subcontracted test included in the scope of accreditation of the subcontractor and included in the scope of accreditation of LABQUI.
- [c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[c] - Subcontracted test included in the scope of accreditation of the subcontractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI.
- [d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[d] - Subcontracted test not included in the scope of accreditation of the subcontractor and included in the scope of accreditation of LABQUI.
- [e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[e] - Subcontracted test not included in the scope of accreditation of the subcontractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI.

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.
This report shall not be reproduced, except in full, without the written approval of ISQ. The results contained in this report relate only to the samples submitted to test; it doesn't approve or disapprove the samples tested.

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Diana Almeida
Responsável Técnico
Technical Director

Instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI/Mod. 67/05

Labqua: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras - Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420. Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 - 4415-491 Grijó - Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50. Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Cairas

Anexo do Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 2U
2725-397 Mom Martins

| Ref. LABQUI: 22523/16 | | BOL-LAB-0243/16-1-Anexo.22523/16 | | | | |
|--|-------------------------------|----------------------------------|---|--|---------------------|----------------------------|
| Peso da amostra [g]: | | 1,903 | | Extracto final [µl]: | | |
| Matéria seca [%]: | | 80,2 | | Volume de injeção [µl]: | | |
| 2,3,7,8-PCDD/Fs | | Resultado [ng/kg matéria seca] | Limite de Detecção [ng/kg matéria seca] | Limite de Quantificação [ng/kg matéria seca] | ¹ I-TEFs | I-TEQ [ng/kg matéria seca] |
| 2,3,7,8-TCDD | < 0,49 | 0,49 | 0,98 | 1 | 0,49 | |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | < 0,7 | 0,7 | 1,4 | 0,5 | 0,35 | |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | < 1,8 | 1,8 | 3,6 | 0,1 | 0,18 | |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | < 1,8 | 1,8 | 3,6 | 0,1 | 0,18 | |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | < 1,8 | 1,8 | 3,6 | 0,1 | 0,18 | |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | < 2,9 | 2,9 | 5,8 | 0,01 | 0,029 | |
| OCDD | < 13 | 13 | 26 | 0,001 | 0,013 | |
| 2,3,7,8-TCDF | < 2,6 | 1,4 | 2,8 | 0,1 | 0,28 | |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | < 0,92 | 0,92 | 1,8 | 0,05 | 0,046 | |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | < 1,8 | 0,92 | 1,8 | 0,5 | 0,92 | |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | < 2,2 | 2,2 | 4,3 | 0,1 | 0,22 | |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | < 4,3 | 2,2 | 4,3 | 0,1 | 0,43 | |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | < 2,2 | 2,2 | 4,3 | 0,1 | 0,22 | |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | < 2,2 | 2,2 | 4,3 | 0,1 | 0,22 | |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | < 7,7 | 3,9 | 7,7 | 0,01 | 0,077 | |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | < 3,9 | 3,9 | 7,7 | 0,01 | 0,039 | |
| OCDF | < 10 | 10 | 20 | 0,001 | 0,01 | |
| I-TEQ a partir de congéneres quantificados 2,3,7,8-PCDD/Fs - "Valor mínimo" | | | | | 0 | |
| I-TEQ a partir de congéneres quantificados 2,3,7,8-PCDD/Fs "Valor médio" | | | | | 1,9 | |
| Máximo I-TEQ possível - "Valor máximo" | | | | | 3,9 | |
| PCDDs | Resultado (ng/g matéria seca) | | PCDFs | Resultado (ng/g matéria seca) | | |
| Tetra-CDDs | < 11 | | Tetra-CDFs | < 53 | | |
| Penta-CDDs | < 9,8 | | Penta-CDFs | < 26 | | |
| Hexa-CDDs | < 18 | | Hexa-CDFs | < 34 | | |
| Hepta-CDDs | < 5,8 | | Hepta-CDFs | < 15 | | |
| OCDD | < 13 | | OCDF | < 10 | | |

¹I-TEF de acordo com NATO.

Resultado apresentado com o símbolo "<" é inferior ao limite de deteção ou quantificação.

LQ - Limite de Quantificação

"Valor mínimo" e "Valor máximo" são níveis definidos no Regulamento 589/2014 e EN 19484.

"Valor médio" é um nível definido no Regulamento 589/2014.

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 1 de 1

Instituto de Soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. 1.º de Fevereiro 30, 1250-080 Lisboa Portugal
Tels: (+351) 214 203 065 / 214 203 420 Fax: (+351) 214 206 104

Porto: R. do Minho, Lote 4415-401 Urc. 1.ª freguesia
Tels: (+351) 227 471 010 / 50 Fax: (+351) 227 471 010 / 227 465 778

Boletim da análise das lamas industriais do OMNOVA - 2016



Validity unknown

Digitally signed by LABQUI
ONLINE
Date: 2015.09.24 10:22:26
+01:00
Reason: Certificação digital
Location: ISQ - LABQUI

LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15

BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0

Identificação: Lama

Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama

Recepção: 03-09-2015

Início da análise: 03-09-2015

Fim da análise: 24-09-2015

Emissão do boletim: 24-09-2015

Amostragem: Da responsabilidade do cliente

Tipo: Pontual

Início: 03-09-2015 10:50

Fim: 03-09-2015 10:50

Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite |
|--|--------------|--------------------|--------------|
| Matéria Seca EN 12880:2000 | 54 | % m/m | ----- |
| Matéria Orgânica POL LABQUI-S-A/RM: Ed.A, Rev.05 (EN 12879:2000) | 50 | % m/m matéria seca | ----- |
| pH (23.0 °C) EN 12176:1998 | 12 | Escala de Sorensen | ----- |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 2,3,7,8-TCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 2,3,7,8-TCDF[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | < 0,097 (LQ) | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| OCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| OCDF[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | < 0,072 (LQ) | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD[c] CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613) | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou rejeição dos produtos ensaiados.

VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.

[a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.

[b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

EN indica European Normalization, POL-LABQUI indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s). ISO indica International Organization for Standardization, EPA indica Environmental Protection Agency, I-TEQ indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 1 de 6

instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. Prof. Caveno Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 228 104

Porto: R. do Mante, 258 4415-491 Grijó Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.
Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama

Recepção: 03-09-2015 Início da análise: 03-09-2015 Fim da análise: 24-09-2015 Emissão do boletim: 24-09-2015

Amostragem: Da responsabilidade do cliente

Tipo: Pontual

Início: 03-09-2015 10:50 Fim: 03-09-2015 10:50

Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite |
|---|------------------------------|--------------------------|--------------|
| 1,2,3,7,8-PeCDD[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,7,8-PeCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 2,3,4,7,8-PeCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | n.d. | ng/g matéria seca | ----- |
| PCDD/F[c] <i>CZ_SOP_D06_06_175 (US EPA 1613)</i> | 13 | ng I-TEQ/kg matéria seca | 100 |
| LAS C10 <i>POL.LABQUI-5-A/0054: Ed.A, Rev.09</i> | < 2,2 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C11 <i>POL.LABQUI-5-A/0054: Ed.A, Rev.09</i> | < 2,2 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C12 <i>POL.LABQUI-5-A/0054: Ed.A, Rev.09</i> | 2,8 x 10 ³ | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C13 <i>POL.LABQUI-5-A/0054: Ed.A, Rev.09</i> | 3,1 x 10 ² | mg/kg matéria seca | ----- |
| LAS C14 <i>POL.LABQUI-5-A/0054: Ed.A, Rev.09</i> | < 2,2 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

- VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.
- [a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.
- [b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

^{EN} indica European Normalization, ^{PO.L-LABQUI} indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), ^{ISO} indica International Organization for Standardization, ^{EPA} indica Environmental Protection Agency, ^{I-TEQ} indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 2 de 6

Instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras - Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grijó - Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama
Recepção: 03-09-2015 Início da análise: 03-09-2015 Fim da análise: 24-09-2015 Emissão do boletim: 24-09-2015
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Tipo: Pontual
Início: 03-09-2015 10:50 Fim: 03-09-2015 10:50
Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite | |
|--|-----------------------|--------------------------|--------------|-------|
| Soma LAS <i>POL.LABQUI-S-A/0054: EdA, Rev.09</i> | 3,1 x 10 ³ | mg/kg matéria seca | 5000 | ----- |
| Soma (NP/NPE) <i>POL.LABQUI-S-A/0055: EdA, Rev.09</i> | < 2,0 (LQ) | mg/kg matéria seca | 450 | ----- |
| Nonilfenóis <i>POL.LABQUI-S-A/0055: EdA, Rev.09</i> | < 2,0 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Nonilfenóis Dietoxilados <i>POL.LABQUI-S-A/0055: EdA, Rev.09</i> | < 2,0 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Nonilfenóis Monoetoxilados <i>POL.LABQUI-S-A/0055: EdA, Rev.09</i> | < 2,0 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Cádmio <i>EN 13346:2000</i> | < 0,33 (LQ) | mg Cd/kg de matéria seca | 20 | ----- |
| Cobre <i>EN 13346:2000</i> | < 17 (LQ) | mg Cu/kg de matéria seca | 1000 | ----- |
| Níquel <i>EN 13346:2000</i> | 11 | mg Ni/kg de matéria seca | 300 | ----- |
| Chumbo <i>EN 13346:2000</i> | < 17 (LQ) | mg Pb/kg de matéria seca | 750 | ----- |
| Zinco <i>EN 13346:2000</i> | 63 | mg Zn/kg de matéria seca | 2500 | ----- |
| Crómio <i>EN 13346:2000</i> | < 17 (LQ) | mg Cr/kg de matéria seca | 1000 | ----- |
| Fósforo Total <i>EN 13346:2000</i> | 1,8 x 10 ² | mg P/kg de matéria seca | ----- | ----- |
| Cálcio Total <i>EN 13346:2000</i> | 1,8 x 10 ⁵ | mg Ca/kg de matéria seca | ----- | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

- VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.
[a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.
[b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

^{EN} indica European Normalization, ^{PO.L-LABQUI} indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), ^{ISO} indica International Organization for Standardization, ^{EPA} indica Environmental Protection Agency, ^{1-TEQ} indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 3 de 6

Instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras - Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grijó - Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.
Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama
Recepção: 03-09-2015 Início da análise: 03-09-2015 Fim da análise: 24-09-2015 Emissão do boletim: 24-09-2015
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Tipo: Pontual
Início: 03-09-2015 10:50 Fim: 03-09-2015 10:50
Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite |
|--|-------------------------------|--------------------------|---------------------|
| Potássio Total <i>EN 13346:2000</i> | 1,1 x 10 ² | mg K/kg de matéria seca | ----- |
| Magnésio Total <i>EN 13346:2000</i> | 1,0 x 10 ⁴ | mg Mg/kg de matéria seca | ----- |
| Mercúrio <i>EN 13346:2000</i> | < 0,33 (LQ) | mg Hg/kg de matéria seca | 16 ----- |
| Azoto Total <i>EN 13342:2000</i> | < 5,6 (LQ) | g N/kg matéria seca | ----- |
| Salmonella spp[e] <i>ISO 6579:2002.Amd 1:2007. Cr 1:2004</i> | Não detetada | 50 g | Ausente / 50g ----- |
| Escherichia coli (E. coli)[e] <i>ISO 16649-2:2001</i> | < 1,0 x 10 ¹ (LQ) | ufc/g | 1000 ----- |
| Azoto Amoniacal <i>POL LABQUI-S-A/R26: Ed.A, Rev.03</i> | 47 | mg N/kg matéria seca | ----- |
| Azoto Nítrico <i>POL LABQUI-S-A/R27: Ed.A, Rev.02</i> | < 8,4 (LQ) | mg N/kg matéria seca | ----- |
| Naftaleno <i>POL LABQUI-S-A/O061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Soma PCB'S <i>POL LABQUI-S-A/O061: Ed.A, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | 0,8 ----- |
| PCB - IUPAC 101 <i>POL LABQUI-S-A/O061: Ed.A, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB - IUPAC 118 <i>POL LABQUI-S-A/O061: Ed.A, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB - IUPAC 138 <i>POL LABQUI-S-A/O061: Ed.A, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

- VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.
- [a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.
- [b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
- [e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

EN indica European Normalization, PO.L-LABQUI ® indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), ISO indica International Organization for Standardization, EPA indica Environmental Protection Agency, 1-TEQ indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 1 de 6

Instituto de soldadura e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras - Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grijó - Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama

Recepção: 03-09-2015

Início da análise: 03-09-2015

Fim da análise: 24-09-2015

Emissão do boletim: 24-09-2015

Amostragem: Da responsabilidade do cliente

Tipo: Pontual

Início: 03-09-2015 10:50

Fim: 03-09-2015 10:50

Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite |
|--|-------------------------------|-----------------------|--------------|
| PCB - IUPAC 153 <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB - IUPAC 180 <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB - IUPAC 28 <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| PCB - IUPAC 52 <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 5,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- |
| Pireno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Acenafeno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Acenafileno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Antraceno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[a]antraceno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[a]pireno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[b]fluoranteno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[ghi]perileno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Benzo[k]fluoranteno <i>POL.LABQUI-S.A/0061: EdA, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.

[a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.

[b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

'EN' indica European Normalization, 'POL-LABQUI' indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), 'ISO' indica International Organization for Standardization, 'EPA' indica Environmental Protection Agency, '1-TEQ' indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 5 de 6

Instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras - Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grijó - Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI
Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras



Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 14732/15 BOL-LAB-0233/15-1.14732/15 Boletim Definitivo - Revisão 0
Identificação: Lama Divulgação: Confidencial

Tipo de amostra: Lama

Recepção: 03-09-2015

Início da análise: 03-09-2015

Fim da análise: 24-09-2015

Emissão do boletim: 24-09-2015

Amostragem: Da responsabilidade do cliente

Tipo: Pontual

Início: 03-09-2015 10:50

Fim: 03-09-2015 10:50

Observações:

| Ensaio / Norma | Resultado | Unidades | Valor Limite |
|--|-------------|-----------------------|--------------|
| Criseno <i>P.O.L.LABQUI-S-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Dibenzo(a,h)antraceno <i>P.O.L.LABQUI-S-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Fenantreno <i>P.O.L.LABQUI-S-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Fluoranteno <i>P.O.L.LABQUI-S-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Fluoreno <i>P.O.L.LABQUI-S-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |
| Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP) <i>P.O.L.LABQUI-S-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | 6 |
| Indeno [1,2,3-cd] pireno <i>P.O.L.LABQUI-S-A/0061: Ed.A, Rev.09</i> | < 0,16 (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- |

Observações:

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.

VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.

[a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.

[b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[c] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

[e] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.

Limites de lei segundo: D.L. 276/2009 - Lamas destinadas à agricultura

O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.

O Limite de Quantificação (LQ) para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados. O resultado para a soma de parâmetros orgânicos realizados no LABQUI corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.

EN indica European Normalization, PO.L-LABQUI indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), ISO indica International Organization for Standardization, EPA indica Environmental Protection Agency, 1-TEQ indica Equivalente Tóxico Internacional (segundo a NATO).

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 6 de 6

Instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras - Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 229 104

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grijó - Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778

LABQUI/Mod. 67/05



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º LOD77-1 com endereço em Deltras

Boletim de Análise

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2795-397 Mem Martins

| Ref. LABQUI: AQ14732/15 | | BOL-LAB-0233/15-1-Anexo.14732/15 | | | |
|--|-------------------------------|--|---|-------------------------|---------------------------|
| Peso da amostra (g): | | 5,384 | | Extracto final (µl): | 60 |
| Matéria seca (%): | | 58,6 | | Volume de injeção (µl): | 4 |
| 2,3,7,8-PCDD/Fs | Resultado (ng/g matéria seca) | Limite de Detecção (ng/g matéria seca) | Limite de Quantificação (ng/g matéria seca) | ¹ I-TEFs | I-TEQ (ng/g matéria seca) |
| 2,3,7,8-TCDD | n.d. | 0,0031 | 0,0062 | 1 | < 0,0031 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | n.d. | 0,0035 | 0,007 | 0,5 | < 0,0018 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | n.d. | 0,006 | 0,012 | 0,1 | < 0,0006 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | n.d. | 0,006 | 0,012 | 0,1 | < 0,0006 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | n.d. | 0,006 | 0,012 | 0,1 | < 0,0006 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | n.d. | 0,0092 | 0,018 | 0,01 | < 0,000092 |
| OCDD | n.d. | 0,013 | 0,026 | 0,001 | < 0,000013 |
| 2,3,7,8-TCDF | n.d. | 0,0028 | 0,0056 | 0,1 | < 0,00028 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | n.d. | 0,0032 | 0,0064 | 0,05 | < 0,00016 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | n.d. | 0,0032 | 0,0064 | 0,5 | < 0,0016 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | n.d. | 0,0072 | 0,014 | 0,1 | < 0,00072 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | n.d. | 0,0072 | 0,014 | 0,1 | < 0,00072 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | n.d. | 0,0072 | 0,014 | 0,1 | < 0,00072 |
| 2,3,4,6,7,8-HpCDF | n.d. | 0,0072 | 0,014 | 0,1 | < 0,00072 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | < 0,097 | 0,048 | 0,097 | 0,01 | < 0,00097 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | n.d. | 0,048 | 0,097 | 0,01 | < 0,00048 |
| OCDF | < 0,072 | 0,036 | 0,072 | 0,001 | < 0,000072 |
| I-TEQ a partir de congéneres quantificados 2,3,7,8-PCDD/Fs (ng 2,3,7,8-TCDD/g matéria seca) - "Valor mínimo" | | | | | 0 |
| I-TEQ a partir de congéneres quantificados 2,3,7,8-PCDDs (ng 2,3,7,8-TCDD/g matéria seca) | | | | | 0 |
| I-TEQ a partir de congéneres quantificados 2,3,7,8-PCDFs (ng 2,3,7,8-TCDD/g matéria seca) | | | | | 0 |
| I-TEQ a partir de congéneres n.d. e inferiores ao LQ 2,3,7,8-PCDD/Fs (ng 2,3,7,8-TCDD/g matéria seca) | | | | | 0,013 |
| Máximo I-TEQ possível (ng 2,3,7,8-TCDD/g matéria seca) - "Valor máximo" | | | | | 0,013 |
| PCDDs | Resultado (ng/g matéria seca) | PCDFs | Resultado (ng/g matéria seca) | | |
| Tetra-CDDs | n.d. | Tetra-CDFs | n.d. | | |
| Penta-CDDs | n.d. | Penta-CDFs | n.d. | | |
| Hexa-CDDs | n.d. | Hexa-CDFs | n.d. | | |
| Hepta-CDDs | n.d. | Hepta-CDFs | < 0,097 | | |
| OCDD | n.d. | OCDF | < 0,072 | | |
| Total PCDDs | n.d. | Total PCDFs | < 0,17 | | |

¹I-TEF de acordo com NATO.

n.d. - resultados inferiores ao limite de deteção.

LQ - Limite de Quantificação

"Valor mínimo" e "Valor máximo" são níveis definidos no Regulamento 252/2012 e EN 19484.

Responsável pela emissão de resultados

Diana Almeida
Responsável Técnica

Página 1 de 1

Instituto de soldadura
e qualidade

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Lisboa: Av. 1.º de Maio 156, 1511-001 Lisboa Portugal
Tels: +351 214 203 065 / 214 203 420 Fax: +351 214 206 104

Porto: II.ª do Minerva, Lda 4410-401 Lopo I Portugal
Tels: +351 227 471 010 / 50 Fax: +351 227 471 310 / 227 465 778



Validity unknown

Digitally signed by LABQUI
ONLINE
Date: 2018.10.11 18:22:35
+01:00
Reason: Certificação digital
Location: ISQ - LABQUI

LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 1 de 7
Page 1 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 17223/18
LABQUI Ref.: 17223/18
Identificação: Lama
Identification: Lama
Tipo de amostra: Lama
Sample type: Skudge
Recepção: 13-09-2018
Received at: 13-09-2018
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility
Tipo: Pontual
Type: Grab sampling
Dados complementares:
Additional data:

BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Duração da análise: 17-09-2018 a 08-10-2018
Testing duration: 17-09-2018 to 08-10-2018
Emissão do boletim: 11-10-2018
Report date: 11-10-2018

Início: 13-09-2018 10:55 Fim: 13-09-2018 10:55
Start: 13-09-2018 10:55 End: 13-09-2018 10:55

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Limite de lei | VMR |
|--|-----------------|------------------------------|-----------------------|---------------|-------|
| Matéria Seca Dry Matter POLLABQUI-5.4/R05: Ed.A, Rev.05 | | 85 | % m/m | ----- | ----- |
| pH (23 °C) pH (23 °C) EN 12176:1998 | | 13 | Escala de Sorensen | ----- | ----- |
| Azoto Nítrico Nitric Nitrogen (NO ₃) POLLABQUI-5.4/R27: Ed.A, Rev.02 | | < 4,2 (LQ) | mg N/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Azoto Amoniacoal Ammonia POLLABQUI-5.4/R26: Ed.A, Rev.03 | | 14 | mg N/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Cádmio Cadmium EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | < 0,33 (LQ) | mg Cd/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Cobre Copper EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | < 17 (LQ) | mg Cu/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Níquel Nickel EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | < 10 (LQ) | mg Ni/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Chumbo Lead EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | < 17 (LQ) | mg Pb/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Zinco Zinc EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | 21 | mg Zn/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Crómio Chromium EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | < 17 (LQ) | mg Cr/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Fósforo Total Total Phosphorus EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | < 1,1 x 10 ² (LQ) | mg P/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Cálcio Total Total Calcium EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | 1,4 x 10 ⁵ | mg Ca/kg matéria seca | ----- | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

Instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI, Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33-Taguspark – 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 430. Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258-4415-491 Grão, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50. Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 2 de 7
Page 2 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 17223/18
LABQUI Ref.: 17223/18
Identificação: Lama
Identification: Lama
Tipo de amostra: Lama
Sample type: Skudge
Recepção: 13-09-2018
Received at: 13-09-2018
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility
Tipo: Pontual
Type: Grab sampling
Dados complementares:
Additional data:

BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Duração da análise: 17-09-2018 a 08-10-2018
Testing duration: 17-09-2018 to 08-10-2018
Emissão do boletim: 11-10-2018
Report date: 11-10-2018

Início: 13-09-2018 10:55 Fim: 13-09-2018 10:55
Start: 13-09-2018 10:55 End: 13-09-2018 10:55

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Limite de lei | VMR |
|---|-----------------|-------------------------------|-----------------------|---------------|-------|
| Potássio Total Total Potassium EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | 28 | mg K/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Magnésio Total Total Magnesium EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | 1,1 x 10 ³ | mg Mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Mercurio Mercury EN 13346 (Método A):2000 e ISO 11885:2007 | | < 0,33 (LQ) | mg Hg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Azoto Total Total Nitrogen EN 13342:2000 | | < 5,6 (LQ) | g N / kg matéria seca | ----- | ----- |
| Acenafeno Acenaphthene POLLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Acenafileno Acenaphthylene POLLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Antraceno Anthracene POLLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Benzo[a]antraceno Benzo[a]anthracene POLLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Benzo[a]pireno Benzo[a]pyrene POLLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- | ----- |
| Benzo[b]fluoranteno Benzo[b]fluoranthene POLLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- | ----- |
| Benzo[ghi]perileno Benzo[ghi]perylene POLLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- | ----- |
| Benzo[k]fluoranteno Benzo[k]fluoranthene POLLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

Instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI, Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 430. Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 - 4415-491 Grijó, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50. Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 3 de 7
Page 3 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 17223/18
LABQUI Ref.: 17223/18
Identificação: Lama
Identification: Lama
Tipo de amostra: Lama
Sample type: Skudge
Recepção: 13-09-2018
Received at: 13-09-2018
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility
Tipo: Pontual
Type: Grab sampling
Dados complementares:
Additional data:

BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Duração da análise: 17-09-2018 a 08-10-2018
Testing duration: 17-09-2018 to 08-10-2018
Emissão do boletim: 11-10-2018
Report date: 11-10-2018

Início: 13-09-2018 10:55 Fim: 13-09-2018 10:55
Start: 13-09-2018 10:55 End: 13-09-2018 10:55

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Limite de lei | VMR |
|---|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------|-------|
| Criseno Chrysene | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Dibenzo(a,h)antraceno Dibenzo(a,h)anthracene | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Fenantreno Phenanthrene | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Fluoranteno Fluoranthene | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- | ----- |
| Fluoreno Fluorene | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- | ----- |
| Indeno [1,2,3-cd] pireno Indeno[1,2,3,cd]pyrene | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- | ----- |
| LAS C10 LAS C10 | PO.LLABQUI-5.4/0054: Ed.B, Rev.00 | < 1,4 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| LAS C11 LAS C11 | PO.LLABQUI-5.4/0054: Ed.B, Rev.00 | < 1,4 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| LAS C12 LAS C12 | PO.LLABQUI-5.4/0054: Ed.B, Rev.00 | < 1,4 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| LAS C13 LAS C13 | PO.LLABQUI-5.4/0054: Ed.B, Rev.00 | < 1,4 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| LAS C14 LAS C14 | PO.LLABQUI-5.4/0054: Ed.B, Rev.00 | < 1,4 x 10 ² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

Instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI, Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 430. Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 - 4415-491 Grijó, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50. Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 4 de 7
Page 4 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 17223/18
LABQUI Ref.: 17223/18
Identificação: Lama
Identification: Lama
Tipo de amostra: Lama
Sample type: Skudge
Recepção: 13-09-2018
Received at: 13-09-2018
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility
Tipo: Pontual
Type: Grab sampling
Dados complementares:
Additional data:

BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Duração da análise: 17-09-2018 a 08-10-2018
Testing duration: 17-09-2018 to 08-10-2018
Emissão do boletim: 11-10-2018
Report date: 11-10-2018

Início: 13-09-2018 10:55 Fim: 13-09-2018 10:55
Start: 13-09-2018 10:55 End: 13-09-2018 10:55

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Limite de lei | VMR |
|--|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------|-------|
| Naftaleno Naphthalene | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg de matéria seca | ----- | ----- |
| Nonilfenóis (NP) Nonylphenols (NP) | PO.LLABQUI-5.4/0055: Ed.B, Rev.01 | < 1,4 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Nonilfenol Dietoxilado Nonylphenol Diethoxylate | PO.LLABQUI-5.4/0055: Ed.B, Rev.01 | < 1,4 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Nonilfenol Monoetoxilado Nonylphenol Monoethoxylate | PO.LLABQUI-5.4/0055: Ed.B, Rev.01 | < 1,4 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| PCB 101 PCB 101 | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| PCB 118 PCB 118 | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| PCB 138 PCB 138 | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| PCB 153 PCB 153 | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| PCB 180 PCB 180 | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| PCB 28 PCB 28 | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| PCB 52 PCB 52 | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Pireno Pyrene | PO.LLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

Instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI, Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33-Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 430 Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 4415-491 Grijó, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Accreditation IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 5 de 7
Page 5 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 17223/18
LABQUI Ref.: 17223/18
Identificação: Lama
Tipo de amostra: Lama
Recepção: 13-09-2018
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Tipo: Pontual
Dados complementares:

BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Boletim Definitivo - Revisão 0
BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Definitive report - Revision 0
Divulgação: Confidencial
Diffusion: Confidential

Duração da análise: 17-09-2018 a 08-10-2018
Testing duration: 17-09-2018 to 08-10-2018
Emissão do boletim: 11-10-2018
Report date: 11-10-2018

Início: 13-09-2018 10:55 Fim: 13-09-2018 10:55
Start: 13-09-2018 10:55 End: 13-09-2018 10:55

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Limite de lei | VMR |
|---|-----------------|-------------------------------|--------------------|---------------|-------|
| Soma (NP/NPE) NP/NPE - Sum POLLABQUI-5.4/0055: Ed.B, Rev.01 | | < 1,4 (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Soma LAS LAS - Sum POLLABQUI-5.4/0054: Ed.B, Rev.00 | | < 1,4 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Soma PCB'S PCB - Sum POLLABQUI-5.4/0061: Ed.B, Rev.02 | | < 5,8 x 10 ⁻² (LQ) | mg/kg matéria seca | ----- | ----- |
| Escherichia coli (E. coli)[e] Escherichia coli (E. Coli)[e] ISO 16649-2:2001 | | Consultar boletim em anexo | ufc/g | ----- | ----- |
| Salmonella spp[e] Salmonella spp[e] ISO 6579:2002.Amd 1:2007. Cr 1:2004 | | Consultar boletim em anexo | 25 g | ----- | ----- |
| Matéria Orgânica Organic Matter POLLABQUI-5.4/R04: Ed.A, Rev.05 equivalente à EN 12879:2000 | | 62 | % m/m matéria seca | ----- | ----- |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD[c] 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD[c] AbfKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | | < 5,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 1,2,3,4,6,7,8-HxCDF[c] 1,2,3,4,6,7,8-HxCDF[c] AbfKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | | < 3,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD[c] 1,2,3,4,7,8-HxCDD[c] AbfKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF[c] 1,2,3,4,7,8-HxCDF[c] AbfKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD[c] 1,2,3,6,7,8-HxCDD[c] AbfKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF[c] 1,2,3,6,7,8-HxCDF[c] AbfKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI, Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 288 - 4415-491 Grão, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Acreditação IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 6 de 7
Page 6 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 17223/18
LABQUI Ref.: 17223/18
Identificação: Lama
Tipo de amostra: Lama
Sample type: Sludge
Recepção: 13-09-2018
Received at: 13-09-2018
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility
Tipo: Pontual
Type: Grab sampling
Dados complementares:
Additional data:

BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Duração da análise: 17-09-2018 a 08-10-2018
Testing duration: 17-09-2018 to 08-10-2018

Emissão do boletim: 11-10-2018
Report date: 11-10-2018

Início: 13-09-2018 10:55 Fim: 13-09-2018 10:55
Start: 13-09-2018 10:55 End: 13-09-2018 10:55

| Ensaio Test | Norma Method | Resultado Result | Unidades Units | Limite de lei | VMR |
|------------------------|--|---------------------|--------------------|---------------|-------|
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD[c] | 1,2,3,7,8,9-HxCDD[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF[c] | 1,2,3,7,8,9-HxCDF[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 1,2,3,7,8-PeCDD[c] | 1,2,3,7,8-PeCDD[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 1,2,3,7,8-PeCDF[c] | 1,2,3,7,8-PeCDF[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 2,3,4,7,8-PeCDF[c] | 2,3,4,7,8-PeCDF[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 2,3,7,8-TCDD[c] | 2,3,7,8-TCDD[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 2,3,7,8-TCDF[c] | 2,3,7,8-TCDF[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| OCDD[c] | OCDD[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 10 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| OCDF[c] | OCDF[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 10 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| PCDD[F]c] | PCDD[F]c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | 3,0 (*) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF[c] | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 3,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF[c] | 2,3,4,6,7,8-HxCDF[c] AbIKlarV Anhang 1, 1.3.3.2 | < 1,0 (LQ) | ng/kg matéria seca | ----- | ----- |

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Nota: Observações na Página (7).
Note: Observations on Page (7).

instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI, Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420 Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 288 - 4415-491 Grão, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50 Fax: +351 227 471 919/227 455 778



LABQUI

Laboratório de Química e Ambiente
Acreditação IPAC n.º L0077-1 com endereço em Oeiras
Accreditation IPAC n.º L0077-1 at Oeiras



Boletim de Análise
Analysis Report

Página 7 de 7
Page 7 of 7

Resiquímica - Resinas Químicas, S.A.

Rua Francisco Lyon de Castro, 28
2725-397 Mem Martins

Ref. LABQUI: 17223/18
LABQUI Ref.: 17223/18
Identificação: Lama
Identification: Lama
Tipo de amostra: Lama
Sample type: Sludge
Recepção: 13-09-2018
Received at: 13-09-2018
Amostragem: Da responsabilidade do cliente
Sampling: Client responsibility
Tipo: Pontual
Type: Grab sampling
Dados complementares:
Additional data:

BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Boletim Definitivo - Revisão 0 Divulgação: Confidencial
BOL-LAB-0152/18-1.17223/18 Definitive report - Revision 0 Diffusion: Confidential

Duração da análise: 17-09-2018 a 08-10-2018
Testing duration: 17-09-2018 to 08-10-2018

Emissão do boletim: 11-10-2018
Report date: 11-10-2018

Início: 13-09-2018 10:55 Fim: 13-09-2018 10:55
Start: 13-09-2018 10:55 End: 13-09-2018 10:55

'EN' indica European Normalization, 'POL-LABQUI' ** indica método interno do laboratório baseado, se indicado, no(s) documento(s) normativo(s), 'ISO' indica International Organization for Standardization.

'EN' indicates European Normalization, 'POL-LABQUI' ** indicates internal method of LABQUI based, if listed, on regulatory document(s), 'ISO' indicates International Organization for Standardization.

Limites de lei segundo: -----
Law limits by: -----

Observações:

Comments:
O parâmetro pH foi determinado após preparação de uma suspensão da amostra em água destilada, na proporção indicada na norma de ensaio.
(*) - I-TENATO (Ind. LD)

OLimite de Quantificação (LQ) do LABQUI para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados.
The limit of quantification for the sum of organic parameters performed by LABQUI (if applicable) corresponds to the highest individual LQ presented.
O resultado do LABQUI reportado para a soma de parâmetros orgânicos (aplicáveis), corresponde ao somatório dos valores quantificáveis apresentados.
The result for the sum of the organic parameters performed by LABQUI (if applicable) is the sum of individual quantifiable values shown.
O resultado para HTP Fração (C10-C50) corresponde à soma dos valores quantificáveis apresentados para as cadeias: HTP Fração (C16- C34), HTP Fração (C10-C16) e HTP Fração (C34-C50) ou ao LQ mais elevado dos resultados individuais apresentados para as cadeias mencionadas.
The result for HTP fraction (C10-C50) is the sum of quantifiable results of the fractions: HTP fraction (C16-C34), HTP fraction (C10-C16), and HTP fraction (C34-C50), or the highest limit of quantification presented for these chains, if not approved quantifiable results.
VMA - Valor Máximo Admissível; VLE - Valor Limite de Emissão; VMR - Valor Máximo Recomendado; LQ - Limite de Quantificação.
MPV - Maximum Permissible Value; ELV - Emission Limit Value; RMV - Recommended Maximum Value; LQ - Limit of Quantification.
[a] - Ensaio não incluído no âmbito da acreditação.
[a] - Test not included in the scope of accreditation.
[b] - Ensaio subcontratado acreditado no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[b] - Subcontracted test included in the scope of accreditation of the subcontractor and included in the scope of accreditation of LABQUI.
[c] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[c] - Subcontracted test included in the scope of accreditation of the subcontractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI.
[d] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[d] - Subcontracted test not included in the scope of accreditation of the subcontractor and included in the scope of accreditation of LABQUI.
[e] - Ensaio subcontratado incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[e] - Subcontracted test included in the scope of accreditation of the subcontractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI.
[f] - Ensaio subcontratado não incluído no âmbito da acreditação do subcontratado e não incluído no âmbito da acreditação do LABQUI.
[f] - Subcontracted test not included in the scope of accreditation of the subcontractor and not included in the scope of accreditation of LABQUI.

Este boletim não pode ser reproduzido, excepto integralmente, sem autorização por escrito do ISQ. Os resultados deste boletim referem-se apenas aos produtos submetidos a ensaio, não constituindo aprovação ou reprovação dos produtos ensaiados.
This report shall not be reproduced, except in full, without the written approval of ISQ. The results contained in this report relate only to the samples submitted to test, it doesn't approve or disapprove the samples tested.

Responsável pela emissão de resultados
Responsible for issuing results

Tânia Santos
Responsável Técnico
Technical Director

Instituto de soldadura
e qualidade
LABQUI, Mod. 67/05

Lisboa: Av. Prof. Cavaco Silva, 33 - Taguspark - 2740-120 Oeiras, Portugal
Tels.: +351 214 229 065/214 229 420. Fax: +351 214 228 104

labqui@isq.pt

www.isq.pt

Porto: R. do Mirante, 258 - 4415-491 Grijó, Portugal
Tels.: +351 227 471 910/50. Fax: +351 227 471 919/227 455 778



TagusPark - Av. Prof. Cavaco Silva, n.º33 • Edifício G

2740-120 Oeiras

Tel: 21 422.9087 • Fax: 21 422.9089

E-mail: labiagro@lq.pt

Site: www.labiagro.pt

Porto Salvo, 25 de Setembro de 2018

RELATÓRIO DE ENSAIOS 17236.M/18

Amostra N.º :17236.M/18

Relatório Definitivo

Versão 1

Identificação do cliente

Nome: ISQ – Instituto de Soldadura e Qualidade (Labqui)

Morada: Av. Prof. Dr. Aníbal Cavaco Silva, 33 - TagusPark 2741-901 Porto Salvo

Identificação da amostra

Tipo de amostra: Lama

Recolha: Da responsabilidade do cliente

Receção da amostra: Acondicionada em saco de plástico fechado.. Estado de Conservação: Refrigerada.

Referência do cliente: 17223/18

| Data de Receção | Data de início do(s) ensaio(s) | Data de conclusão do(s) ensaio(s) |
|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 13 de Setembro de 2018 | 14 de Setembro de 2018 | 19 de Setembro de 2018 |

RESULTADO(S) DO(S) ENSAIO(S)

| Ensaio(s) Efetuado(s) / Método(s) de Ensaio | Resultados | Unidades |
|---|--------------|----------|
| Pesquisa de <i>Salmonella</i> spp ISO 6579:2002. Amd 1:2007. Cor 1:2004 (*) | Não detetada | 25 g |
| Contagem de <i>Escherichia coli</i> B-glucuronidase positiva a 44°C ISO 16649-2:2001 (*) | <1,0E+01 | ufc / g |

Legenda:

ufc - unidades formadoras de colónias

NOTA: (*) Os métodos assinalados não estão incluídos no âmbito da acreditação.

Cláudia Silva

Cláudia Silva
Técnica do Laboratório de Microbiologia

Tatiana Nunes

Tatiana Nunes
Substituta da Responsável Técnica da Microbiologia

PI – Procedimento Interno
PNT – Procedimento Normalizado de Trabalho
LQ – Laboratório de Química
LM – Laboratório de Microbiologia
LQ – Limite de Quantificação Analítico

Declaração: O(s) resultado(s) apresentado(s) neste Relatório de ensaios apenas se refere(m) à amostra ensaiada. Este relatório de ensaios não pode ser reproduzido, a não ser na íntegra, sem o acordo escrito do laboratório LABIAGRO, Laboratório Químico, Agroalimentar e Microbiológico, Lda. A amostragem e recolha efetuada não se encontra no âmbito da acreditação.

Mod. LM/41/V03

Página 1 de 1

Laboratório Químico, Agroalimentar e Microbiológico, Lda.

Soc. por Quotas - Cont. n.º 505 025 450 - N. R. C. de Oeiras n.º 13 499 - Cap. Social de 1,000,000 Euros

Anexo IV - Ensaio de adsorção

Nas Tabelas A-IV. 1 a 4 apresentam-se os valores para as curvas de calibração dos corantes.

Tabela A-IV. 1 - Valores da curva de calibração da rodamina B

| Concentração (mg/L) | Absorvância (518 nm) |
|---------------------|----------------------|
| 1 | 0,486 |
| 2 | 0,556 |
| 3 | 0,716 |
| 5 | 1,066 |
| 8 | 1,651 |
| 10 | 1,880 |

Tabela A-IV. 2 - Valores da curva de calibração do laranja mordante 1

| Concentração (mg/L) | Absorvância (373nm) |
|---------------------|---------------------|
| 1 | 0,254 |
| 5 | 0,421 |
| 10 | 0,687 |
| 15 | 0,883 |
| 20 | 1,160 |
| 25 | 1,524 |

Tabela A-IV. 3 - Valores da curva de calibração do azul metileno

| Concentração (mg/L) | Absorvância (661 nm) |
|---------------------|----------------------|
| 1 | 0,260 |
| 2 | 0,417 |
| 3 | 0,652 |
| 4 | 0,764 |
| 5 | 0,951 |
| 6 | 1,096 |

Tabela A-IV. 4 - Valores da curva de calibração do azul mordante 9

| Concentração (mg/L) | Absorvância (373 nm) |
|---------------------|----------------------|
| 1 | 0,147 |
| 5 | 0,202 |
| 10 | 0,293 |
| 15 | 0,392 |
| 20 | 0,473 |
| 30 | 0,680 |

Nas Tabelas A-IV. 5 e 6 apresentam-se os valores calculados nos ensaios de adsorção.

Tabela A-IV. 5 – Resultados do ensaio de adsorção com concentrações de adsorvato diferentes

| Adsorvato | Massa lamas (g) | Ci (mg/L) | Absorvância | Ce (mg/L) | Eficiência de adsor. (%) | q _e (mg/g) | Ce/q _e | log Ce | log q _e |
|-----------|-----------------|-----------|-------------|-----------|--------------------------|-----------------------|-------------------|--------|--------------------|
| RB | 0,60 | 1 | 0,35 | 0,56 | 44,0 | 0,015 | 38,28 | -0,15 | -1,30 |
| | 0,58 | 2 | 0,42 | 0,97 | 51,7 | 0,035 | 27,26 | -0,22 | -1,62 |
| | 0,53 | 3 | 0,54 | 1,67 | 44,4 | 0,050 | 33,25 | -0,28 | -1,71 |
| | 0,58 | 5 | 0,83 | 3,43 | 31,3 | 0,054 | 63,89 | -0,22 | -1,86 |
| | 0,53 | 8 | 1,24 | 5,93 | 25,9 | 0,079 | 75,36 | -0,27 | -1,94 |
| | 0,52 | 10 | 1,52 | 7,62 | 23,8 | 0,091 | 83,85 | -0,41 | -1,97 |
| LO1 | 0,54 | 1 | 0,20 | 0,59 | 40,89 | 0,031 | 19,34 | -0,23 | -1,51 |
| | 0,58 | 5 | 0,28 | 2,20 | 56,01 | 0,193 | 11,41 | 0,34 | -0,72 |
| | 0,58 | 10 | 0,41 | 4,78 | 52,23 | 0,362 | 13,21 | 0,68 | -0,44 |
| | 0,53 | 15 | 0,50 | 6,44 | 57,04 | 0,641 | 10,06 | 0,81 | -0,19 |
| | 0,51 | 20 | 0,54 | 7,18 | 64,10 | 1,006 | 7,14 | 0,86 | 0,00 |
| | 0,52 | 25 | 0,65 | 9,29 | 62,83 | 1,217 | 7,63 | 0,97 | 0,09 |
| AM | 0,56 | 1 | 0,22 | 0,70 | 30,29 | 0,016 | 42,72 | -0,16 | -1,79 |
| | 0,53 | 2 | 0,34 | 1,39 | 30,40 | 0,035 | 40,26 | 0,14 | -1,46 |
| | 0,59 | 3 | 0,45 | 2,08 | 30,64 | 0,047 | 44,71 | 0,32 | -1,33 |
| | 0,59 | 4 | 0,55 | 2,67 | 33,28 | 0,068 | 39,48 | 0,43 | -1,17 |
| | 0,54 | 5 | 0,71 | 3,64 | 27,27 | 0,076 | 48,13 | 0,56 | -1,12 |
| | 0,56 | 6 | 0,81 | 4,20 | 29,99 | 0,097 | 43,35 | 0,62 | -1,01 |

Tabela A-IV. 5 – Resultados do ensaio de adsorção com concentrações de adsorvato diferente (continuação)

| Adsorvato | Massa lama (g) | Ci (mg/L) | Absorvância | Ce (mg/L) | Eficiência de adsor. (%) | q _e (mg/g) | Ce/q _e | log Ce | log q _e |
|-----------|----------------|-----------|-------------|-----------|--------------------------|-----------------------|-------------------|--------|--------------------|
| AM9 | 0,57 | 1 | 0,11 | -0,32 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 0,51 | 5 | 0,15 | 2,11 | 57,84 | 0,225 | 9,36 | 0,32 | -0,65 |
| | 0,53 | 10 | 0,22 | 5,78 | 42,16 | 0,315 | 18,34 | 0,76 | -0,50 |
| | 0,51 | 15 | 0,31 | 10,43 | 30,45 | 0,360 | 29,00 | 1,02 | -0,44 |
| | 0,56 | 20 | 0,39 | 14,65 | 26,76 | 0,383 | 38,25 | 1,17 | -0,42 |
| | 0,51 | 30 | 0,57 | 24,70 | 17,66 | 0,416 | 59,43 | 1,39 | -0,38 |

Tabela A-IV. 6 – Resultados do ensaio de adsorção com massas de adsorvente diferentes

| Adsorvato | Massa lamas (g) | Ci (mg/L) | Absorvância | Ce (mg/L) | Eficiência de adsor. (%) | q _e (mg/g) | Ce/q _e | log Ce | log q _e |
|-----------|-----------------|-----------|-------------|-----------|--------------------------|-----------------------|-------------------|--------|--------------------|
| RB | 0,5 | 2 | 0,38 | 0,71 | 64,7 | 0,051 | 13,92 | -0,15 | -1,30 |
| | 1,2 | | 0,36 | 0,60 | 69,9 | 0,024 | 25,18 | -0,22 | -1,62 |
| | 1,5 | | 0,35 | 0,52 | 73,8 | 0,020 | 26,62 | -0,28 | -1,71 |
| | 2,0 | | 0,36 | 0,60 | 70,2 | 0,014 | 43,39 | -0,22 | -1,86 |
| | 2,5 | | 0,35 | 0,54 | 73,2 | 0,012 | 46,28 | -0,27 | -1,94 |
| | 3,0 | | 0,33 | 0,39 | 80,5 | 0,011 | 36,74 | -0,41 | -1,97 |
| LO1 | 1,0 | 25 | 0,88 | 13,73 | 45,08 | 0,434 | 31,64 | 1,14 | -0,36 |
| | 2,1 | | 0,64 | 9,22 | 63,14 | 0,304 | 30,30 | 0,96 | -0,52 |
| | 3,0 | | 0,52 | 6,77 | 72,91 | 0,242 | 27,99 | 0,83 | -0,62 |

Tabela A-IV. 6 – Resultados do ensaio de adsorção com massas de adsorvente diferentes (continuação)

| Adsorvato | Massa lama (g) | Ci (mg/L) | Absorvância | Ce (mg/L) | Eficiência de adsor. (%) | q _e (mg/g) | Ce/q _e | log Ce | log q _e |
|-----------|----------------|-----------|-------------|-----------|--------------------------|-----------------------|-------------------|--------|--------------------|
| AM | 1,1 | 2 | 0,33 | 1,37 | 31,59 | 0,018 | 77,18 | 0,14 | -1,75 |
| | 2,6 | | 0,28 | 1,05 | 47,33 | 0,011 | 97,49 | 0,02 | -1,97 |
| | 3,1 | | 0,27 | 0,98 | 51,19 | 0,010 | 98,23 | -0,01 | -2,00 |
| AM9 | 1,1 | 30 | 0,46 | 18,54 | 38,20 | 0,42 | 44,54 | 1,27 | -0,38 |
| | 2,3 | | 0,32 | 11,14 | 62,88 | 0,335 | 33,26 | 1,05 | -0,48 |
| | 3,1 | | 0,25 | 7,03 | 76,58 | 0,293 | 24,00 | 0,85 | -0,53 |

Anexo V - Ensaio de digestão anaeróbia

Na Tabela A-V.1 apresentam-se as composições para cada série de reatores (A, B e I).

Tabela A-V.1 - Composição das misturas dos reatores A, B e I

| Reatores | Lamas digerida (g) | Lamas Mista (g) | Lamas industrial (g) | Água destilada (g) |
|--------------|--------------------|-----------------|----------------------|--------------------|
| A1 | 19,2 | 4,9 | 0,0936 | 176,9 |
| A2 | 19,2 | 4,9 | 0,0958 | 176,6 |
| A3 | 19 | 4,9 | 0,0904 | 176,9 |
| A4 | 19,2 | 4,8 | 0,0952 | 176,9 |
| A5 | 19,4 | 4,9 | 0,0941 | 176,6 |
| A6 | 19,1 | 4,8 | 0,0910 | 176,7 |
| A7 | 19,5 | 4,8 | 0,0929 | 176,7 |
| Média | 19,2 | 4,9 | 0,0936 | 176,7 |
| B1 | 19,3 | 5,4 | 0,0548 | 176,4 |
| B2 | 19,2 | 5,5 | 0,0562 | 176,4 |
| B3 | 19,1 | 5,5 | 0,0501 | 176,9 |
| B4 | 19,6 | 5,4 | 0,0513 | 176,4 |
| B5 | 19,4 | 5,5 | 0,0545 | 176,9 |
| B6 | 19,1 | 5,5 | 0,0536 | 176,5 |
| B7 | 19,4 | 5,4 | 0,0586 | 175,7 |
| Média | 19,3 | 5,5 | 0,0545 | 176,4 |
| I1 | 19,3 | - | - | 181 |
| I2 | 19,5 | - | - | 181 |
| I3 | 19,8 | - | - | 181 |
| Média | 19,4 | - | - | 181 |

Na Tabela A-V.2 apresentam-se os resultados de produção de metano para os reatores A e B.

Tabela A-V.2 – Resultado obtidos no ensaio potencial metanogénico

| Tempo (d) | Produção de metano (mLCH ₄ /gSV) | | Produção de metano (N.mLCH ₄ /gSV) | |
|-----------|---|------------|---|------------|
| | Reatores A | Reatores B | Reatores A | Reatores B |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 11 | 13 | 1 | 4 |
| 4 | 106 | 149 | 88 | 126 |
| 5 | 132 | 180 | 100 | 144 |
| 6 | 149 | 205 | 104 | 158 |
| 7 | 184 | 209 | 136 | 161 |
| 8 | 225 | 245 | 165 | 186 |
| 11 | 263 | 287 | 199 | 224 |
| 12 | 290 | 325 | 217 | 251 |
| 13 | 318 | 347 | 238 | 266 |
| 14 | 342 | 362 | 255 | 276 |
| 15 | 342 | 362 | 255 | 276 |
| 18 | 389 | 442 | 293 | 339 |
| 19 | 418 | 489 | 290 | 350 |
| 21 | 425 | 500 | 284 | 347 |
| 26 | 464 | 539 | 309 | 372 |
| 27 | 476 | 552 | 319 | 383 |
| 32 | 530 | 600 | 342 | 400 |

Anexo VI - Ensaio de produção de argamassas

Apresentam-se os cálculos para os testes de resistência à flexão e à compressão para os ensaios de produção de argamassas (Tabelas A-VI.1 a A-VI.2). Os valores a vermelho representam aqueles que se desprezaram.

Tabela A-VI.1 – Resultados obtidos nos testes de resistência à flexão

| Argamassa | Provetes | Ensaio à Flexão (KN) | Tensão de rotura à flexão (MPa) | Média da T. rotura Flexa | Desvio padrão T. rotura Flex. | c.v T. rotura Flex. (%) |
|--------------|----------|----------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Referência | 1 | 1,65 | 3,87 | 5,13 | 0,03 | 0,65 |
| | 2 | 2,18 | 5,11 | | | |
| | 3 | 2,20 | 5,16 | | | |
| Lamas (1%) | 1 | 1,89 | 4,43 | 4,46 | 0,05 | 1,11 |
| | 2 | 1,54 | 3,61 | | | |
| | 3 | 1,92 | 4,50 | | | |
| Lamas (2,5%) | 1 | 1,62 | 3,80 | 3,89 | 0,13 | 3,41 |
| | 2 | 1,82 | 4,27 | | | |
| | 3 | 1,70 | 3,98 | | | |
| Lamas (5%) | 1 | 1,61 | 3,77 | 2,73 | 0,28 | 10,32 |
| | 2 | 1,08 | 2,53 | | | |
| | 3 | 1,25 | 2,93 | | | |
| Lamas (10%) | 1 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 2 | ND | ND | | | |
| | 3 | ND | ND | | | |

ND – Não detetável.

Tabela A-V.12 – Resultados obtidos nos testes de resistência à compressão

| Argamassa | Provetes | Ensaio à Compressão (KN) | | Tensão de rotura à Compressão (MPa) | | Média T. rotura Comp. (Mpa) | Desvio Padrão T.rotura Comp. | c.v T. rotura Comp. (%) |
|--------------|----------|--------------------------|-------|-------------------------------------|-------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Referência | 1 | 70,08 | 72,14 | 43,80 | 45,09 | 43,54 | 1,58 | 3,6 |
| | 2 | 67,39 | 69,24 | 42,12 | 43,28 | | | |
| | 3 | 51,82 | 48,89 | 32,39 | 30,56 | | | |
| Lamas (1%) | 1 | 60,53 | 59,91 | 37,83 | 37,44 | 38,14 | 0,87 | 2,3 |
| | 2 | 63,09 | 61,51 | 39,43 | 38,44 | | | |
| | 3 | 67,82 | 64,96 | 42,39 | 40,60 | | | |
| Lamas (2,5%) | 1 | 63,59 | 64,15 | 39,74 | 40,09 | 36,04 | 1,55 | 4,3 |
| | 2 | 56,55 | 58,78 | 35,34 | 36,74 | | | |
| | 3 | 58,99 | 53,65 | 36,87 | 33,53 | | | |
| Lamas (5%) | 1 | 43,79 | 49,47 | 27,37 | 30,92 | 28,90 | 1,69 | 5,9 |
| | 2 | 49,15 | 46,25 | 30,72 | 28,91 | | | |
| | 3 | 42,80 | 46,23 | 26,75 | 28,89 | | | |
| Lama (10%) | 1 | 27,62 | 28,31 | 17,26 | 17,69 | 17,72 | 0,66 | 3,8 |
| | 2 | 30,57 | 28,47 | 19,11 | 17,79 | | | |
| | 3 | 28,39 | 27,76 | 17,74 | 17,35 | | | |