

Reciclagem de resíduos de incineração de pó de cortiça para recuperação de titânio e carbono e utilização na correção de solos

Renato Filipe da Costa Rodrigues Guimarães
Programa Doutoral em Ciências e Tecnologia do Ambiente

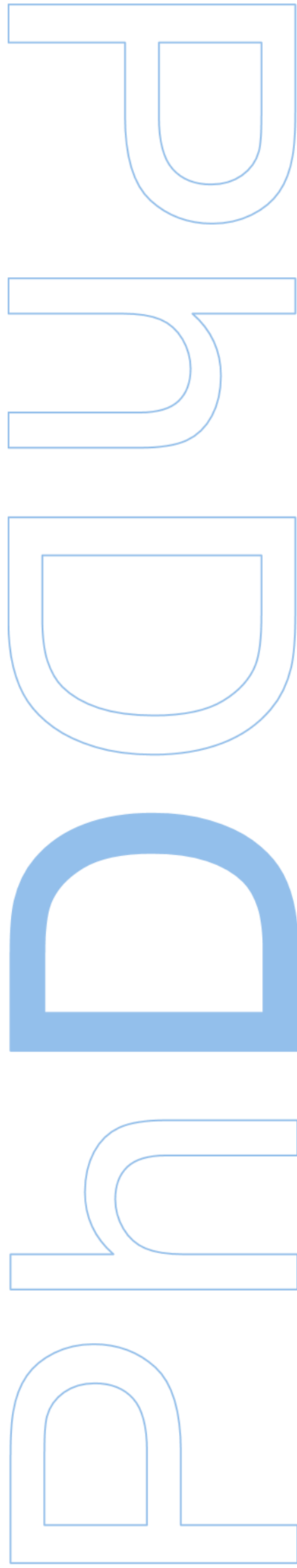
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2023

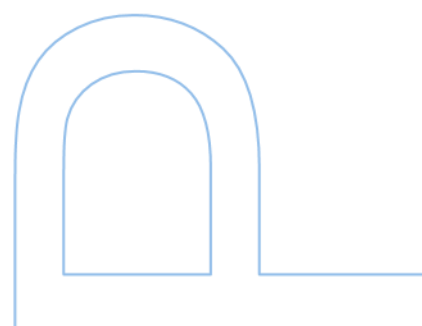
Orientador

Bruno Renato Valério Valentim, Investigador Principal, FCUP

Coorientador

Maria Alexandra de Mascarenhas Guedes, Professor Auxiliar, FCUP





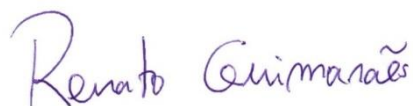
Declaração de Honra

Eu, Renato Filipe da Costa Rodrigues Guimarães, inscrito(a) no Programa Doutoral em Ciências e Tecnologia do Ambiente da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto declaro, nos termos do disposto na alínea a) do artigo 14.º do Código Ético de Conduta Académica da U.Porto, que o conteúdo da presente tese reflete as perspetivas, o trabalho de investigação e as minhas interpretações no momento da sua entrega.

Ao entregar esta tese, declaro, ainda, que a mesma é resultado do meu próprio trabalho de investigação e contém contributos que não foram utilizados previamente noutros trabalhos apresentados a esta ou outra instituição.

Mais declaro que todas as referências a outros autores respeitam escrupulosamente as regras da atribuição, encontrando-se devidamente citadas no corpo do texto e identificadas na secção de referências bibliográficas. Não são divulgados na presente tese quaisquer conteúdos cuja reprodução esteja vedada por direitos de autor.

Tenho consciência de que a prática de plágio e auto-plágio constitui um ilícito académico.



Renato Filipe da Costa Rodrigues Guimarães

Porto, 19/01/2023

Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a contribuição direta ou indireta de várias pessoas e entidades às quais não quero deixar de demonstrar o meu total apreço e gratidão.

A DEUS, por iluminar o meu caminho até nos momentos mais sombrios.

Aos meus orientadores, ao ICT e à FCUP pela disponibilização dos meios que permitiram o desenvolvimento deste trabalho e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo financiamento através da referência SFRH/BD/136227/2018.

Aos meus pais, por serem um exemplo de pessoas humildes, trabalhadoras, educadas e lutadoras em todos os momentos da vida, sem nunca prejudicarem terceiros na busca pelos vossos objetivos. Agradeço principalmente pois vós sois o pilar mais duradouro da minha vida e o único que foi indispensável para a realização desta e de outras etapas difíceis da minha vida.

Ao meu irmão pelo amor, pelo suporte, pelo exemplo de profissionalismo e pela motivação em enfrentar desafios maiores.

À Isabela, pela paciência, compreensão, companheirismo, amor e sacrifício e pelo exemplo de força, dedicação e resiliência. Agradeço especialmente por me teres ensinado a ser grato até nos momentos mais difíceis e por não conheceres a palavra rancor.

À minha Avó e madrinha Ana Amaral, pela alegria que a caracteriza, pelo coração puro que tem, pelo apoio e carinho que sempre me demonstrou e por ter arcado com todos os custos das deslocações das campanhas de amostragem.

Ao meu Avô Agostinho Rodrigues Guimarães, por todos os ensinamentos que me passaste e por seres um exemplo de um ser humano fantástico que sempre priorizou os valores morais aos interesses pessoais. Contigo apreendi a tentar ser justo e imparcial até com as pessoas que amo.

À Empresa RELVAS II, pela disponibilização das amostras de cinzas de pó de cortiça, ao Eng. Cabeças e ao Eng. Gonçalo pelo acompanhamento durante as amostragens.

À Professora Sílvia Pinho pela disponibilização dos reagentes e equipamentos necessários à execução dos ensaios de lixiviação na FEUP e pelo acompanhamento dos mesmos.

À Professora Teresa Valente pela cooperação, mas principalmente pela simpatia e simplicidade com que me recebeu na Escola de Ciências da Terra da Universidade do Minho para a realização dos ensaios de granulometria a laser.

À Professora Isabel Neves pela orientação e disponibilização dos meios necessários para realização dos ensaios de descoloração de águas na Escola de Ciências da Terra da Universidade do Minho.

À Professora Elza Bontempi pela orientação disponibilização dos meios necessários para os ensaios de carbonatação e de estabilização de metais. Ao técnico de laboratório Modestino Savoia pela ajuda nos ensaios de carbonatação e pela paciência em tentar entender o meu péssimo italiano, *Grazie mille*.

À Dr^a Iwona Biernacka pela colaboração na aplicação de produtos na área da química.

À Professora Fernanda Fidalgo, ao Dr^o Cristiano Soares, aos mestres Bruno Sousa e Maria Martins por me terem recebido de braços abertos no *Plant stress lab*, por todos os ensinamentos, pelo acompanhamento e meios disponibilizados nos longos e produtivos dias dos ensaios de solos.

Ao amigo e Professor, Dr^o Guerner, pelas sugestões, pelos ensinamentos, pelo convívio, mas principalmente pelo exemplo como ser humano que sempre admirei.

À Karen Moreira pelos muitos momentos de companheirismo, de ajuda, de crescimento profissional e por sempre escutar as minhas frustrações/desmotivações.

To my colleagues and friends Olaide Aderoju, Ario Fahimi and Giampiero Sorrentino for the wonderful moments working together and for being an example of outstanding professionals.

A todos os profissionais da FCUP por todos os ensinamentos e a todos os meus colegas de CTA, pelo companheirismo e boa disposição durante os vários anos aqui passados.

Ao Paulo Ferreira pela disponibilidade excecional na disponibilização das condições e dos materiais nos laboratórios do DGAOT.

À D. Irene, à Dr^a Cândida Garcia e ao Dr^o Rui Rocha pela ajuda, pelas sugestões e pela disponibilidade sempre demonstrados.

A todos os seguranças da FCUP, em especial ao Hugo, ao Sr^o Rui, ao Sr^o José e ao Sr^o Manuel, pela disponibilidade em abrir os laboratórios das inúmeras vezes em que foi necessário e pelo companheirismo que esses momentos criaram.

Ao Srº Amério e ao Srº Viana pela disponibilidade em ajudar na manutenção e reparação de equipamentos laboratoriais brindando me sempre com a boa disposição que os caracteriza.

Ao Pedro Teixeira e ao Hugo Araújo pela amizade e pela partilha de casa durante os primeiros 6 meses desta etapa da minha vida.

Ao José Alberto e à Ana Sofia por toda a amizade e pelo encorajamento nos dias mais difíceis.

A todos os meus amigos por todo o amor, compreensão, pela força e por estarem sempre ao meu lado apesar dos maus momentos que passei no decorrer desta etapa.

Resumo

As diretrizes europeias focadas na economia circular, tem vindo a acelerar a procura por soluções alternativas à deposição em aterro durante os últimos anos com o objetivo de atingir a neutralidade climática até 2050. As comunidades científicas e empresariais identificaram as cinzas de biomassa, onde se incluem as cinzas de pó de cortiça, com potencial para um grande número de aplicações, contudo, as cinzas de cortiça continuam a ser depositadas em aterro.

O principal objetivo desta tese é a caracterização das cinzas de pó de cortiça de forma orientada na procura de soluções alternativas à deposição em aterro. Assim, foram amostradas cinzas de cortiça, na empresa RELVAS II, em 3 unidades de combustão de pó de cortiça para produção de energia (uma em Mozelos e duas em Cortiçadas de Lavre).

Na unidade de Mozelos (combustão em grelha) foram realizadas 4 amostragens semanais e 3 amostragens trimestrais com o objetivo de avaliar a variabilidade das cinzas com o tempo. Nas duas unidades de Cortiçadas de Lavre foi realizada uma amostragem com o objetivo de estudar as características das cinzas de cortiça destas unidades (combustão em grelha e combustão em leito fluidizado).

As amostras de cinzas de cortiça foram alvo de caracterização físico-química através da granulometria (separação granulométrica e laser), pH, condutividade elétrica, análise imediata, análise química elementar (ICP-MS), óxidos principais (fluorescência de raios X), mineralogia (difração de raios X), microscopia eletrónica de varrimento com microanálise por raios-X e elementos lixiviados.

As cinzas estudadas são classificadas como cálcicas ou siálicas com acidez média ou alta, e são compostas principalmente por fase amorfa, calcite e quartzo. Relativamente à sua deposição em aterro (ensaio de lixiviação), o seu elevado conteúdo em cloretos indica que as cinzas devem ser depositadas em aterros para resíduos não perigosos (unidade de Lavre) ou em aterros para resíduos perigosos (unidade de Mozelos).

As cinzas de fundo estudadas apresentarem maior potencial para recuperação de fração magnética, avaliada através de separação magnética com imanes de ferrite e de neodímio. As cinzas volantes apresentaram mais potencial para introdução em solos, sequestro de CO₂, estabilização de metais em cinzas de resíduos urbanos, produção de tijolos de alvenaria, descoloração de soluções aquosas com corantes industriais e

concentração de esferas de titânio e de biochar. Todas estas aplicações foram avaliadas durante este trabalho.

Nas cinzas recolhidas na unidade de Mozelos, foi observada a variação, com o tempo, de todos os parâmetros analisados, estas variações foram atribuídas à composição do pó de cortiça (humidade, composição química e outras), às condições de combustão (tempo de paragem, tempo de funcionamento, temperatura e outras) e às condições de armazenamento das cinzas.

A amostra com menor conteúdo em elementos potencialmente tóxicos foi aplicada em ensaios de fertilização de tomate e alface e de mitigação de stress de cobre em culturas de alface. Os resultados indicam que a incorporação de doses baixas de cinzas de cortiça na fertilização tanto de tomate como de alface apresenta resultados positivos.

A incorporação de cinzas de cortiça (2% (m/m)) em solos com cobre (100 mg/kg) apresentou respostas positivas em todos os parâmetros analisados, assim foi possível observar que as cinzas de cortiça contribuíram para a diminuição do stress oxidativo induzido pelo cobre na cultura da alface. Além disso, a incorporação de cinzas aumentou o pH do solo de 5,4 a 11,1, indicando o potencial das cinzas de cortiça no aumento do pH em solos ácidos.

Foi avaliada a capacidade de sequestro de CO₂ através das cinzas de cortiça (carbonatação acelerada) e de uma mistura de cinzas de cortiça com cinzas de resíduos urbanos (carbonatação acelerada e natural). Os ensaios de carbonatação acelerada, com introdução de 1g de CO₂, indicam que o sequestro de CO₂ foi superior nas cinzas de cortiça (95%) comparativamente à mistura de cinzas (92%).

A carbonatação natural das misturas de cinzas (com várias amostras de cinzas de cortiça) permitiu sequestrar mais CO₂ do que a carbonatação acelerada, situação que foi atribuída à maior disponibilidade de CO₂. A carbonatação natural permitiu diminuir (cerca de 1000 vezes) o conteúdo em metais (Pb e Zn) nas cinzas de resíduos urbanos, através da estabilização destes com cinzas de cortiça.

Foram introduzidas na formulação de provetes de tijolos de alvenaria, cinzas de cortiça (após lavagem sequencial com água) e foi observado que a incorporação de 10% aumentou a resistência pontual dos provetes e a incorporação de 20% apresentou valores de resistência pontual semelhantes aos provetes controlo.

Os ensaios preliminares de descoloração de águas contendo violeta de cristal indicam que as cinzas volantes de cortiça apresentam potencial para descolorar águas com

baixas concentrações ($[VC] = 30 \text{ ppm}$) nos primeiros 5 minutos de contacto com as soluções aquosas com eficiência superior a 90%.

Os procedimentos de concentração de esferas de titânio, aumentaram a concentração de Ti em 141 %, e a purificação com combinação de ácidos (HCl e HF) em 1049 %. O concentrado final com maior conteúdo em Ti (70 %) foi aplicado em ensaios de fotocatalise para a redução de NPh e observou-se uma conversão superior (46 %) ao catalisador comercial vulgarmente utilizado (P25). Apesar de apresentarem uma eficiência superior ao catalisador comercial, os concentrados de titânio não são fáceis de obter e requerem a aplicação de vários processos e reagentes.

Os procedimentos de concentração de biochar foram obtidos através de métodos simples (granulometria e gravimetria). Partindo de amostras ricas em biochar (CF= 15%) obtiveram-se concentrados com elevado teor em biochar (CF= 66%) Estes concentrados foram aplicados na fertilização de tomate com resultados positivos (aumento da biomassa do tomate). O concentrado de biochar (em combinação com uma formulação comercial de fungos micorrízicos arbusculares), foi aplicado na atenuação do stress (calor, sal e combinado) onde foram observadas respostas positivas em vários parâmetros analisados.

As observações relatadas neste trabalho, além de serem inovadoras, apresentam um incentivo à implementação da circularidade do principal resíduo industrial de um setor com elevados padrões de sustentabilidade em que Portugal é líder mundial. A implementação de algumas das soluções apresentadas pode ajudar a atingir as metas relativas à gestão de resíduos a nível nacional e europeu, uma vez que a cortiça é quase exclusivamente produzida na península ibérica (> 80%).

Palavras-chave: cinzas de cortiça, variação temporal, concentração de elementos, fertilização de solos, sequestro de CO_2 .

Abstract

European guidelines focused on the circular economy have increased the search for alternative solutions to landfilling over the past few years with the aim of achieving climate neutrality by 2050. Scientific and business communities have been identifying biomass ash, including cork powder ash, with high potential for many applications, however, cork ash continues to be landfilled.

The main objective of this thesis is the characterization of cork powder ash in a way oriented in the search for alternative solutions to landfilling. Thus, cork ash was sampled in 3 units of cork powder combustion for energy production in *RELVAS II* company (one in *Mozelos* and two in *Cortiçadas de Lavre*).

In the *Mozelos* unit (grate combustion) 4 weekly samplings and 3 quarterly samplings were carried out to evaluate the variability of the ashes over time. In the two *Cortiçadas de Lavre* units, a sampling was carried out with the objective of studying the characteristics of the cork ash of these units (grate combustion and fluidized bed combustion).

The cork ash samples were the target of physicochemical characterization through granulometry (particle size and laser separation), pH, electrical conductivity, proximate analysis, elemental chemical analysis (ICP-MS), major oxides (X-ray fluorescence), mineralogy (X-ray diffraction), scanning electron microscopy with X-ray microanalysis and leached elements.

The ashes studied are classified as calcium or silicic with medium or high acidity, and are composed mainly of amorphous phase, calcite, and quartz. For its landfilling (leaching tests), its high content in chlorides indicates that ash should be deposited in landfills for non-hazardous waste (*Cortiçadas de Lavre* unit) or landfills for hazardous waste (*Mozelos* unit).

The studied bottom ashes presented higher potential for magnetic fraction recovery, endorsed by magnetic separation with ferrite and neodymium magnets. The fly ash showed more potential for soil introduction, CO₂ sequestration, stabilization of metals in urban waste ash, production of masonry bricks, discoloration of aqueous solutions with industrial dyes and concentration of titanium and biochar spheres. All these applications were evaluated during this work.

In the ashes collected in the Mozelos unit, the variation of all parameters analysed was observed over time, these variations were attributed to the composition of cork powder (moisture, chemical composition, and others), combustion conditions (downtime, operating time, temperature, and others) and ash storage conditions.

The sample with the lowest content in potentially toxic elements was applied in tomato and lettuce fertilization and copper stress mitigation tests in lettuce crops. The results indicate that the incorporation of low doses of cork ash in the fertilization of both tomato and lettuce has positive results.

The incorporation of cork ash (2%) in soils with copper (100 mg/kg) showed positive responses in all parameters analysed, so it was possible to observe that cork ash contributed to the reduction of oxidative stress induced by copper in lettuce culture. In addition, the incorporation of ash increased soil pH from 5.4 to 11.1, indicating the potential of cork ash in the pH increase in acid soils.

The CO₂ sequestration capacity was evaluated through cork ash (accelerated carbonation) and a mixture of cork ash and urban waste ash (accelerated and natural carbonation). Accelerated carbonation tests, with the introduction of 1g of CO₂, indicate that CO₂ sequestration was higher in cork ash (95%) compared to ash mixture (92%).

The natural carbonation of ash mixtures (with several samples of cork ash) allowed to kidnap more CO₂ than accelerated carbonation, a situation that was attributed to the greater availability of CO₂. Natural carbonation allowed to decrease (about 1000 times) the content in metals (Pb and Zn) in the ash of urban waste, through the stabilization of these with cork ash.

They were introduced in the formulation of specimens of masonry bricks, cork ash (after sequential washing with water) and it was observed that the incorporation of 10% increased the punctual strength of the specimens and the incorporation of 20% presented point resistance values like the control specimens.

Preliminary water discoloration tests containing crystal violet indicate that cork fly ash has the potential to discolour low concentrations ([VC] = 30 ppm) in the first 5 minutes of contact with aqueous solutions with efficiency greater than 90%.

The concentration procedures of titanium spheres increased the Ti concentration by 141 %, and the purification with combination of acids (HCl and HF) by 1049 %. The final concentrate with higher Ti content (70 %) was applied in photocatalysis tests for the reduction of NPh and a higher conversion (46 %) to the commonly used commercial

catalyst (P25) was observed. Although they have a higher efficiency than the commercial catalyst, titanium concentrates are not easy to obtain and require the application of various processes and reagents.

The biochar concentration procedures were obtained by simple methods (granulometry and gravimetry). From samples rich in biochar (FC = 15%) concentrates with high biochar content (FC= 66%) were obtained. These concentrates were applied in the fertilization of tomato with positive results (increase of tomato biomass). The biochar concentrate (in combination with a commercial formulation of arbuscular mycorrhizal fungi) was applied to stress attenuation (heat, salt and combined) where positive responses were observed in several parameters analysed.

The observations reported in this work, besides being innovative, present an incentive to implement the circularity of the main industrial waste of a sector with high sustainability standards in which Portugal is a world leader. The implementation of some of the solutions presented can help to achieve the targets for waste management at national and European level, since cork is almost exclusively produced in the Iberian Peninsula (> 80%).

Keywords: cork ash, temporal variation, concentration of elements, soil fertilization, CO₂ sequestration.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice.....	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	vi
1 Introdução.....	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos	1
1.2.1 Objetivos gerais	1
1.2.2 Objetivos específicos	1
1.3 Carater inovador da tese	2
1.4 Organização e descrição das etapas do trabalho para atingir os objetivos delineados.....	2
2 Estado da arte	4
2.1 Setor da cortiça – Montado e empresas	4
2.2 A cortiça como fonte de biomassa para combustão: o pó de cortiça	5
2.3 Tecnologias de combustão de biomassa e sistemas de captura de cinzas	7
2.4 Cinzas de biomassa	9
2.4.1 Cinzas de Cortiça.....	11
2.4.2 Legislação aplicável às cinzas de biomassa	12
2.5 Valorização de cinzas de biomassa.....	15
2.5.1 Fertilização e correção de solos.....	15
2.5.2 Sequestro de CO ₂	17
2.6 Quantificação de estudos sobre cinzas (carvão e biomassa) durante uma década (2011-2021).....	19
3 Metodologia: amostragem, preparação de amostras, concentração e caraterização	23

3.1 Amostragem	23
3.1.1 Local de amostragem: Empresa RELVAS II	23
3.1.2 Amostras	25
3.1.3 Redução da dimensão da amostra: quartilhamento manual pelo método do cone e redução de amostra em divisor rotativo.....	27
3.2 Caraterização das amostras.....	27
3.2.1 Distribuição granulométrica.....	27
3.2.2 Determinação de pH e condutividade elétrica	29
3.2.3 Análise geoquímica	29
4 Resultados.....	40
4.1 Caraterização das amostras recolhidas na primeira (1ª) campanha de amostragem (Mozelos e Cortiçadas de Lavre).....	40
4.1.1 Distribuição granulométrica das cinzas de pó de cortiça.....	40
4.1.2 Cor e morfologia das partículas	44
4.1.3 Determinação de pH e condutividade elétrica das cinzas de pó de cortiça .	49
4.1.4 Análise imediata das amostras recolhidas na 1ª campanha de amostragem	50
4.1.5 Determinação dos óxidos principais (FRX) e do LOI nas amostras recolhidas na 1ª campanha de amostragem	52
4.1.6 Análise química elementar das amostras recolhidas na 1ª campanha de amostragem.....	58
4.1.7 Identificação mineralógica e quantificação de fases.....	66
4.1.8 Ensaio de lixiviação.....	69
4.1.9 Separação gravimétrica: determinação da fração leve, densa e elementos solúveis	74
4.1.10 Separação magnética	77
4.2 Estudo da variação temporal da composição das cinzas da unidade de Mozelos	79
4.2.1 Distribuição granulométrica.....	80
4.2.2 Análise imediata.....	82

4.2.3 Determinação dos óxidos principais (FRX) e do LOI	84
4.2.4 Análise química elementar (ICP-MS)	88
4.2.5 Separação gravimétrica: determinação da fração leve, densa e elementos solúveis	91
4.2.6 Correlações entre os parâmetros analisados	92
5 Soluções de valorização testadas para as cinzas de cortiça.....	94
5.1 Fertilização de tomate e alface (em vaso) com cinzas de pó de cortiça	94
5.1.1 Introdução: avaliação da amostra de cinzas de pó de cortiça com mais potencial para fertilização	94
5.1.2 Metodologia	95
5.1.3 Resultados.....	98
5.2 Fertilização (em vaso) da alface com cinzas de pó de cortiça em solos com concentrações elevadas de cobre	102
5.2.1 Introdução.....	102
5.2.2 Metodologia	104
5.2.3 Resultados.....	105
5.3 Concentração de biochar nas amostras de cinzas com maior conteúdo de materiais ricos em carbono	108
5.3.1 Descrição dos procedimentos de concentração de biochar	108
5.3.2 Eficiência dos procedimentos de concentração de biochar	110
5.3.3 Caracterização dos concentrados de biochar	110
5.3.4 Aplicação de biochar em solos.....	112
5.4 Concentração e purificação de esferas de titânio para ensaios de catálise	114
5.4.1 Introdução.....	114
5.4.2 Metodologia	116
5.4.3 Resultados.....	117
5.5 Sequestro de CO ₂ e estabilização de metais (Pb e Zn) através de cinzas de pó de cortiça	123
5.5.1 Hipóteses testadas	123
5.5.2 Metodologia	123

5.5.3 Resultados.....	127
5.5.4 Conclusões.....	134
5.6 Descoloração de águas com cinzas de cortiça: adsorção de dois corantes.....	134
5.6.1 Hipóteses testadas	134
5.6.2 Identificação dos materiais.....	134
5.6.3 Ensaio preliminares de adsorção de corantes em amostras de cinzas de pó de cortiça avaliados por observação macroscópica	135
5.6.4 Descoloração de soluções aquosas com violeta de cristal através de cinzas de pó de cortiça (amostra S1).....	136
5.6.5 Resultados.....	137
5.6.6 Conclusões	140
5.7 Lavagem de cinzas de cortiça com água desionizada para avaliar a incorporação de cinzas em tijolos de alvenaria.....	140
5.7.1 Determinação da velocidade de agitação de lavagem mais eficiente.....	140
5.7.2 Determinação do tempo de lavagem mais eficiente	141
5.7.3 Determinação do rácio (sólido-líquido) de lavagem mais eficiente	142
5.7.4 Lavagem sequencial	143
5.7.5 Resultados FRXP das antes e após lavagem	144
5.7.6 Avaliação da resistência pontual de tijolos de alvenaria produzidos com argila e cinzas de pó de cortiça lavadas (cooperação interna).....	145
6 Conclusão.....	147
7 Trabalho futuro	152
Referências	153
Anexos	188
Anexo I - Atlas de observações do pó de cortiça e das suas cinzas através de SEM/EDS.....	188
Anexo II - Resultados de granulometria a laser das amostras de cinzas de cortiça da 1ª campanha de amostragem nas unidades de Mozelos e de Cortiçadas de Lavre.	226

Anexo III - Resultados da separação granulométrica a seco das amostras recolhidas na unidade de Mozelos e na unidade de Cortiçadas de Lavre, em % com a média e o desvio padrão (DP).	227
Anexo IV - Resultados da análise imediata das amostras recolhidas na unidade de Mozelos e na unidade de Cortiçadas de Lavre, em % com a média e o desvio padrão (DP).	228
Anexo V - Resultados FRX portátil das amostras antes e após a lixiviação, resultados expressos em % (m/m).	229
Anexo VI - Resultados da lavagem com água desionizada precedida de flutuação simples: determinação da massa da fração leve, densa e solúvel, em % (m/m). ..	229
Anexo VII - Composição elementar através de FRXP da amostra LV1 e das frações resultantes após separação magnética através de mesas de separação, expressos em % (m/m).....	229

Lista de Tabelas

Tabela 1 Cronograma das campanhas de amostragem realizadas na unidade de Mozelos e de Cortiçadas de Lavre com identificação da data, do local e do local de amostragem e quantificação (Kg) das amostras recolhidas.....	26
Tabela 2 Resultados da quantidade de material retido no peneiro de 2 mm e D10, D50 e D90 das partículas de granulometria < 2 mm das amostras de cinzas de pó de cortiça recolhidas na primeira campanha amostragem através de granulometria laser, em % (v/v).	41
Tabela 3 Resultados de pH e condutividade elétrica nas CPC recolhidas na 1ª campanha de amostragem na unidade de Mozelos e de Cortiçadas de Lavre de acordo com a norma EN 15933-2012.....	50
Tabela 4 Óxidos principais e LOI das amostras de pó de cortiça e de cinzas de pó de cortiça recolhidas na Empresa Relvas II e das amostras de cinzas de cortiça (^a [75]) e de cinzas de biomassa (^b [57, 223, 226, 228–233]), estudadas por outros autores, expressos em % (m/m) ..	55
Tabela 5 Possíveis usos para as cinzas de biomassa, de acordo com a sua classificação em grupo inorgânico (adaptado de [72]).	58
Tabela 6 Resultados ICP-MS das amostras de pó de cortiça e de CPC recolhidas nas unidades de Mozelos e Cortiçadas de lavre (ppm, exceto indicação); valores da literatura, Cinzas Volantes de Biomassa (CVB ^a - [41, 57, 81, 96, 161, 208, 223, 229, 230, 232, 245–254]); Cinzas de Fundo de Biomassa (CFB ^b - [96, 161, 208, 245–254]); Crosta continental superior (CCS ^c - [255]); Clarke para cinzas de plantas (CCP ^d - [256]).....	60
Tabela 7 Resultados da identificação e quantificação de fases minerais e da fase amorfa nas amostras de cinzas de pó de cortiça, expressos em %; Quantidade e origem de fases minerais em cinzas de biomassa (^a [68]); E, essencial (>10 %); M, maior (1–10 %); Me, menor (0,1–1 %); A, acessório (<0,1 %); P, primária; S, secundária; T, terciária; + predominante; * subordinado.	68
Tabela 8 Resultados, expressos em mg/kg (salvo indicação), dos ensaios de lixiviação das amostras de cinzas de cortiça recolhidas na 1ª campanha de amostragem, dos valores limite para deposição em aterros de acordo com o DL n.º 102-D/2020 [179] e dos valores registados na literatura para cinzas de biomassa, maioritariamente de madeira; ^a [54, 81, 96, 114, 245, 247, 282–284].....	71
Tabela 9 Resultados da separação magnética manual das amostras globais recolhidas na 1ª campanha de amostragem e as respetivas frações magnéticas e não magnéticas, expressos em % (m/m).	78
Tabela 10 Resultados da variação da % em massa das frações granulométricas (separação granulométrica via seca) das amostras de cinzas de cortiça recolhidas na unidade de Mozelos	

durante as 6 campanhas de amostragem e coeficientes de variação de cada fração durante as 6 campanhas de amostragem, em %; CV – coeficiente de variação.	82
Tabela 11 Parâmetros determinados (humidade, voláteis, cinzas, carbono fixo) através da análise imediata nas 6 campanhas de amostragem e coeficientes de variação em cada local de amostragem durante as 6 campanhas de amostragem, em %, CV- coeficiente de variação....	83
Tabela 12 Óxidos principais nas cinzas de cortiça recolhidas nos locais de amostragem da unidade de Mozelos em datas diferentes, em % e coeficientes de variação dos óxidos principais em diferentes datas de recolha no mesmo local de amostragem em %, CV – coeficiente de variação.	85
Tabela 13 Concentração de elementos nas amostras de cinzas de cortiça recolhidas na unidade de Mozelos durante as quatro campanhas de amostragem, em ppm (salvo indicação) e os respetivos coeficientes de variação para o mesmo local de amostragem durante as quatro campanhas de amostragem.....	89
Tabela 14 Coeficientes de variação médios da fração leve, densa e solúvel nas amostras de cinzas recolhidas na unidade de Mozelos durante as seis campanhas de amostragem, em %, CV – coeficiente de variação.....	91
Tabela 15 Correlação de Pearson dos diferentes parâmetros analisados nas amostras de cinzas volantes durante 6 campanhas de amostragem na unidade de Mozelos; CF – Carbono Fixo..	92
Tabela 16 Correlação de Pearson dos diferentes parâmetros analisados nas amostras de cinzas volantes durante 6 campanhas de amostragem na unidade de Mozelos; Sal - elementos solúveis.	93
Tabela 17 Teores de elementos tóxicos em cinzas de pó de cortiça e valores limite admissíveis na legislação (^a [143]) expressos em ppm.	95
Tabela 18 Resultados médios (4 réplicas) do comprimento da raiz (cm), da massa raiz (g), da massa da parte aérea (g) e das proteínas solúveis (mg/gpf) para cada situação nos ensaios com alface e tomate; P.A. – parte aérea.	99
Tabela 19 Descrição dos ensaios em vaso com alface e das quantidades de solo (g), de água (ml) de solução CuSO ₄ (ml) e da concentração de CuSO ₄ e Cu (mg/kg) por cada ensaio. ...	104
Tabela 20 Resultados dos parâmetros analisados para cada situação nos ensaios em vaso com alface e com introdução de Cu no solo.	106
Tabela 21 Elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) na amostra LV4, no biochar 5 e valores limite da legislação vigente, expressos em ppm, ^a [143].....	112
Tabela 22 Resultados FRXP das amostras de cinzas de cortiça antes e depois dos procedimentos de concentração e das lavagens com ácidos, expresso em %.	117
Tabela 23 Características dos ensaios de carbonatação natural e carbonatação acelerada. .	126

Tabela 24 Resultados de DRX das cinzas (pó de cortiça e RU) e das misturas de cinzas, antes e após os ensaios de carbonatação, expressos em %.....	132
Tabela 25 Resultados de pH e da concentração de Pb e Zn, determinada através de FRXT, nos eluatos das amostras globais de cinzas volantes de resíduos urbanos e das amostras de misturas de cinzas após ensaios de carbonatação, em mg/L; *realizados de acordo com métodos descritos em 3.2.3.7- Ensaio de lixiviação.....	133
Tabela 26 Amostras de cinzas de cortiça e compostos utilizados nos ensaios preliminares de adsorção.....	135
Tabela 27 Determinação da absorvância (nm), concentração de VC (ppm), quantidade de adsorção de VC pelas cinzas (mg VC/g cinzas) e eficiência da adsorção (%) nos ensaios 1, 2 e 3.....	138
Tabela 28 Resultados de diferença de massa, condutividade elétrica e quantidade de elementos solúveis das amostras de cinzas (M1 CD) antes e depois da lavagem sequencial, unidades indicadas na tabela.	144

Lista de Figuras

Figura 1 Documentos publicados entre 2011 e 2021 para os termos “Coal ash” e “Biomass ash”	20
Figura 2 Documentos publicados entre 2011 e 2021 para os termos “Biomass ash”, “Biomass fly ash” e “Biomass bottom ash”	21
Figura 3 Processo de amadurecimento da cortiça e de produção das placas: A) Local de amadurecimento da cortiça ao ar; B) Identificação do lote de cortiça para controlo do tempo de amadurecimento e controlo de qualidade; C) Tanque de cozedura das placas de cortiça; D) Placas de cortiça de elevada qualidade para a produção dos discos de cortiça.	23
Figura 4 Seleção de matéria-prima: A) Sistemas análise de imagem de última geração para seleção de discos de cortiça de elevada qualidade; B) Placas de cortiça rejeitadas no processo produtivo; C) Pó de cortiça rejeitado durante o processo produtivo.	24
Figura 5 Descrição dos sistemas de combustão com identificação do tipo de combustão dos locais de recolha de amostras de cinzas de combustão de pó de cortiça na empresa Relvas II. CV – cinzas volantes; CF – cinzas de fundo.....	26
Figura 6 Métodos e equipamentos utilizados para redução da amostra: A) quartilhamento através do método do cone; B) divisor de amostra rotativo PT 100; C) identificação e armazenamento de subamostras.	27
Figura 7 Equipamentos utilizados para a determinação da distribuição granulométrica: A) separação granulométrica via seca; B) separação granulométrica via húmida; C) granulómetro a laser.....	28
Figura 8 Equipamentos para medição de pH e condutividade elétrica: A) Medidor de pH; B) Medidor de condutividade elétrica.	29
Figura 9 Equipamentos utilizados para a análise imediata: A) balança Sartorius Analytic, Göttingen, Germany; B) almofariz de ágata; C) forno com fluxo de Azoto.....	30
Figura 10 Equipamentos utilizados para a análise imediata: A) cadinhos, B) forno, C) cadinhos com tampa.	30
Figura 11 Preparação de blocos polidos: A) Exemplo do processo utilizado nos blocos polidos; B) Equipamento de polimento; C) Lixas utilizadas no polimento.	32
Figura 12 Equipamentos utilizados nos ensaios de lixiviação: A) Tambor rotativo do tipo topo-base utilizado; B) Método de filtração utilizado e exemplo de um filtro após filtração de uma amostra lixiviada.....	34
Figura 13 Procedimento de determinação de cloretos: A) Ensaio de titulação; B) Solução antes da titulação; C) Solução após a titulação.	35

Figura 14 Equipamentos utilizados para a determinação de sulfatos: A) Placa de aquecimento e termómetro para controlo de temperatura; B) Papel de filtro sem cinzas; C) Mufla e cadinhos utilizados para calcinação	36
Figura 15 Procedimento, equipamentos e soluções utilizados para a determinação do crómio VI.	37
Figura 16 Procedimento de extração de formação de precipitado sólido: A) Fração leve lavada e tabuleiro com recolha da água para colocar em estufa; B) Elementos solúveis extraídos das cinzas após evaporação da água.	38
Figura 17 Processo de separação magnética manual aplicados às CPC.	38
Figura 18 Esquema da separação magnética realizada com mesas de separação contendo imanes de ferrite e neodímio.	39
Figura 19 Distribuição granulométrica, através de separação granulométrica a seco, das CPC recolhidas na 1ª campanha de amostragem expressos em %.	42
Figura 20 Resultados da separação granulométrica via húmida das amostras de cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas na 1ª campanha de amostragem na unidade de Mozelos, expressos em %.	43
Figura 21 Exemplos de medições de partículas em SEM/EDS nas amostras globais de: A) CPC recolhidas no ciclone (×500); B) CPC recolhidas no precipitador eletrostático (×100).	44
Figura 22 Fotografias das cinzas de pó de cortiça utilizadas para a classificação macroscópica da cor das amostras.	45
Figura 23 Imagens SEM E MOR de partículas de pó de cortiça (SEM – A e A1, MOR – B, C e C1): A) vista geral da amostra de pó de cortiça da unidade de Mozelos como recebida (×100) com medição de algumas partículas de maiores dimensões e identificação de fragmentos de cortiça (FgC) e silicatos (Si); A1) ampliação do retângulo tracejado em “A” (×1000); B) vista geral de uma partícula de cortiça sem a presença de idioblastos (×50); C) vista geral de uma partícula de cortiça com a presença de idioblastos (×10); C1) ampliação do retângulo tracejado em “C1” (×20);	46
Figura 24 Resultados de microscopia (SEM/EDS – A, B e C; MOR – D) das classes de partículas das amostras globais de cinzas de pó de cortiça da unidade de Mozelos: A) Amostra M1 CD (×500); B) Amostra M1 CE (×2000); C) Amostra M1 P (×75); D) Exemplo de uma partícula de biochar.	47
Figura 25 Resultados de microscopia (SEMEDS – A, B e C; MOR – D) das classes de partículas das amostras globais de cinzas de pó de cortiça da unidade de Cortiçadas de Lavre (sistema de combustão em grelha fixa): A) Amostra LB1 (×200); B) Ampliação da zona a tracejado da imagem “A” (×1000); C) Amostra LB2 (×1000); D) Amostra LB2 (MOR).	48

Figura 26 Resultados de microscopia (SEMEDS – A, C e D; MOR – B) das classes de partículas das amostras globais de cinzas de pó de cortiça da unidade de Cortiçadas de Lavre (sistema de combustão em leito fluidizado): A) Amostra LV1 ($\times 75$); A1) Ampliação da zona a tracejado da imagem “A”; B) Amostra LV4 ($\times 200$); C) Ampliação da zona a tracejado da imagem “B” ($\times 1000$).	49
Figura 27 Projeção dos resultados das análises imediatas do pó de cortiça e das cinzas de cortiça; área da biomassa ^a - [72].....	51
Figura 28 Classificação das cinzas de pó de cortiça com base nos grupos químicos inorgânicos acordo com a classificação proposta [34, 72].	56
Figura 29 Enriquecimentos das amostras de cinzas de pó de cortiça relativamente à CCS, nos seguintes elementos: A) materiais críticos; B) outros elementos.	65
Figura 30 Enriquecimentos das amostras de cinzas de pó de cortiça relativamente ao CCP, nos seguintes elementos: A) materiais críticos; B) outros elementos.	66
Figura 31 Resultados FRX portátil das amostras antes e após a lixiviação, resultados expressos em % (m/m).	73
Figura 32 Resultados da lavagem com água desionizada precedida de flutuação simples: determinação da massa da fração leve, densa e solúvel, em % (m/m).	74
Figura 33 Imagens SEM/EDS: A) fração leve da amostra M1CE ($\times 500$); B) fração solúvel da amostra M1CE ($\times 75$); C) espectros EDS Z1, Z2, Z4 e Z5; D) fração insolúvel da amostra M1CE ($\times 1000$) com identificação dos exemplos mais representativos.	76
Figura 34 Correlação entre a quantidade de elementos solúveis e a condutividade elétrica para as amostras recolhidas na 1 ^a campanha de amostragem nas duas unidades.....	77
Figura 35 Resultados de FRXP da amostra LV1 e das respetivas frações obtidas após a separação magnética, expressos em % (m/m).	79
Figura 36 Distribuição granulométrica cumulativa das CPC através de separação granulométrica a seco: A) Amostras semanais recolhidas no ciclone da direita; B) Amostras semanais recolhidas no ciclone da esquerda; C) Amostras semanais recolhidas no permutador; D) Média das 6 amostras semanais recolhidas nos diferentes locais de amostragem.....	81
Figura 37 Classificação das cinzas de pó de cortiça da unidade de Mozelos recolhidas em datas diferentes com base nos grupos químicos inorgânicos [34, 72].	88
Figura 38 Resultados da quantificação de elementos terras raras nas amostras de cinzas volantes de cortiça da unidade de Mozelos; Σ ETR – somatório dos elementos terras raras, expressos em ppm.	90

Figura 39 Resultados SEM/EDS das frações das cinzas volantes de Mozelos (amostra M1 P): A) Fração >150 μm ($\times 130$); B) Fração 75-150 μm ($\times 250$); C) Fração 45-75 μm ($\times 1000$); D) Fração <25 μm ($\times 1000$).	93
Figura 40 -Ensaio de fertilização de alfaces com cinzas de pó de cortiça: A) Preparação do substrato de cultivo; B) Exemplo da colocação das réplicas no mesmo tabuleiro no primeiro dia de ensaio.	95
Figura 41 Alface após 25 dias na estufa com diferentes concentrações de cinza: A) Tabuleiros contendo todas as réplicas; B) Vista de cima; C) Vista frontal.	96
Figura 42 Ensaio de germinação de tomate: A) Meio de cultura M&S utilizado; B) Equipamento de agitação de tubos Falcon com sementes para lavagem; C) Caixa de Petri com sementes de tomate para germinação; D e E) Sementes de tomate após germinação de 7 dias, em caixas de Petri (D) e em vasos (E).	97
Figura 43 Medição de parâmetros na alface após 25 dias em estufa: A) medição do comprimento da raiz; B) pesagem da raiz e da folha da alface.	98
Figura 44 Parâmetros determinados nos ensaios com alface: A) comprimento da raiz (cm); B) massa da raiz (g); C) massa da parte aérea (g); D) proteínas solúveis (mg/gpf); E) clorofila a (mg/gpf); F) clorofila b (mg/gpf); G) clorofila total (mg/gpf); H) carotenoides (mg/gpf).	99
Figura 45 Parâmetros determinados nos ensaios com tomate: A) comprimento da raiz (cm); B) massa da raiz (g); C) massa da parte aérea (g); D) proteínas solúveis (mg/gpf); E) clorofila a (mg/gpf); F) clorofila b (mg/gpf); G) clorofila total (mg/gpf); H) carotenoides (mg/gpf).	101
Figura 46 Alface após 25 dias na estufa: A) solo controlo; B) solo com 2% de cinzas; C) solo com Cu; D) solo com Cu e 2% de cinzas.	104
Figura 47 Parâmetros determinados nos ensaios da alface com introdução de Cu: A) massa da raiz (g); B) massa da parte aérea (g); C) quantificação do peróxido de hidrogénio na raiz da alface ($\mu\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ gpf}^{-1}$); D) quantificação do peróxido de hidrogénio na parte aérea da alface ($\mu\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ gpf}^{-1}$); E) quantificação da peroxidação lipídica na raiz da alface (nmol MDA gpf^{-1}); F) quantificação da peroxidação lipídica na parte aérea da alface (nmol MDA gpf^{-1});	107
Figura 48 Procedimentos utilizados na concentração de char. Procedimento 1 aplicado na amostra M1P da unidade de Mozelos. Procedimento 2 aplicado nas amostras M1P e LV4; CF – Carbono fixo.	109
Figura 49 Procedimento de concentração de biochar aplicado na amostra LV4; CF – Carbono fixo.	109
Figura 50 Resultados SEM/EDS dos concentrados de Biochar obtidos através dos procedimentos descritos: A) Vista geral do biochar 3 ($\times 150$); B) Ampliação do retângulo tracejado em “A” ($\times 1250$); C) Partícula do biochar 3 ($\times 200$) com medição e identificação do espectro EDS Z4; D) Espectro EDS Z4 de partícula do biochar 3 constituída essencialmente por carbono,	

oxigénio e cálcio; E) Vista geral do biochar 5 ($\times 190$) e identificação de espectro EDS Z1; F) Espectro EDS Z1 de partícula do biochar 3 constituída essencialmente por carbono, oxigénio e cálcio.	111
Figura 51 Resultados de SEM/EDS nos bloco polidos das amostras Q1 e Q2: A) Conjunto de imagens com esferas de titânio e espectro EDS Z1 de esfera de titânio da amostra Q1; B) Conjunto de imagens com esferas de titânio e espectro EDS Z2 de esfera de titânio da amostra Q2.	118
Figura 52 Resultados SEM/EDS dos concentrados de esferas de titânio (amostra Q2) após lavagem com ácidos: A) Vista geral do concentrado de esferas de titânio após lavagem com HCL ($\times 1000$); A1) Ampliação da zona identificada com tracejado a branco na imagem “A” ($\times 5000$) e espectro EDS Z1; B) Vista geral do concentrado de esferas de titânio após lavagem com HF ($\times 1000$); B1) Ampliação da zona identificada com tracejado a branco na imagem “B” ($\times 11\ 500$) e espectro EDS Z2; C) Vista geral do concentrado de esferas de titânio após lavagem sequencial (HCl e HF)($\times 1000$); C1) Ampliação da zona identificada com tracejado a branco na imagem “C” ($\times 3500$) e espectro EDS Z3;	121
Figura 53 Proporção da mistura de cinzas antes dos ensaios de carbonatação.	124
Figura 54 Equipamento experimental utilizado nos ensaios de CA com identificação dos componentes que fazem parte do equipamento experimental.	125
Figura 55 Resultados da oscilação da pressão (bar) durante os ensaios da carbonatação acelerada: A) mistura de cinzas (amostra MIX M1 CD CA); B) cinzas de pó de cortiça (amostra M1 CD CA).	128
Figura 56 Quantidade de CO ₂ sequestrado (g) nos ensaio de CN através do refinamento Rietveld e nos ensaios de CA, através de 3 métodos distintos: i) pressão; ii) variação em massa; iii) refinamento Rietveld.	129
Figura 57 Soluções e equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção preliminares: A) Placa de agitação com soluções em agitação; B) Soluções antes e após os ensaios de adsorção com violeta de cristal; C) Centrifugadora; D) Padrões de violeta de cristal usados para a curva de calibração.	136
Figura 58 Curva de calibração dos padrões de violeta de cristal.	136
Figura 59 Concentração de violeta de cristal (ppm) nas alíquotas recolhidas durante o ensaio 1, 2 e 3.....	138
Figura 60 Resultados dos ensaios de adsorção: A) Quantidade de adsorção de VC nas cinzas (mg VC/g cinzas) nos ensaios de adsorção com 25, 50 e 150 mg de cinzas de cortiça (amostra S1); B) Eficiência da adsorção de VC (30 ppm) nas cinzas nos ensaios com 25, 50 e 150 mg de amostra (S1).....	139
Figura 62 Elementos solúveis extraídos a diferentes velocidades de agitação (rpm), durante 60 minutos com rácio S/L = 1/20.....	141

Figura 63 Elementos solúveis extraídos com diferentes tempos de ensaio, a 900 rpm com rácios S/L = 1/10 e 1/20.	141
Figura 64 Resultados da lavagem de cinzas de pó de cortiça a 900 rpm durante 60 minutos com diferentes rácios sólido-líquido.	142
Figura 65 Características visuais das amostras de cinzas de pó de cortiça após lavagem simples com rácios 1/5 e 1/10.	143
Figura 66 Resultados da extração de elementos solúveis através da lavagem sequencial, em % (m/m).	143
Figura 67 Percentagem de Ca (m/m) nas amostras de cinzas de cortiça antes e depois da lavagem simples.	144
Figura 68 Resultados FRXP das amostras antes e após as lavagens em % (m/m) para os elementos: A) Si, Cl, K e Fe; B) S, Al, Ti, Mn, P e Sr.	145

1 Introdução

1.1 Motivação

Portugal é o país com maior conhecimento, número de patentes, colheita e produção no setor da cortiça, setor que prima pela sua sustentabilidade e pelos serviços no ecossistema. No sentido de tornar este setor ainda mais sustentável, a minha motivação para estudar as cinzas de pó de cortiça advém da premissa de as cinzas de cortiça serem único resíduo industrial do sector de produção de rolhas de cortiça para o qual não existem praticamente estudos nem soluções de valorização, apenas envio para aterro. Durante toda a minha vida, o desperdício de qualquer material sempre me despertou curiosidade, interesse e vontade em descobrir soluções para a sua utilização. Nesse sentido, senti necessidade em conhecer pormenorizadamente as características das cinzas, as quantidades produzidas e o seu destino final de forma a ser capaz de testar diferentes soluções para a sua valorização de acordo com os altos padrões de sustentabilidade deste setor produtivo.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos gerais

Caraterizar o resíduo resultante da combustão de pó de cortiça, estudar a sua variabilidade temporal e avaliar a sua aplicação como subproduto em diversas aplicações.

1.2.2 Objetivos específicos

- 1º Avaliar a variabilidade do resíduo de pó de cortiça produzido em diferentes unidades de combustão e, ainda, consoante o local de amostragem e a data de recolha;
- 2º Caracterizar e identificar as frações mais ricas em Ti, C, K e Ca e os materiais hospedeiros;
- 3º Avaliar a eficiência de processos de separação e concentração por granulometria e solubilidade;
- 4º Avaliar a possibilidade de obter concentrados de esferas de Ti para ensaios de fotocatalise;
- 5º Avaliar a viabilidade de obter dos concentrados de C (biochar) para aplicar em diversas aplicações;

6º Avaliar a incorporação de cinzas de pó de cortiça (CPC) na fertilização e correção de solos;

7º Avaliar a capacidade das CPC na estabilização de metais pesados nas cinzas de resíduos sólidos municipais;

8º Avaliar a capacidade de adsorção de CO₂ das CPC através de carbonatação natural e acelerada.

9º Avaliar o potencial das CPC na descoloração de soluções aquosas com corantes vulgarmente utilizados pela indústria têxtil.

1.3 Carater inovador da tese

A novidade desta tese assenta em vários pilares, assim foi realizada pela primeira vez para as CPC, a comparação das características físico químicas em diferentes locais de recolha e em diferentes períodos e a avaliação de diversas soluções de valorização baseadas nas características das cinzas.

1.4 Organização e descrição das etapas do trabalho para atingir os objetivos delineados

A organização do trabalho prático e da análise dos seus resultados foi sempre precedida de revisão bibliográfica (tópico 2). Após a revisão da literatura o trabalho foi organizado da seguinte forma:

Etapas 1 – Preparação e análise das amostras (Capítulo 3)

- Recolher e preparar as amostras de CPC para as diferentes técnicas de análise (3.1);
- Aplicar as técnicas de análise nas amostras de CPC (3.2);

Etapas 2 – Caraterização das amostras (Capítulo 4)

- Identificar e caraterizar os morfotipos mais abundantes das CPC;
- Estabelecer relações entre as características físico químicas das CPC com a tecnologia de combustão e o local e o período de recolha das cinzas;
- Identificar e caraterizar as frações ricas em carbono, esferas de titânio e elementos químicos necessários ao solo;
- Identificar e caraterizar a fração magnética, não magnética, leve e densa e os elementos solúveis das amostras CPC;
- Identificar as amostras mais promissoras para as soluções de valorização estudadas;

Etapas 3 – Aplicação das amostras (Capítulo 5)

- Aplicar as CPC como fertilizante de solos e avaliar a sua eficácia;
- Concentrar e purificar os materiais ricos em carbono (biochar) para:
 - descolorar soluções aquosas com corantes vulgarmente presentes nos efluentes de indústrias têxteis;
 - fertilização de tomate
 - mitigar as condições de stress (sal e calor) nas plantas.
- Concentrar e purificar esferas de titânio para ensaios de fotocatalise;
- Estabilizar metais (Pb e Zn) em cinzas de resíduos urbanos;
- Sequestrar CO₂ através de processos de carbonatação;
- Descolorar soluções aquosas com corantes industriais;
- Determinar as melhores condições da lavagem de cinzas de cortiça com água para avaliar a sua incorporação em tijolos de alvenaria;
- Avaliar os resultados de todas as aplicações.

2 Estado da arte

2.1 Setor da cortiça – Montado e empresas

A cortiça é um recurso renovável, após a extração da casca a árvore é regenerada (9-12 anos) [1–3], durante 170-200 anos [4], uma vantagem ecológica exclusiva ao sobreiro [5–7] visto que após a extração da cortiça o sobreiro continua a sequestrar CO₂.

A maior parte da cortiça comercial é obtida a partir do sobreiro (*Quercus suber*) [8], que cresce principalmente na região do Mediterrâneo, onde ocorrem as condições climáticas ideais: verões secos e invernos amenos [4, 5, 9].

Os sobreiros estão localizados em florestas, às quais em Portugal se dá o nome de montados, um sistema agro-florestal-pastoral multifuncional classificado como sistema agrícola de alto valor natural pela Agência Europeia do Ambiente [10] e listado na diretiva habitat como habitats de valor de conservação [11].

A área mundial de montado é de 2,2 milhões de hectares [4] e cerca de 34% desta área (720 mil hectares) está localizada em Portugal [12], principalmente no Alentejo, onde se concentra cerca de 72 % do montado português [13].

Porém, as indústrias de processamento e transformação de cortiça distribuem-se por diversas regiões do país, principalmente em Santa Maria da Feira, onde estão localizadas 76% das empresas nacionais [12].

Estas empresas portuguesas produzem cerca de 47 % da cortiça mundial [13], traduzindo-se numa receita económica de cerca 1750 M€ [14] provenientes principalmente da produção de rolhas de cortiça, atingindo 50% da produção deste produto a nível mundial [15].

Este setor prima pela sustentabilidade, desde o montado até à produção, contudo, a produção de uma rolha de champanhe de 9 g, o produto principal da empresa RELVAS II, emite 53,9 g de CO₂ [16].

Mais de 42 % da cortiça extraída é classificada como sendo de primeira qualidade é posteriormente enviada para a produção de placas de cortiça para a produção de rolhas de cortiça. A cortiça de segunda qualidade (58 %) é triturada e enviada para a indústria de aglomerados, principalmente para o fabrico de materiais isolantes [17]. Uma vez que, morfologicamente, a cortiça consiste em células poliédricas ocas e contém até 200 milhões de células por cm³ [2], por esta razão é um material com propriedades promissoras para a utilização como adsorvente de poluentes [6, 18–21].

Durante todo o processo de transformação, para a produção de rolhas ou de outros produtos, são rejeitados anualmente em todo o mundo cerca de 50 000 toneladas de pó de cortiça, o que corresponde, em média, entre 25 e 30 % da cortiça processada [2, 3, 6, 22]. No entanto, apesar do pó de cortiça apresentar potencial para outras aplicações [1, 5–7, 15, 18, 23, 24], é considerado um produto sem valor comercial e devido ao seu elevado poder calorífico, entre 18 000 e 20 000 kJ/kg [25], é utilizado principalmente como combustível na produção de energia através da combustão [26, 27].

2.2 A cortiça como fonte de biomassa para combustão: o pó de cortiça

De acordo com a Diretiva 2009/28/CE [28], entende-se por biomassa: “a fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos”.

Em termos energéticos, a biomassa é o quarto recurso mais utilizado, sendo responsável por cerca de 14 % das necessidades energéticas mundiais, chegando mesmo, em determinados países em desenvolvimento, a ser a fonte de energia mais importante, fornecendo cerca de 35 % do total da energia produzida [29].

Uma vantagem associada à combustão da biomassa comparativamente à combustão de combustíveis fósseis, é a redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), não só de CO₂, já que a biomassa sequestra durante o seu crescimento quantidades de CO₂ iguais às que liberta durante o processo de combustão [30] mas também de SO₂, visto que, comparativamente a outros combustíveis, a biomassa possui na sua composição baixos teores de enxofre [29].

Os biocombustíveis sólidos estão classificados, de acordo com a sua origem e segundo a respetiva norma europeia [31], nas seguintes subcategorias: (1) biomassa lenhosa, (2) biomassa herbácea, (3) biomassa frutícola, (4) combinações e mistura. Alguns autores (Ex.: [32]) fazem uma classificação muito semelhante à anterior enquanto outros fazem uma classificação mais abrangente, dividida nas seguintes classes [33]: i) Madeira e biomassa lenhosa; ii) Biomassa herbácea e agrícola; iii) Biomassa aquática; iv) Resíduos de biomassa animal e humana; v) Biomassa contaminada e resíduos de biomassa industrial; vi) Misturas de biomassa.

Comparativamente ao carvão, a biomassa apresenta concentrações superiores de Mn, K, P, Cl, Ca, Mg, Na e O e concentrações inferiores de Al, C, Fe, N, S, Si e Ti, o teor de

humidade e de matéria volátil é superior na biomassa enquanto o teor de cinzas é menor [34].

Sendo uma fonte de energia bastante promissora para suprir as necessidades energéticas das sociedades modernas, o uso de biomassa para produção de eletricidade tem aumentado na última década [35, 36], contudo, para uma utilização sustentável dos sistemas de combustão de biomassa é necessário ter em conta a gestão das cinzas produzidas e as emissões de poluentes atmosféricos perigosos para a saúde pública e para o ambiente [37–41], assim é vital conhecer as características do pó de cortiça de forma a avaliar soluções de valorização sustentáveis para as cinzas resultantes da sua combustão.

A cortiça insere-se na categoria de biomassa lenhosa [42], apresenta um teor de cinzas baixo (1 a 5 %) e é composta essencialmente por três elementos, o carbono (30 a 60 %), o oxigénio (30 a 40 %) e o hidrogénio (5 a 6 %), que formam arranjos complexos de celulose, hemicelulose e lenhina [22, 32, 43, 44].

O pó de cortiça, rejeitado durante as etapas produtivas, pode ter diversas origens [22]:

- i) pó de trituração, a partir da granulação ou da pré-moagem;
- ii) pó de limpeza, sem impurezas;
- iii) pó de acabamento originado por operações de corte e de polimento;
- iv) pó proveniente de aglomerados de painéis de cortiça;
- v) pó proveniente de discos e rolhas de cortiça;
- vi) pó proveniente de placas de isolamento em cortiça.

Apesar de atualmente o pó de cortiça ser utilizado maioritariamente como combustível para a produção de energia, foram estudadas por vários autores algumas abordagens diferentes para este resíduo, como por exemplo:

- I) Produção de biochar, através da pirólise lenta de pó de cortiça, como adsorvente de Cu (II) em solução aquosa [3].
- II) Remoção de acetaminofeno através da adsorção em carvão ativado preparado a partir de resíduos de pó de cortiça [24].
- III) Utilização do pó de cortiça como finos em betões auto compatíveis resultando num bom nível de resistência (C30/37) e durabilidade adequada às aplicações habituais [23].
- IV) Adição de resíduos de cortiça aos geopolímeros à base de meta caulinos e zeólito [15].

Porém, apesar dos esforços da comunidade científica em encontrar soluções para a valorização do pó de cortiça, o destino do pó de cortiça com características menos nobres é a produção de energia através de processos termoquímicos com a geração de volumes significativos de cinzas.

2.3 Tecnologias de combustão de biomassa e sistemas de captura de cinzas

A transformação da biomassa em energia pode ser obtida por dois processos principais: termoquímico e bioquímico, no entanto, em termos do tempo requerido os processos termoquímicos são mais eficientes [45], e os mais utilizados são a gaseificação, a pirólise e a combustão [46].

A gaseificação é um método de conversão que aplica altas temperaturas para decompor as moléculas da matéria-prima e recuperar a sua energia intrínseca [47] e é vista por vários autores como uma opção para cumprir as diretivas da comissão europeia para a recuperação energética de diversos fluxos de resíduos [48, 49] porque é considerada mais amiga do ambiente devido às menores emissões de gases tóxicos para a atmosfera [50].

A pirólise é um processo de decomposição térmica, que ocorre na ausência de oxigénio, para converter biomassa em carbono não queimado (biochar) sólido, óleo de transporte líquido e gases a temperaturas elevadas, dependendo da temperatura da reação e do tempo de residência, a pirólise pode ser dividida em pirólise rápida, pirólise intermédia e pirólise lenta [45, 51].

A combustão é um sistema onde é fornecida a quantidade de oxigénio suficiente para a queima total do combustível e pode ocorrer em caldeiras, fornos e fogões e é realizada em três etapas principais: secagem, pirólise e oxidação [52]. As caldeiras de combustão de biomassa podem funcionar com uma eficiência de conversão de 75 a 85 %, e a sua gama de capacidade pode variar entre poucos kilowatts a várias centenas de megawatts [26].

Tanto a nível mundial [26] como nacional [53, 54] o processo mais utilizado continua a ser a combustão (cerca de 97 % - [51]), devido essencialmente à elevada maturidade da tecnologia, ao elevado desempenho energético e aos custos mais baixos em comparação com outros processos de conversão [51, 52].

Entre os processos de combustão de biomassa, o sistema de grelha (fixa, móvel ou vibratória) e o sistema de leito fluidizado (borbulhante ou circulante) são os mais comuns [40].

Os sistemas de grelha funcionam com temperaturas mais variáveis e são adequados para combustíveis de biomassa com diferentes tamanhos de partículas e alto teor de cinzas [40].

Os sistemas de combustão em leito fluidizado, fixos ou circulantes, que utilizam uma cama de areia quente para apoiar a combustão de biomassa, são os mais utilizados a nível industrial [54], devido a apresentarem características interessantes como a flexibilidade no tipo de combustível, baixas emissões de NO_x e a possibilidade de operar em baixas temperaturas [35, 55].

Cada tecnologia tem características específicas que permitem aplicações distintas, são altamente influenciadas pelas características da biomassa e requerem equipamentos e condições de funcionamento especiais [46], assim, em Portugal, à imagem do que acontece globalmente, a tecnologia de combustão mais utilizada é o sistema de leito fluidizado [56].

Durante a combustão, quer nos sistemas de leito fluidizado, quer nos sistemas de grelha, são produzidos dois tipos de cinzas [35]: as cinzas volantes e as cinzas de fundo e a sua composição é influenciada pelo tamanho [57] e pela temperatura [58] do reator de combustão, além das características da biomassa de origem [34, 59, 60].

As cinzas volantes são transportadas pelos gases para a chaminé e são normalmente captadas em ciclones, precipitadores eletrostáticos, filtros de mangas e outros sistemas de controlo de poluição atmosférica [61] e as cinzas de fundo são recolhidas nas tremonhas abaixo do reator de combustão [55].

Os precipitadores eletrostáticos são mais utilizados em reatores pequenos e médios (1-10 MW) devido às suas altas eficiências de separação e à capacidade de trabalhar a baixas pressões [62].

A combustão de voláteis contribui para mais de 70 % da produção global de calor, os metais pesados voláteis são emitidos pela chaminé através do gás enquanto os metais pesados não voláteis permanecem nas cinzas [45].

As cinzas volantes são a maior fração nos sistemas de grelha enquanto as cinzas de fundo são a maior fração nos sistemas de leito fluidizado [40], estas cinzas apresentam características distintas e devem ser geridas separadamente [41, 63].

2.4 Cinzas de biomassa

Anualmente a produção global de cinzas de biomassa (CB) está a aumentar e atinge cerca de 500 milhões de toneladas por ano [36], no entanto, a maior parte deste material, cerca de 70% é ainda depositado em aterro [55, 64, 65] e a restante parte é maioritariamente utilizada na agricultura [66].

Assim, é necessário conhecer as características e propriedades das CB para aplicar este conhecimento na busca de soluções sustentáveis alternativas de forma a reduzir os impactes ambientais e os crescentes custos económicos da sua deposição em aterro [34, 35, 54, 65, 67, 68].

As fases presentes nas CB têm diferentes origens, primária (crescimento da planta), secundária (combustão das cinzas) e terciária (manuseamento, transporte, armazenamento e eliminação das cinzas) [33, 68, 69] e incluem [34]:

- i) Maioritariamente matéria inorgânica composta por componentes amorfos e cristalinos.
- ii) Matéria orgânica composta por carbono não queimado (biochar).
- iii) Algumas matérias fluidas associadas tanto à matéria inorgânica como à matéria orgânica.

As fases mais comuns nas CB são [34]:

- a) Maioritariamente: quartzo, calcite, silvite, arcanite, anidrite, biochar, inorgânicas amorfas, óxido de cálcio, periclase e hematite.
- b) Subordinadamente: portlandite, cristobalite, hidroxiapatite e outros fosfatos de cálcio, larnite, albite, carbonato de potássio, feldspato de potássio, halite e silicatos de K-Ca.
- c) Mais raras: rútilo, dolomite, apatite, wollastonite, entre outras.

A composição química das CB é geralmente dominada por uma mistura de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e, ainda, concentrações menores (<10 %) de MgO , K_2O , P_2O_5 e SO_3 , no entanto, a concentração destes óxidos varia consoante o tipo de biomassa [33, 41, 57, 68, 70–78].

O pH das CB é geralmente básico (entre 9 e 13) [34, 35, 54, 58, 65, 70, 79–81] devido à presença de sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos, óxidos, hidróxidos e/ou carbonatos [82–84]. No entanto, convém ter em conta que a taxa de libertação de alguns destes componentes aumenta com a diminuição da granulometria das partículas o que causa variações no valor de pH [81].

O conteúdo de biochar nas CB apresenta variações elevadas (0,3-79 %), no entanto, os valores mais comumente observados variam entre 1-20 % [34]. As partículas de biochar apresentam morfologias variadas, porém, normalmente preservam as estruturas da biomassa de origem e concentram-se principalmente nas frações granulométricas mais grosseiras [77, 81, 85].

A distribuição granulométrica nas CB pode apresentar uma variação elevada [81], esta variação está relacionada com a biomassa de origem e com a tecnologia e temperatura de combustão utilizadas [86]. Apesar da granulometria das partículas das CB poder variar desde 10-50 μm até 1-2 mm, a granulometria média das cinzas volantes apresenta valores entre 10 e 100 μm [34, 37, 40, 74, 77, 79, 87, 88].

Nas CB, a cinza volante apresenta maior concentração de elementos potencialmente tóxicos (EPT), maior conteúdo de biochar, partículas mais angulosas e com maior área de superfície e maior condutividade elétrica enquanto a cinza de fundo tem partículas de granulometria superior, maior quantidade de partículas fundidas e vítreas, maior densidade e maior conteúdo de Si [38, 55, 81, 82, 89].

Apesar de vários estudos abordarem as CB, os estudos sobre as suas frações granulométricas são ainda escassos [81, 85, 90–92] e este trabalho pretende contribuir para o aumento do conhecimento acerca destas.

Entretanto, já foram propostas várias soluções de utilização para as CB, mas as mais importantes, tanto na quantidade de estudos (i e ii) como na pertinência para as atividades deste programa de trabalhos (i, iii, iv e v) são as seguintes:

- i) Introdução no solo [35, 54, 80, 93–109];
- ii) Materiais cimentícios [41, 53, 67, 73, 75, 110–126];
- iii) Captura de CO_2 [127–134];
- iv) Tratamento de efluentes [135–137];
- v) Catálise [138];

Em seguida apresenta-se um exemplo para cada uma das aplicações enumeradas:

- A adição de cinzas volantes e lamas biológicas provenientes de uma indústria portuguesa de papel e pasta de papel corrigiu a acidez dos solos e aumentou as concentrações P e K assim como do azoto e da matéria orgânica do solo [98] (i).
- A incorporação de cinzas volantes de biomassa de madeira até 20 % (m/m) em cimento não afeta negativamente o desenvolvimento das propriedades mecânicas das misturas cimentícias [41] (ii).

- Cálculo da capacidade teórica máxima de sequestro de CO₂ por carbonatação em várias cinzas de biomassa [127] (iii).
- Adição de cinzas de biomassa aos reatores de batelada sequencial melhorou a afinidade de sedimentação e floculação das lamas ativadas sem ter qualquer efeito significativo no desempenho e na estabilidade do processo biológico [137] (iv).
- A produção de catalisadores através de CB (madeira) para a síntese biodiesel foi estudado por *Sharma* [138] que observou a possibilidade de construir um catalisador heterogéneo de custo inferior aos utilizados no mercado (v).

2.4.1 Cinzas de Cortiça

A maior empresa portuguesa no setor da cortiça [139] produziu cerca de 800 toneladas de cinzas de cortiça no ano de 2014 [75], no entanto, devido ao aumento da produção de energia através da combustão do pó de cortiça, que se situa nos 60 % de energia produzida, este valor poderá ser superior atualmente uma vez que a quantidade de cinzas produzidas em 2021 foi cerca de 1000 toneladas [139]. A tendência de aumento do preço da energia, juntamente com a crescente utilização de energias mais limpas pode continuar a provocar o aumento quantitativo das cinzas de cortiça nesta e nas restantes empresas do setor.

No entanto, empresas de menor dimensão produzem menor quantidade de cinzas, nomeadamente a empresa (Relvas II), que forneceu as cinzas para este estudo, produz cerca de 50 toneladas anualmente (valores confirmados através do Mapa Integrado de Registo de Resíduos (MIRR) anual cedido pela própria empresa).

Estes valores mostram que a geração de cinzas de cortiça não atinge valores muito elevados em Portugal o que inibe o interesse dos potenciais interessados e dos investigadores em estudar este material comparativamente a outros tipos de CB que são geradas em maiores quantidades. No entanto, é importante conhecer as suas características para que a sua gestão possa ser mais sustentável economicamente e ambientalmente.

Um estudo preliminar referia que a cinza de pó de cortiça é essencialmente constituída por cálcio e sílica e apresenta partículas com diferentes formas e tamanhos, onde se destacam três formas principais: i) forma de diamante; ii) esponjosas; iii) esféricas [75]. Estas cinzas foram, então, avaliadas para a introdução em cimento Portland, no entanto, a nível de características físico-químicas (CaO livre, LOI, entre outras) não pode ser considerado um material pozolânico de acordo com as diretrizes normativas legais. Além disso, também não pode ser considerado um material de enchimento (filler) devido

ao alto conteúdo em sulfatos [23, 75]. Assim, apesar de demonstrar boas características em termos de resistência, as cinzas de cortiça não são consideradas adequadas para a introdução em materiais cimentícios [75].

Num estudo focado na separação, concentração e caracterização de esferas de titânio em cinzas de cortiça observou-se que estas cinzas consistem essencialmente numa mistura complexa de relíquias minerais parcialmente decompostas, morfotipos vítreos, minerais detríticos e biochar [77, 85].

Os morfotipos mais abundantes são idióblastos de Ca parcialmente decompostos, esferas vítreas (Al-Si, Ca-Al-Si e Ca-Si-P), materiais descompostos de Ca-Mg em pequenas quantidades e esferas micrométricas de titânio ($<25\ \mu\text{m}$) [77, 85].

A concentração de esferas de titânio (ex.: separação granulométrica, lixiviação e flutuação), permitiu estudar estes morfotipos de forma mais detalhada e as fases determinadas por difração de raios X (DRX) incluíram o rútilo, a perovskite e a priderite [77].

Num estudo que pretendeu concentrar biochar através de métodos físico químicos (separação granulométrica, banho ultrassons, aplicação de policarboxilato e lixiviação com HCl), observou-se que a sequência de processos aplicados foi eficiente para a concentração de biochar. No entanto, verificou-se que a peneiração seca é um processo prático e rápido para obter concentrados impuros de biochar de granulometria $>75\ \mu\text{m}$ [85].

A comparação das concentrações de elementos potencialmente tóxicos (Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn) com os valores limites da legislação portuguesa em vigor (revogada em 2019) concluiu que as concentrações de Cd e Cu limitavam o uso de cinzas de pó de cortiça, como fertilizante em culturas destinadas ao consumo humano e animal, no entanto, os autores referem que devem ser testadas outras amostras de cinzas de pó de cortiça [85].

Em suma, relativamente ao estudo das cinzas de cortiça, além das comunicações elaborados pelo autor desta tese de doutoramento, apenas existe uma comunicação de uma equipa de autores portugueses que testou a incorporação de cinzas de cortiça em materiais cimentícios.

2.4.2 Legislação aplicável às cinzas de biomassa

Na classificação da lista europeia de resíduos (LER) [140], é importante destacar dois códigos, o primeiro do qual fazem parte as cinzas de fundo (10 01 01 - cinzas, escórias

e poeiras de caldeiras) e o segundo do qual fazem parte as cinzas volantes (10 01 03 - cinzas volantes da combustão de turfa ou madeira não tratada). De acordo com esta diretiva os resíduos 10 01 01 e 10 01 03 devem ser submetidos a uma das seguintes operações [140]:

R3 – Reciclagem/recuperação de substâncias orgânicas não utilizadas como solventes.

R12 – Troca de resíduos (antes das operações R1 a R11).

R13 – Armazenamento de resíduos (antes das operações R1 a R12).

Porém, apesar de as cinzas poderem ser submetidas à operação R3, atualmente o principal destino das cinzas de biomassa é a deposição em aterro e a diretiva europeia [141] estabelece limites e taxas para deposição de resíduos em aterros de forma a minimizar os impactos negativos no ambiente e na saúde humana. Dependendo do tipo de resíduos que recebem, os aterros são classificados nas seguintes 3 classes: aterros para resíduos inertes, aterros para resíduos não perigosos e aterros para resíduos perigosos.

A valorização de cinzas de biomassa está alinhada com as motivações da estratégia de "fim dos resíduos" da União Europeia para uma economia mais circular [142], no entanto, apesar do potencial para valorização de cinzas de biomassa, não existiam até 2019, orientações específicas para a valorização material das cinzas provenientes da combustão de biomassa em Portugal [35, 104].

Recentemente, em Portugal, o Regulamento (EU) 2019/1009 identificou a procura no mercado de produtos à base de cinzas para utilização como matéria fertilizante [143] e motivou a criação do Decreto-Lei n.º 30/2022 que estabelece as regras a que deve obedecer a colocação no mercado de matérias fertilizantes [144].

Numa tendência alinhada com as motivações da União Europeia, alguns países da Europa desenvolveram legislação ou diretrizes relativas à fertilização de solos com cinzas de biomassa [40, 65, 104, 145]. Por exemplo, a legislação finlandesa estabelece que as cinzas utilizadas como fertilizante florestal devem ter uma concentração combinada superior a 2 % de fósforo e potássio, e pelo menos 6 % de cálcio [131].

No entanto, para que as cinzas de biomassa possam ser valorizadas em Portugal, é necessário que estas sejam consideradas um subproduto ou que sejam abrangidas pelo fim do estatuto de resíduo (FER).

Um subproduto é um resíduo da produção que não é produzido deliberadamente e que cumpre com as diretrizes legais estabelecidas [144]. Esta classificação deve ser

realizada pelo produtor juntamente com as autoridades competentes e de acordo com a legislação nacional.

De forma a receber o estatuto de subproduto, devem ser cumpridas cumulativamente quatro características [146]:

- 1- Uso posterior - uma substância só pode ser considerada um subproduto se a sua reutilização for uma certeza, não apenas uma possibilidade, independentemente da sua segurança tanto a nível ambiental como a nível de saúde pública [147];
- 2- Uso direto – Os materiais não necessitam de nenhum procedimento adicional para ser utilizado, isto é, caso o material necessite de alguma operação antes de ser utilizado não pode ser considerado um subproduto [148];
- 3- Resultam diretamente de um processo industrial – definir se uma determinada prática industrial é normal pode ser a tarefa mais complexa da classificação como subproduto e os documentos de boas práticas devem ser tidos em conta sempre que estejam disponíveis;
- 4- Qualidade, ambiente e proteção da saúde pública – Estes requisitos, no entanto, não exigem valores-limite para os poluentes nos materiais avaliados, tendo em conta a sua possível classificação por subprodutos e podem ser demonstrados, por exemplo, através de acordos de qualidade entre produtor e o utilizador.

Além de estabelecer o que é um subproduto a diretiva também estabelece o FER que em oposição ao estatuto de subproduto, determina valores-limite para poluentes com o objetivo de evitar quaisquer possíveis efeitos ambientais adversos e para garantir a segurança na sua utilização. Assim para um material ser abrangido pelo FER, deve obedecer às seguintes condições [142]:

- O objeto ou substância deve ser utilizado para fins específicos;
- Existir um mercado ou procura para esse objeto ou substância;
- O objeto ou substância deve satisfazer os requisitos técnicos e respeitar a legislação e as normas aplicáveis aos produtos;
- A utilização do objeto ou substância não pode gerar impactes negativos do ponto de vista ambiental ou da saúde humana.

Após a aplicação do FER a um determinado material, este passa a ser regulamentado ao abrigo da legislação em vigor sobre os produtos, nomeadamente, CLP (classificação, embalagem e rotulagem – Regulamento (CE) n.º 1272/2008), REACH (Regulamento

(CE) n.º 1907/2006), Regulamento (UE) 2019/1009 (que estabelece regras relativas à disponibilização no mercado de produtos fertilizantes UE) e Decreto-Lei n.º 30/2022 (estabelece as regras a que deve obedecer a colocação no mercado de matérias fertilizantes).

O Regulamento (EU) 2019/1009 [143] estabelece os valores limite para cada uma das categorias de material fertilizante em elementos tóxicos (As, Cd, Cr VI, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn), no entanto, segundo o decreto-lei n.º 30-2022 [144], os resíduos com os códigos 10 01 01 e 10 01 03 apenas podem ser utilizados para a produção de matérias fertilizantes do grupo 2 (adubos orgânicos), grupo 3 (adubos organominerias) e grupo 5 (corretivos orgânicos).

2.5 Valorização de cinzas de biomassa

Serão abordados com mais detalhe as soluções propostas por outros autores, para as CB, que se relacionam com as soluções propostas durante este programa de trabalhos para as cinzas de pó de cortiça, nomeadamente:

- i) Correção e fertilização de solos
- ii) Adsorção de CO₂.

2.5.1 Fertilização e correção de solos

A utilização de CB para a produção de fertilizantes é considerada uma alternativa sustentável aos fertilizantes químicos tradicionais porque promove a reciclagem dos nutrientes das plantas (incluindo K, P, Mg e Ca) evitando a exploração de recursos primários além de reduzir a deposição de cinzas em aterro [35, 97, 99, 100, 102, 109, 149, 150].

A incorporação de CB em compostos orgânicos é uma possibilidade para recuperar os nutrientes das plantas e a introdução de 15 a 20 % (m/m) de CB provou ser aceitável para efeitos de compostagem [151–153], contudo, a incorporação de 8 % de CB é a dose que apresenta capacidade para melhorar as propriedades estudadas [154–156].

A correção de solos através de CB, principalmente em solos ácidos, é também considerada uma prática com potencial uma vez que as CB são alcalinas, contêm valores elevados de óxidos e hidróxidos de cálcio e promovem rapidamente o aumento de pH nos solos [157–159]. Este aumento do pH dos solos foi atribuído tanto à composição química das cinzas como ao tamanho das suas partículas [35] e permite aumentar a baixa produtividade das culturas causada pela acidez no solo [95].

Aplicação de CB para efeitos de fertilização pode ser condicionada pela ausência ou baixa quantidade de azoto, volatilizado durante a combustão, porém, a adição de lamas de tratamento de águas residuais ou fertilizantes tradicionais contendo azoto podem colmatar este défice [94, 149].

Apesar da utilização de CB no solo ser uma prática com bastante potencial, é necessário conhecer o conteúdo em EPT, porque pode aumentar a salinidade e o conteúdo de metais no solo [45, 82, 84, 160], assim como o conteúdo de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) para evitar o aumento da quantidade de compostos aromáticos no solo [82].

Estes elementos influenciam a qualidade das cinzas, promovendo mudanças no solo, na vegetação e, conseqüentemente, na composição das águas subterrâneas, o que pode prejudicar o ambiente, bem como os seres humanos e várias espécies animais e vegetais que vivem nas zonas circundantes [34, 40, 161].

A avaliação da concentração de Cd nas CB, tem despertado a atenção dos investigadores, principalmente devido à sua biodisponibilidade e potencial toxicológico relativamente aos ecossistemas do solo [101, 106, 162–164].

Outra das preocupações aquando da utilização de cinzas no solo é a lixiviação dos seus componentes, pois a quantidade e velocidade a que estes são lixiviados poderá ter conseqüências no complexo solo-planta, portanto é vital conhecer as propriedades lixiviantes das cinzas. Porém, apenas alguns estudos focam esta problemática [39, 54, 64, 93, 96], no entanto, observou-se que a aplicação de CB não introduz contaminação no solo ou acumulação de metais em plantas [165].

Numa perspetiva de correção de solos, os solos mais propensos a uma aplicação de cinzas de biomassa incluem solos mineiros sujeitos a drenagem de minas ácidas (que compreendem cerca de 7 % dos locais contaminados na Europa) [166]) e solos florestais ácidos (pH <4,2) compreendendo cerca de 17 % dos solos florestais na Europa [167].

Tanto no panorama nacional como no panorama internacional vários estudos abordam a introdução de CB no solo e as suas conseqüências. Em seguida são abordados alguns desses estudos:

Num estudo realizado com o objetivo de reabilitar solos ácidos no sul da China, foram utilizadas combinações de CB produzidas a partir da queima de árvores de espécies invasoras e farinha de ossos e foi observado que a adição de cinzas, isoladamente ou

em conjunto, promoveram o aumento no pH e das concentrações de cálcio, magnésio, potássio e fósforo, melhorando a fertilidade do solo [95].

Num estudo que pretendeu avaliar a aplicação de diferentes doses de CB para melhorar algumas propriedades físicas do solo (humidade, densidade, resistência à penetração, capacidade de retenção de água), observou-se que a aplicação de CB provocou melhorias significativas no teor de humidade e na redução de dispersão de argila do solo, aumentando assim a estabilidade do solo (espodossolo), o que é importante para a prevenção da erosão do solo [108]. Em suma, a aplicação das cinzas melhorou todas as propriedades físicas abordadas do espodossolo estudado.

A introdução de CB de palha e lascas de madeira (3, 6 e 9 % (m/m)) na produção de composto orgânico, promoveu um aumento dos nutrientes (Ca, Mg, K, P e S) nos compostos orgânicos, onde foram obtidas boas propriedades físicas, especialmente densidade. O conteúdo em EPT foi observado abaixo dos limites legais para todas as formulações de composto estudadas [168].

Na Suécia, num trabalho realizado ao longo de 7 anos, as CB demonstraram ter uma disponibilidade de fósforo muito semelhante ao fertilizante superfosfato triplo [107].

A aplicação de CB amazónicas em solos ácidos elevou o pH dos solos e contribuiu significativamente para a disponibilidade de nutrientes essenciais, especialmente os macronutrientes P, Ca, Mg e K e os micronutrientes B, Cu, Fe e Mo. A disponibilidade e absorção destes nutrientes foi atribuída à reatividade dos compostos amorfos presentes nas cinzas. Além disso, a adição destas cinzas, mesmo nas maiores concentrações não aumentaram a salinidade do solo nem representou riscos de contaminação de Al e Mn ou toxicidade por metais pesados [169].

2.5.2 Sequestro de CO₂

O nível de CO₂ na atmosfera atualmente é ≈401 ppm, que é 70 % superior aos 280 ppm observados durante os tempos pré-industriais, sendo expectável que aumente para cerca de 550 ppm em 2050 [170].

Entre as opções para diminuir a emissão de CO₂, as quatro opções seguintes estão a despertar elevado interesse da comunidade científica: (a) utilizar combustíveis de baixo carbono, em especial, fontes de energia renováveis; (b) capturar e armazenar CO₂ através de diferentes abordagens; (c) melhorar a eficiência energética; e (d) gestão florestal sustentável e manipulação do carbono do solo [127].

A captura de CO₂ diretamente por carbonatação de CB durante a combustão e pós-combustão de biomassa é uma abordagem recente que apresenta potencial elevado [171], nomeadamente porque as CB apresentam bastantes componentes alcalinos e alcalinoterrosos [58] que teoricamente conferem um grande potencial para sequestrar CO₂ através de reações de bicarbonatos [129].

Esta tecnologia, também oferece a vantagem de ser um processo exotérmico, reduzindo assim o consumo de energia e os custos envolvidos, em contraste com outras tecnologias [172].

Foi igualmente observado potencial extra de captura de CO₂ devido à fixação e imobilização adicional de: (1) CO₂ no gás de combustão durante a combustão de biomassa e arrefecimento das CB [127]; e (2) CO₂ atmosférico durante o armazenamento subsequente de CB em condições naturais [69, 72]. Este novo fenómeno de captura extra durante o armazenamento de CB não se encontra ainda bem estudado e precisa de mais elucidação para diferentes tipos de CB.

Verificou-se que o aumento na captura de CO₂ nas CB é causado principalmente por minerais ou fases específicas de Ca, Mg, K e Na, tais como carbonatos, bicarbonatos, oxi-hidróxidos, fosfatos, sulfatos, cloretos, silicatos, matéria amorfa e biochar [127, 128].

As cinzas de biomassa apresentam maior capacidade de captura de CO₂ do que as cinzas de incineração de resíduos urbanos e as cinzas de carvão porque, para além de outros fatores, a área de superfície das suas partículas é maior assim como a quantidade de potássio [173].

O biochar pode servir como agente permanente de captura de CO₂ nos solos, durante milhares de anos, porque não é digerido pelos microrganismos [174].

A capacidade teórica máxima de sequestro de CO₂ na carbonatação pode ser calculada em função da composição química do material original usando a fórmula *Stenoir* (Eq.1) [175–177]:

$$CO_2 (\%) = 0,785 \times (CaO - 0,7 \times SO_3) + 1,09 \times Na_2O + 0,93 \times K_2O \quad (1)$$

Outros estudos afirmam que todos os carbonatos presentes nas CB podem reagir com o CO₂ para formar bicarbonatos, assim, a percentagem máxima de sequestro de CO₂ pelas CB pode ser calculada individualmente através da equação 2 [129]:

$$CO_2 (\%) = \frac{m_{carbonato} \times 44}{M_{carbonato}} \quad (2)$$

onde % CO₂ é a percentagem teórica de sequestro de CO₂ por cada carbonato, m (carbonato) é o conteúdo do carbonato e M (carbonato) é a massa molar do carbonato.

Neste estudo, observou-se que o rácio entre a percentagem de CO₂ sequestrado experimentalmente e o valor teórico, foi superior nos ensaios com introdução de CO₂ comparativamente aos ensaios que decorreram nas condições atmosféricas.

Num estudo que pretendeu quantificar a captura de CO₂ num solo calcário sintético com CB de uma central de gaseificação que utiliza resíduos de azeitona, observou-se que a adição de CB ao solo permitiu capturar [131]:

- A) 14,5 g de CO₂ por kg de cinzas volantes com cultivo de plantas;
- B) 16,5 g de CO₂ por kg de cinzas de fundo com cultivo de plantas;
- C) 19,7 g de CO₂ por kg de cinzas de fundo sem cultivo de plantas.

O fenómeno de captura de CO₂ pelas CB encontra-se numa fase inicial de investigação e são necessários estudos mais pormenorizados sobre a capacidade de sequestro de CO₂ e os mecanismos de carbonatação de cinzas (frescas e armazenadas) provenientes de diferentes tipos de biomassa [127].

Assim, além das potencialidades teóricas das CB na fertilização ou correção de solos estas apresentam teoricamente potencial para capturar CO₂. Teoricamente, a gestão destas cinzas (fertilização e captura de CO₂) emitirá menos GEE do que o atual método (deposição em aterro) tendo em conta que podem ser aplicadas nos montados adjacentes às empresas geradoras deste resíduo, contribuindo para a diminuição das emissões de GEE não só através da alteração do método de gestão das cinzas como também nas etapas de transporte, manuseamento e armazenamento.

2.6 Quantificação de estudos sobre cinzas (carvão e biomassa) durante uma década (2011-2021)

A quantidade de documentos publicados pela comunidade científica sobre cinzas de carvão, cinzas de biomassa e cinzas de cortiça, no espaço temporal de 10 anos (2011-2021), foi determinada através de uma pesquisa bibliográfica na base de dados *Scopus*.

A pesquisa bibliográfica foi realizada com o objetivo de avaliar e comparar a quantidade de estudos para as cinzas em geral e para as cinzas de cortiça em particular, assim, os termos, “*Coal ash*”, “*Biomass ash*”, “*Biomass fly ash*”, “*Biomass bottom ash*”, “*Cork ash*”, “*Cork fly ash*” e “*Cork powder fly ash*” foram pesquisados entre aspas para garantir que apenas os documentos contendo a totalidade dos termos são selecionados.

O número total de documentos publicados para cada termo desde 2011 até 2021 permite concluir que as cinzas de carvão (6648 documentos) são alvo de muito mais estudos do que as cinzas de biomassa (858 documentos) (Fig. 1). O maior número de estudos sobre cinzas de carvão, está relacionado com o facto de o carvão ser mais utilizado para produzir energia do que a biomassa [178], o que resulta numa maior quantidade de cinzas de carvão (1000 Mt – [178]) comparativamente às cinzas de biomassa (476 Mt – [36]) e porque as cinzas de carvão, sendo um subproduto, são utilizadas na construção, em particular no betão.

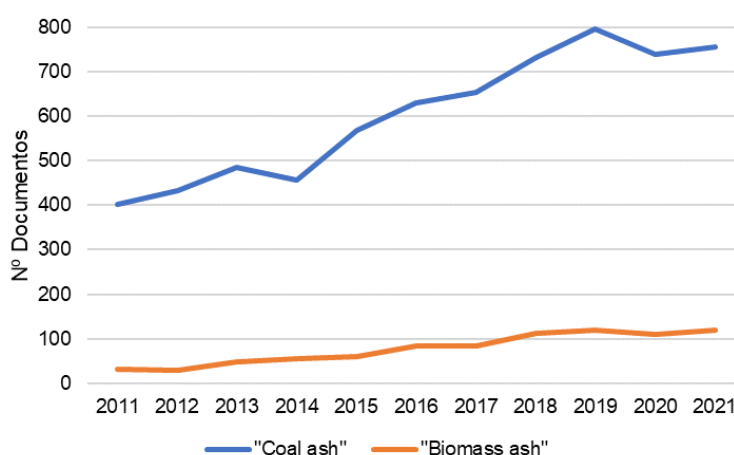


Figura 1 Documentos publicados entre 2011 e 2021 para os termos “Coal ash” e “Biomass ash”

O gráfico da figura 1 pretende ilustrar a quantidade de documentos publicados, entre 2011 e 2021, para os termos “Biomass ash”, “Biomass fly ash” e “Biomass bottom ash”, de forma a avaliar a sua evolução. Os resultados evidenciam uma diminuição na publicação de estudos no ano 2020 relativamente ao ano anterior, contrariamente à tendência geral de aumento de publicações de ano para ano (exceto 2012 e 2017) (Fig. 1).

A diminuição no número de artigos científicos, em 2020, poderá estar diretamente relacionada com as medidas de restrição aplicadas mundialmente no âmbito da pandemia (Covid-19), durante as quais muitos investigadores ficaram confinados durante alguns períodos e as suas investigações não puderam decorrer de forma normal.

Entre as cinzas de biomassa (Fig. 2), as cinzas volantes (186 documentos) foram estudadas mais vezes do que as cinzas de fundo (59 documentos) e as cinzas de cortiça apenas apresentam três documentos (um para o termo “Cork ash” e dois para o termo “Cork powder fly ash”). O estudo encontrado para o termo “Cork ash” foi realizado em 2014 com o título “Strength and Durability of Mortar Using Cork Waste Ash as Cement

Replacement” pelas autoras Telma Ramos, Ana Mafalda Matos e Joana Sousa-Coutinho.

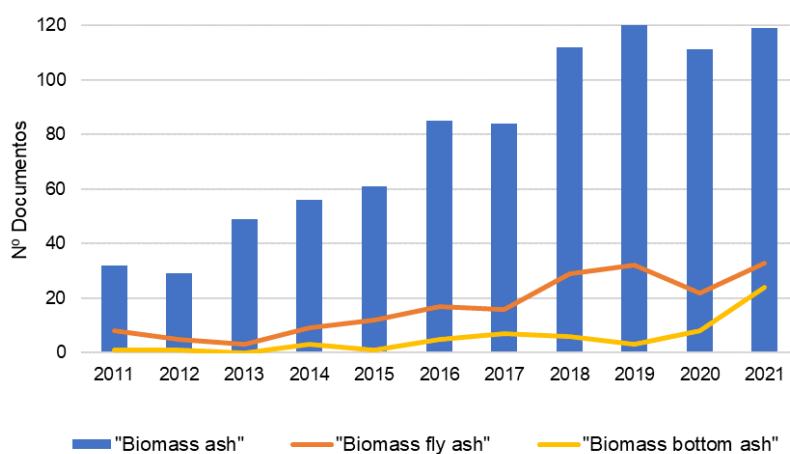


Figura 2 Documentos publicados entre 2011 e 2021 para os termos “Biomass ash”, “Biomass fly ash” e “Biomass bottom ash”

Este estudo focou a possibilidade de incorporar cinzas de pó de cortiça em materiais cimentícios e verificou que a cinza de cortiça não apresenta os requisitos necessários em termos de propriedades químicas de acordo com várias normas europeias, assim verificou-se que as cinzas de cortiça não apresentam aspetos benéficos no que se refere ao efeito filler e ao efeito pozolânico [75].

Os estudos encontrados para o termo “Cork powder fly ash” foram realizados pelos autores Renato Guimarães, Alexandra Guedes e Bruno Valentim, com os títulos “Identification and Characterization of Ti-Spheres (Titanspheres) in Cork Powder Fly Ash” e “Characterization, Concentration of Biochar and Titanspheres and Heavy Metals Assessment of Quercus Suber Cork Powder Fly Ash Fractions”, nos anos de 2020 e 2021, respetivamente.

Assim, apesar da realização de estudos sobre cinzas de biomassa, entre 2011 e 2021, apresentarem uma tendência crescente, os estudos sobre as cinzas de cortiça não acompanham esta tendência e são ainda realizados em número muito reduzido.

Na área das cinzas de biomassa a China é o país com mais documentos publicados (209) e Portugal o sétimo, juntamente com o Brasil, com 42 documentos. No entanto, a FCT é a terceira entidade com maior número de financiamentos (28 documentos), juntamente com a Comissão Europeia.

Nas cinzas volantes de biomassa, Portugal ocupa o primeiro lugar na quantidade de documentos publicados (49), seguido pela Espanha (22). Nesta área, os 4 autores com

mais documentos publicados são portugueses e a FCT é a entidade com maior número de financiamentos (30).

No caso das cinzas de fundo de biomassa a Espanha é o país com maior número de documentos publicados (31) e Portugal o terceiro país, com 6 estudos publicados.

Estes dados permitem concluir que Portugal é um dos países com maior conhecimento na área das cinzas de biomassa, claramente dominante nas cinzas volantes de biomassa e nas cinzas de cortiça, existindo margem para aumentar, principalmente na área das cinzas de cortiça devido a ser o maior produtor e transformador neste setor a nível mundial.

3 Metodologia: amostragem, preparação de amostras, concentração e caracterização

3.1 Amostragem

3.1.1 Local de amostragem: Empresa RELVAS II

A empresa Relvas é uma empresa portuguesa que produz rolhas de cortiça de elevada qualidade. Esta produção divide-se por duas unidades, uma localizada em Cortiçadas de Lavre (Concelho de Coruche) onde trata a cortiça, prepara e pré-seleciona discos em bruto que são posteriormente esmerilados, selecionados e feito o controlo de qualidade na unidade localizada em Mozelos (Santa Maria da Faria) especializada na produção de discos de cortiça para rolhas de champanhe.

É no montado, entre junho e julho que se inicia o processo de extração da cortiça realizado através de métodos artesanais. Posteriormente, a cortiça é colocada a amadurecer ao ar durante 9 a 18 meses (Fig. 3A), sendo os lotes de cortiça identificados para controlo do tempo de amadurecimento e qualidade da cortiça extraída (Fig. 3B).



Figura 3 Processo de amadurecimento da cortiça e de produção das placas: A) Local de amadurecimento da cortiça ao ar; B) Identificação do lote de cortiça para controlo do tempo de amadurecimento e controlo de qualidade; C) Tanque de cozedura das placas de cortiça; D) Placas de cortiça de elevada qualidade para a produção dos discos de cortiça.

Após a maturação, a cortiça é cozida para a produção de placas de cortiça (Fig. 3C), através de um processo patenteado pela própria empresa e transformada em placas de cortiça (Fig. 3D). As placas que não apresentarem a qualidade necessária para a

introdução no processo produtivo, são rejeitadas e são processadas para a obtenção de granulados de cortiça que serão utilizados no processamento de outros materiais.

A partir das placas de cortiça de elevada qualidade são produzidos discos de cortiça que através de um sistema de análise de imagem de última geração faz a seleção dos discos de melhor qualidade e também identifica e marca a face do disco com melhores propriedades para a produção das rolhas de champanhe (Fig. 4A).



Figura 4 Seleção de matéria-prima: A) Sistemas análise de imagem de última geração para seleção de discos de cortiça de elevada qualidade; B) Placas de cortiça rejeitadas no processo produtivo; C) Pó de cortiça rejeitado durante o processo produtivo.

Durante todo este processo é gerado pó de cortiça (Fig. 4B e 4C), que é utilizado internamente pelas duas unidades da empresa na produção da sua própria energia através de sistemas de combustão.

O processo de combustão do pó de cortiça gera aproximadamente 40 toneladas de cinzas anualmente na unidade de Cortiçadas de Lavre (valor registado) e cerca de 5 toneladas na unidade de Mozelos (valor calculado através de extrapolação das amostragens para a quantidade anual). Estas são capturadas pelos respetivos equipamentos de controlo de poeiras. Finalmente, as cinzas são encaminhadas para a deposição em aterro, através de uma empresa especializada na recolha deste tipo de resíduos, tornando este um dos únicos resíduos da empresa que são atualmente enviados para aterro com os custos económicos e ambientais associados.

Os custos de deposição em aterro na unidade de Cortiçadas de Lavre no ano de 2019, de acordo com os dados fornecidos pela Empresa Relvas II, distribuíram-se entre custos de aluguer de contentores de armazenamento de cinzas (600 €/ano), transporte de cinzas para local de deposição (25 € por carga) e um custo de 11 € por tonelada de cinza eliminada. No entanto, o custo de deposição em aterro vai sofrer um aumento elevado e no ano de 2025 atingirá os 35 euros por tonelada um aumento de cerca de 218 % relativamente a 2019 (11€ por tonelada) e de cerca de 60 % relativamente ao ano de 2022 (22€ por tonelada) [179].

O aumento do custo da deposição em aterro em Portugal [104], à semelhança de países como a Áustria, a Dinamarca, a Croácia ou a Alemanha [113], poderá incentivar as empresas a procurar soluções alternativas. Assim, do ponto de vista económico e ambiental, urge a necessidade em encontrar soluções mais viáveis para esta problemática. A procura de soluções de valorização requer estudos de composição das cinzas, estudos da variação temporal na sua composição e avaliação de soluções adequadas para estes resíduos [34].

3.1.2 Amostras

Na unidade de Mozelos da empresa Relvas II (Santa Maria da Feira; Fig. 5), recolheram-se 2 kg de amostras de pó de cortiça armazenadas em big-bags e cinzas de pó de cortiça (CPC) nos dois ciclones (direita – CD; esquerda – CE) e no precipitador eletrostático (P). De entre as 6 amostragens realizadas, 4 amostragens realizaram-se com intervalo de uma semana (M1, M2, M3 e M4) e as 2 restantes (M12 e M24) foram realizadas com 3 meses de intervalo após a realização da primeira amostragem (M1).

Na unidade de Cortiçadas de Lavre apenas foi efetuada uma campanha de amostragem, as amostras de CPC foram recolhidas a partir de duas caldeiras: na caldeira *fluca* (Fig. 5) foram recolhidas amostras de cinzas de fundo (LV1) e cinzas volantes (LV4); e, na caldeira de biomassa (Fig. 5) foram recolhidas amostras de cinzas de fundo “finas” (LB1) e de cinzas volantes (LB2). As amostras de pó de cortiça (2 kg), foram recolhidas no local de introdução de combustível para as caldeiras, isto é, após ter sido submetido ao processo de redução de tamanho.

Na primeira semana de amostragem, na unidade de Mozelos, foi recolhida a totalidade de amostra que os sistemas de captura continham (Tabela 1), no entanto quer nas seguintes amostragens nesta unidade quer em todas as amostragens realizadas na unidade de Cortiçadas de Lavre, apenas se procedeu à recolha de parte da amostra contida nos diferentes sistemas de captura de cinzas (Tabela 1).

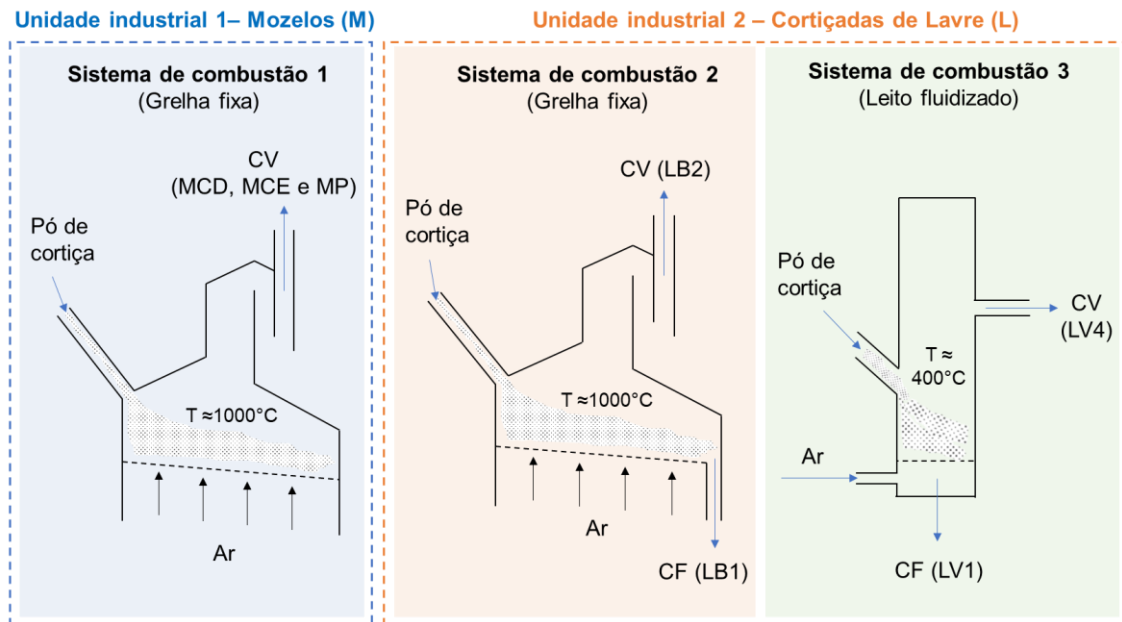


Figura 5 Descrição dos sistemas de combustão com identificação do tipo de combustão dos locais de recolha de amostras de cinzas de combustão de pó de cortiça na empresa Relvas II. CV – cinzas volantes; CF – cinzas de fundo.

De modo garantir a representatividade da amostra, nas campanhas de amostragem onde não se recolheu a totalidade do material existente na tremonha, por cada porção recolhida com uma pá descartaram-se 10 porções até a tremonha não conter mais material. Todas as amostras recolhidas foram imediatamente embaladas no local em recipientes plásticos com fecho hermético (50 L na primeira semana de amostragem na unidade de Mozelos e 10 L nas restantes amostragens), para evitar reações com a humidade atmosférica.

Tabela 1 Cronograma das campanhas de amostragem realizadas na unidade de Mozelos e de Cortiçadas de Lavre com identificação da data, do local e do local de amostragem e quantificação (Kg) das amostras recolhidas.

Semana	Data	Local	Amostra	Quantidade (Kg)
1	18/03/2019	Mozelos	M1 CD	34,8
			M1 CE	43,4
			M1 P	19,8
2	25/03/2019	Mozelos	M2 CD	7,3
			M2 CE	8,5
			M2 P	3,6
3	04/03/2019	Mozelos	M3 CD	5,1
			M3 CE	5,5
			M3 P	3,6
4	11/03/2019	Mozelos	M4 CD	3,7
			M4 CE	3,2
			M4 P	3,5
12	20/05/2019	Mozelos	M12 CD	4,3
			M12 CE	4,6
			M12 P	3,4
24	29/07/2019	Mozelos	M24 CD	5,1
			M24 CE	5,4
			M24 P	3,7
1	21/01/2020	C. Lavre	LB1	4,1
			LB2	2,3
			LV1	5,3
			LV4	1,8

3.1.3 Redução da dimensão da amostra: quartilhamento manual pelo método do cone e redução de amostra em divisor rotativo

O quartilhamento foi realizado através do método do cone (Fig. 6A) de forma contínua até serem obtidas subamostras com uma massa aproximada de 1 kg cada. Durante o processo, os quartis 1 e 3, foram selados em vácuo para armazenamento, enquanto os quartis 2 e 4 foram novamente quartilhados, as vezes necessárias até que o peso da amostra fosse reduzido para aproximadamente 1 kg.

As subamostras de 1kg foram subdivididas em amostras de 50 g num divisor rotativo *Retsch PT 100* (Fig. 6B). Finalmente, uma das subamostras de 50 g de cada local de amostragem foi dividida em 8 partes no divisor rotativo de amostra para recipientes de plástico devidamente identificados e encaminhadas para as análises geoquímicas que serão descritas no decorrer deste tópico (Fig. 6C).

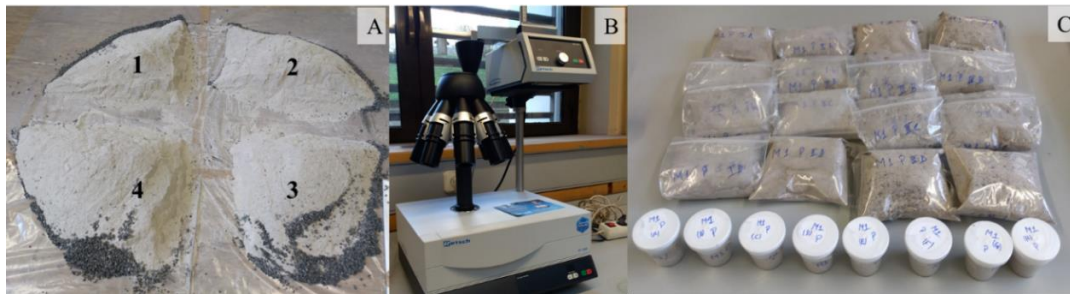


Figura 6 Métodos e equipamentos utilizados para redução da amostra: A) quartilhamento através do método do cone; B) divisor de amostra rotativo PT 100; C) identificação e armazenamento de subamostras.

3.2 Caracterização das amostras

Os métodos de caracterização aplicados às amostras de pó de cortiça e de cinzas de pó de cortiça estão descritos em seguida.

3.2.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica foi determinada através de três métodos distintos: granulometria a laser (todas as amostras globais da primeira campanha de amostragem); separação por via seca (todas as amostras globais recolhidas durante o programa de trabalhos); separação por via húmida (amostras da primeira campanha de amostragem da unidade de Mozelos).

3.2.1.1 Granulometria a laser

A determinação da distribuição da granulométrica foi realizada na Escola de Ciências da Universidade do Minho por meio do método de difração a laser usando o equipamento *Mastersizer 3000* com unidade de dispersão *Hydro G* (Fig. 7C). O equipamento tem faixa de medição de 0,020 μm a 2000 μm e por essa razão todas as

amostras foram cortadas abaixo de 2000 μm antes da análise, registrando-se a massa das frações $\geq 2000 \mu\text{m}$ e $< 2000 \mu\text{m}$. Cerca de 2 g de amostra foram colocadas num gobelé (100 ml) com 60 ml de água ultrapura e adição de 3 gotas de defloculante (hexametafosfato de sódio diluído) e submetida a banho de ultrassons durante 3 minutos antes da introdução na unidade de dispersão acoplada ao equipamento, que introduz a amostra no equipamento.

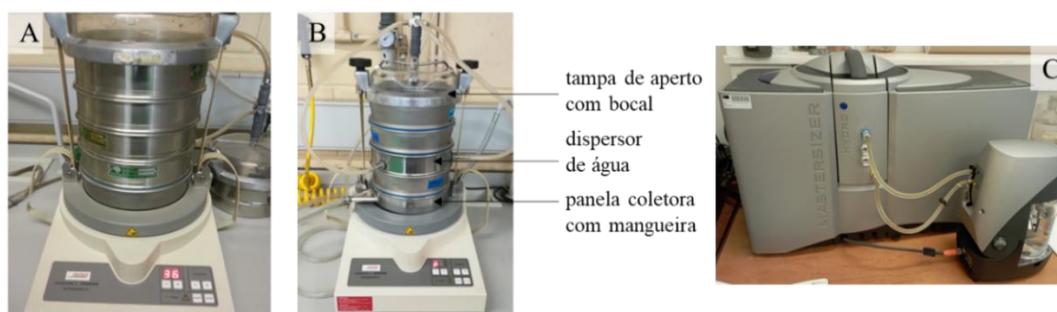


Figura 7 Equipamentos utilizados para a determinação da distribuição granulométrica: A) separação granulométrica via seca; B) separação granulométrica via húmida; C) granulómetro a laser.

3.2.1.2 Separação granulométrica via seca

Subamostras com aproximadamente 50 g foram secas a 105 °C durante 12 horas, pesadas e peneiradas mecanicamente a seco durante 30 minutos com uma amplitude de 50 num agitador de peneiros ANALYSETTE 3 SPARTAN equipado com uma coluna de peneiros standard R20 de abertura nominal de 150, 75, 45 e 25 μm (Fig. 7A). No final de cada ensaio cada fração foi pesada e o valor registado para posterior análise da distribuição granulométrica. Os ensaios foram realizados, em duplicado, de acordo com a norma EN 15149-2 [180], no entanto, os peneiros utilizados apresentam aberturas nominais diferentes.

3.2.1.3 Separação granulométrica via húmida

Subamostras com aproximadamente 50 g foram secas a 105 °C durante 12 horas, pesadas e peneiradas por via húmida num agitador de peneiros ANALYSETTE 3 SPARTAN com uma coluna de peneiros standard R20 com uma abertura nominal de 150, 75, 45 e 25 μm , uma tampa de aperto com bocal, um dispersor intermediário de água e uma panela coletora com saída que foram adaptados à coluna de peneiros (Fig. 7B). Todos os ensaios terminaram quando a água aparentou não ter sinais de turbidez. Todas as frações resultantes foram posteriormente filtradas e secas a 105 °C durante 24 horas. Após a secagem as frações foram pesadas e o valor registado para posterior análise da distribuição do tamanho de partículas.

3.2.2 Determinação de pH e condutividade elétrica

Nas subamostras de todos os locais de amostragem recolhidos na primeira semana nas unidades de Mozelos e Cortiçadas de Lavre, foram realizados ensaios de medição de pH e condutividade elétrica de acordo com a norma EN 15933 [181]. Colocaram-se 5 ml de amostra em 25 ml de água desionizada (1:5) num recipiente fechado e a solução foi agitada durante 1 hora numa placa de agitação com uma barra magnética no interior do recipiente. Após a agitação a solução repousou durante 1 hora e posteriormente foram medidos o pH e a condutividade elétrica. Para a medição de pH utilizou-se um medidor de pH *Hanna* modelo *HI 5521* (Fig. 8A). A condutividade elétrica foi medida com um condutímetro *Crison* modelo *GLP 31* (Fig. 8B). Ambas as medições foram realizadas enquanto as amostras eram agitadas numa placa de agitação de forma a garantir a sua homogeneização.



Figura 8 Equipamentos para medição de pH e condutividade elétrica: A) Medidor de pH; B) Medidor de condutividade elétrica.

3.2.3 Análise geoquímica

3.2.3.1 Análise imediata

Numa balança *Sartorius Analytic*, Göttingen, Germany (Fig. 9A), pesaram-se $1,0 \pm 0,1$ g da amostra para os ensaios de cinzas e matéria volátil e $2,0 \pm 0,1$ g para o ensaio de humidade. Entretanto, antes da realização dos ensaios, as amostras de granulometria mais elevada foram moídas num almofariz de ágata (Fig. 9B) até passarem no peneiro de $150 \mu\text{m}$.

O teor de humidade foi determinado de acordo com a norma ISO 11722 (2013) [182]. As amostras foram colocadas em caixas de Petri e aquecidas a 105°C durante 3 horas num forno com fluxo de azoto (Fig. 9C). Depois, o resíduo foi deixado a arrefecer no exsiccador e pesado.

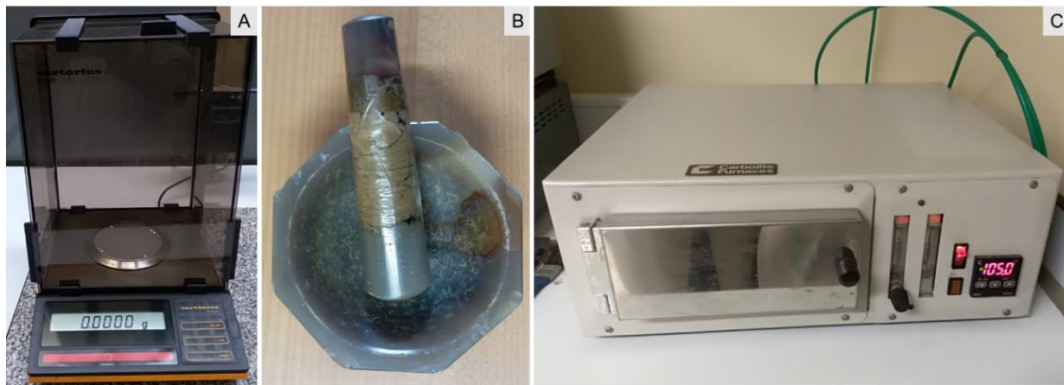


Figura 9 Equipamentos utilizados para a análise imediata: A) balança Sartorius Analytic, Göttingen, Germany; B) almofariz de ágata; C) forno com fluxo de Azoto.

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma ISO 1171 (2010) [183]. As amostras foram colocadas em cadinhos (Fig. 10A) e aquecidas a 815 °C durante 2 horas e 30 minutos num forno *Furnace 47900 – Thermolyne* (Fig. 10B), o resíduo arrefeceu no exsiccador e foi posteriormente pesado.

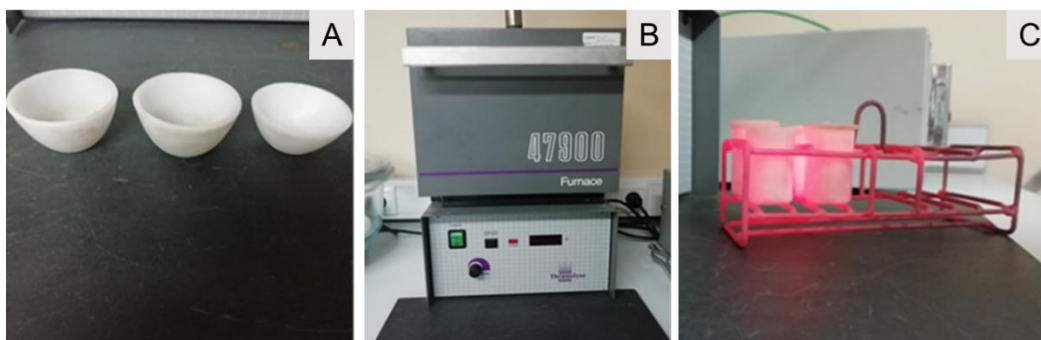


Figura 10 Equipamentos utilizados para a análise imediata: A) cadinhos, B) forno, C) cadinhos com tampa.

O teor em matérias voláteis foi determinado de acordo com a norma ISO 562 (2010) [184]. As amostras foram colocadas em cadinhos com tampa (Fig. 10C) e aquecidas a 900 °C durante 7 minutos num forno (*Furnace 47900 – Thermolyne*), o resíduo foi deixado a arrefecer no exsiccador e posteriormente pesado. Finalmente, o teor de carbono fixo foi calculado de acordo com a norma ISO 17246 (2005) [185].

3.2.3.2 Determinação de óxidos principais por fluorescência de raios-X (FRX) e perda ao rubro (LOI)

Antes da análise, o pó de cortiça de Mozelos foi calcinado a 950 °C, no forno *Furnace 47900 – Thermolyne* (Fig. 10B), daqui em diante a amostra foi designada PCM950. A determinação dos óxidos principais por FRX foi efetuada no laboratório *Bureau Veritas Minerals, Canadá*.

Porções representativas das amostras foram calcinadas a 1050 °C, fundidas com metaborato de lítio e encrustadas em disco, de acordo com o método de Norrish e Hutton

(1969) [186]. Posteriormente, os discos foram analisados por XRF num espectrômetro *Philips PW 2400* e o software *SuperQ*. Em cada amostra os resultados estão expressos em percentagens de óxidos principais. O LOI foi determinado a 1000 °C.

Na impossibilidade de realizar a determinação da concentração elementar das amostras em laboratório internacional, foi utilizado um analisador portátil de FRX (X-MET7500). O X-MET 7500 possui um tubo Rh de 45 kV e um detetor de desvio de silício (SDD) de alta resolução. A concentração dos elementos foi apresentada como um valor médio calculado pelo analisador com base em três medições separadas para cada amostra (60 s por medida). As amostras foram analisadas para elementos principais (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti, P, S) e elementos traço (Ag, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, V, Zn, Zr, Th, U). Apenas os elementos que mostraram resultados acima de 0,1% (m/m) foram considerados para a análise de resultados. Assim foram normalizadas para um total de 100 % (m/m) todas as concentrações dos elementos da amostra acima de 0,1 % (m/m), com o objetivo de comparar as diferentes amostras.

A determinação da concentração elementar através do equipamento portátil, daqui em diante identificada como FRXP, foi realizada em todas as amostras globais de todas as campanhas de amostragem.

3.2.3.3 Análise elementar por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e determinação de Hg por absorção atômica de alta frequência

Antes da análise, as amostras de pó de cortiça, foram calcinadas a 475 °C em laboratório internacional, daqui em diante designadas por PCM475 (unidade de Mozelos) e PCL475 (unidade de Lavre). Aproximadamente 5 g de cada amostra foi moída abaixo de 75 µm antes da realização da análise elementar no laboratório *Bureau Veritas Minerals, Canadá*.

A análise elementar, incluindo elementos maiores, menores e traço foi efetuada através de ICP-MS após digestão de 0,25 g de amostra numa solução de HNO₃-HClO₄-HF seguida de secagem. Posteriormente o resíduo foi dissolvido em HCl e diluído a volume constante em água pura antes da análise.

A concentração de Hg foi determinada na Universidade de Lausana num espectrómetro de absorção atômica de alta frequência Lumex Zeeman R-915F projetado especificamente para a determinação de Hg com um limite de deteção de 0,3–3 ppb [187].

As medições são baseadas na evaporação térmica direta do Hg de amostras sólidas e não requerem pré-tratamento químico das amostras, evitando assim a contaminação potencial durante a preparação da amostra [188]. As análises foram realizadas em duas alíquotas.

A precisão foi confirmada pela análise de materiais de referência certificados (aluvião chinês GSD-11 [189]; conteúdo de Hg de 72,0 ppb). Tendo sido obtida uma correspondência excelente com os valores certificados obtendo um coeficiente de correlação de 0,99 e um desvio residual padrão de 0,44.

3.2.3.4 Preparação de blocos polidos para análise petrográfica.

As subamostras de cada local de amostragem assim como o pó de cortiça foram preparadas em blocos polidos seguindo de acordo com o procedimento de preparação de carvões para análise petrográfica [190].

Assim, utilizou-se uma proporção de 25 partes de resina para cada 3 partes de endurecedor e cerca de 5 g de amostra (Fig. 11A). As preparações curaram no molde durante 24 horas até solidificarem por completo e, posteriormente, os blocos foram retirados dos moldes.

Estes, foram posteriormente cortados transversalmente e as faces interiores assim obtidas foram polidas para posterior análise petrográfica por microscopia ótica de reflexão (MOR) e por microscopia eletrônica de varrimento e microanálise de raios-X (SEM/EDS). O corte dos blocos não consta da Norma ISO 7404-2 (2009) [190] e tem como objetivo reduzir o erro analítico causado pela deslocação dos grãos no interior da resina enquanto esta se encontra fluída.



Figura 11 Preparação de blocos polidos: A) Exemplo do processo utilizado nos blocos polidos; B) Equipamento de polimento; C) Lixas utilizadas no polimento.

O polimento dos blocos foi realizado no equipamento *Buehler Ecomet 3* (Fig. 11B), seguindo a metodologia da Norma ISO 7404-2 (2009) [190], isto é, cerca de 5 minutos de polimento em cada lixa a 300 rpm. As lixas utilizadas estão exemplificadas na figura

11C e a ordem dos tamanhos utilizados foi respetivamente, #240, #360, #600, #1200, #4000.

3.2.3.5 *Análise petrográfica por SEM/EDS e MOR*

As análises de SEM/EDS foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) num microscópio *FEI Quanta 400 FEG ESEM / EDAX Genesis X4M*, com microanálise por raios-X e análise de padrões de difração de eletrões retro difundidos. O SEM operou em modo de alto vácuo e a superfície para análise dos blocos polidos foi revestida com um filme de carbono.

As amostras em grão foram revestidas com um filme fino de Au/Pd, por pulverização catódica, utilizando o equipamento *SPI Module Sputter Coater*. Durante as análises foram utilizados os modos de deteção de eletrões retrodifundidos (BSE), que permite distinguir diferentes fases químicas uma vez que a tonalidade observada varia consoante a massa atómica dos elementos, e eletrões secundários (SE), que permite caracterizar a topografia da superfície da amostra. A identificação dos morfotipos foi realizada de acordo com a terminologia e nomenclatura descrita em 2009 [191].

As análises de MOR foram realizadas num microscópio metalográfico, i.e. de luz refletida (*Leica DM4500 P LED*), com luz fluorescente, objetivas secas (5x, 10x, 20x, 50x), objetivas de imersão em óleo (20x, 50x) e com o software *Hilgers Fossil* acoplado.

As objetivas são designadas secas porque entre a amostra (bloco polido) e a extremidade da objetiva existe ar, enquanto, as objetivas designadas de imersão contêm óleo na extremidade da objetiva, para aumentar o poder de resolução da objetiva porque o óleo permite que o feixe de luz não apresente desvios relativamente ao campo da objetiva.

As observações das amostras no microscópio de reflexão foram realizadas nos blocos polidos previamente observados por SEM/EDS, como processo exploratório das características das amostras analisadas.

3.2.3.6 *Mineralogia: identificação mineralógica e quantificação de fases*

A mineralogia das amostras de CPC, foi obtida por difração de raios-X (DRX) com o objetivo de caracterizar as fases minerais e a fase amorfa. As medições de DRX, foram realizadas num difractómetro *X'Pert PRO (PANalytical*, Malvern, Reino Unido) equipado com um ânodo Cu K α (40 kV, 40 mA), na *Università degli Studi di Brescia* (UNIBS). A composição das fases foi determinada utilizando o software *Philips X'Pert* (associado à base de dados aberta de cristalografia (COD)) e a sua quantificação foi realizada utilizando o método *Rietveld* e a alumina (Al₂O₃) como padrão interno (25 % (m/m)). A

quantificação das fases baseou-se nos cálculos realizados utilizando os pacotes do software *PROFEX* [192].

3.2.3.7 Ensaios de lixiviação

As 7 amostras (M1CD, M1 CE, M1 P, LB1, LB2, LV1 e LV4) foram submetidas a um ensaio de lixiviação, na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), com uma razão líquido/sólido (L/S) de 10 L/kg de acordo com a norma europeia EN 12457-2 (2002) [193].

Pesaram-se 100g de amostra (como recebida) para um frasco de polietileno de alta densidade (HDPE – sigla em inglês) com capacidade de 2 L e adicionou-se um volume de água desionizada com uma massa dez vezes superior à massa de amostra (1000 ml de água desionizada). A mistura foi agitada num agitador vertical, de tambor rotativo do tipo topo-base a uma velocidade de 10 rpm, durante 24 horas (Fig. 12A).

Findas as 24 horas, as misturas foram deixadas a repousar durante um período de 15 minutos e o sobrenadante foi filtrado utilizando membranas filtrantes de nitrato de celulose *Sartorius* (Fig. 12B) com uma porosidade de 0,45 µm (filtros certificados de acordo com a norma ISO 7704).



Figura 12 Equipamentos utilizados nos ensaios de lixiviação: A) Tambor rotativo do tipo topo-base utilizado; B) Método de filtragem utilizado e exemplo de um filtro após filtração de uma amostra lixiviada.

Após a filtragem, foi determinado o volume do eluato, a temperatura, o pH e a condutividade elétrica. Posteriormente, uma fração do eluato foi armazenada num frasco HDPE e outra fração (cerca de 200 ml) foi acidificada com ácido nítrico (HNO_3) até um pH <2, ambas as frações foram armazenadas a 4 °C de acordo com a norma ISO 5667-3 (2003) [194] para determinação dos parâmetros descritos seguidamente.

A determinação do pH dos eluatos foi realizada num equipamento *Hanna instruments HI 225* através de um eléctrodo de pH de vidro, com um eléctrodo de referência incorporado e um eléctrodo de temperatura acoplado para a realização da compensação automática do pH, a uma temperatura de 25 °C.

A medição da condutividade elétrica foi realizada no mesmo equipamento através de um eléctrodo de condutividade elétrica, ambos os eléctrodos foram calibrados antes das medições, realizadas num gobelé numa placa de agitação para garantir a homogeneização da amostra.

Para a determinação da concentração de cloretos nos eluatos foi utilizado o método de Mohr [195] que consiste na titulação de 20 ml de amostra e 10 gotas de cromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) com nitrato de prata ($AgNO_3$ 0,1 M) (Fig. 13A). O ponto de equilíbrio é atingido através da mudança de cor do titulado como ilustrado na figura. 13B e 13C. Através do volume de titulante utilizado, no ponto de equilíbrio, é calculada a concentração de cloretos na amostra, através da equação 3:

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f \quad (3)$$

sendo concentração (C); volume (V); inicial (i) e final (f)

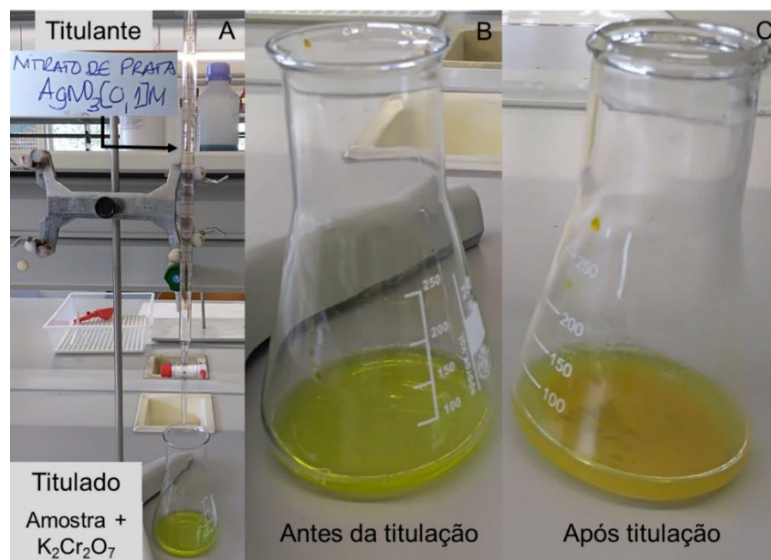


Figura 13 Procedimento de determinação de cloretos: A) Ensaio de titulação; B) Solução antes da titulação; C) Solução após a titulação.

Para análise do anião sulfato nos eluatos numa solução com 50 ml de eluato e 200 ml de água destilada, ajustou-se o pH de cada solução no gobelé entre 4,5 e 5 com ácido clorídrico (HCl) a 69 %. De seguida colocaram-se as mesmas soluções numa placa de aquecimento a 80-90 °C, em cada gobelé colocou-se um vidro de relógio na parte superior (Fig. 14A). Quando as soluções atingiram a ebulição foi adicionado lentamente

e sob agitação 5 ml de cloreto de bário (BaCl_2) a cada solução. Durante a adição foi-se observando a precipitação de sulfato de bário (BaSO_4) e a solução foi deixada em ebulição durante cerca de 12 horas após a qual se procedeu à filtração utilizando dois papéis de filtro de filtração lenta e isentos de cinzas (*S&S 589³ Blue ribbon* – Fig. 14B). Após se ter transferido a suspensão dos gobelés para o funil, procedeu-se à sua lavagem dos gobelés com água quente, para assegurar que todo o precipitado que se formou esteja no filtro.

De seguida colocaram-se os filtros com o precipitado num cadinho, previamente calcinado ($850\text{ }^\circ\text{C}$) e pesado, executou-se este processo para os outros sete papéis de filtro. Os cadinhos foram colocados numa mufla durante 1 hora a $850 \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 14C), calcinando o resíduo. Após esse tempo os cadinhos foram transferidos para um exsiccador para secarem e arrefecerem. A diferença de peso entre o cadinho após ter ido à mufla e o cadinho vazio e limpo corresponde à massa de sulfato de bário.

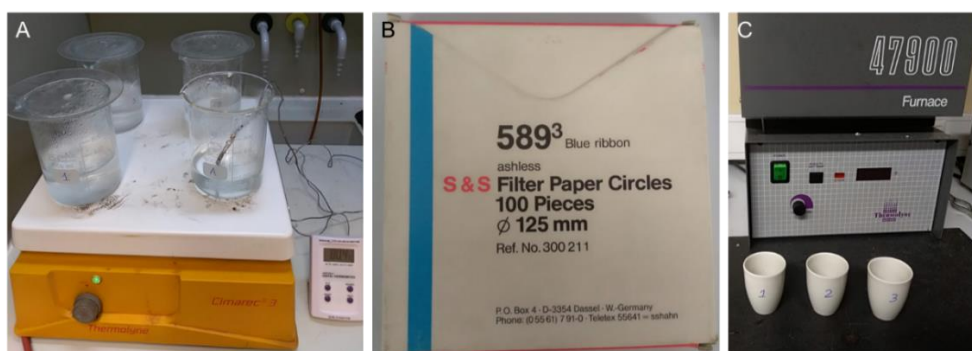


Figura 14 Equipamentos utilizados para a determinação de sulfatos: A) Placa de aquecimento e termómetro para controlo de temperatura; B) Papel de filtro sem cinzas; C) Mufla e cadinhos utilizados para calcinação

Para a determinação dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, os eluatos foram analisados por espectrometria de absorção atómica com chama, num espectrofotómetro *Unicam 969 AA*. Para cada metal foram utilizados 5 padrões com concentração conhecida e a reta de calibração foi efetuada automaticamente pelo próprio equipamento, de acordo com a concentração determinada nos 5 padrões. Na determinação dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn utilizou-se uma atmosfera de acetileno e de protóxido de azoto para o Cr.

O crómio VI reagiu com o 1,5-difenilcarbazida, originando um complexo vermelho-violeta (Fig. 18). No complexo vermelho-violeta determinou-se a absorvância através de espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotómetro UV-VIS *Shimadzu Europe UV mini-1240*). Através da determinação da concentração dos padrões foi efetuada a curva de calibração e após a determinação da absorvância dos eluatos foi calculada a concentração de crómio VI nas amostras de cinzas.

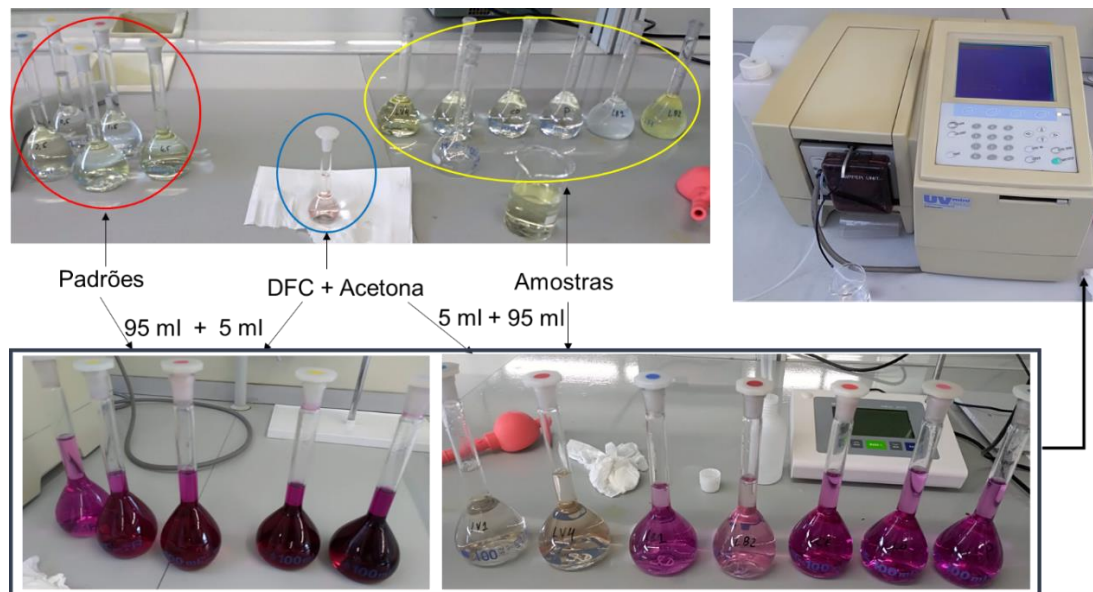


Figura 15 Procedimento, equipamentos e soluções utilizados para a determinação do crómio VI.

Para a determinação do carbono total (C_T), do carbono orgânico (C_{org}) e do carbono inorgânico (C_{inorg}) nos eluatos, foi utilizado o equipamento *Shimadzu TOC-V TNM-1*, onde foi realizada a reta de calibração recorrendo a padrões de concentração de carbono conhecido.

A determinação do C_T é realizada através de três medições diretas, o próprio equipamento faz o cálculo do desvio padrão, do coeficiente de variação e da concentração média em cada amostra. Após a determinação do C_T o equipamento acidifica a amostra e faz a determinação do C_{inorg} , realizada com o mesmo princípio do C_T , isto é, calcula o desvio padrão, o coeficiente de variação e a concentração média na amostra. A determinação do C_{org} foi realizada pela diferença entre o C_T e o C_{inorg} .

3.2.3.8 Separação gravimétrica: determinação das frações leve e densa e dos elementos solúveis

Foram introduzidas 50 g de subamostra de CPC num gobelé de 3000 ml com água desionizada, com o rácio sólido/liquido de 1:30. A mistura foi agitada manualmente com uma vareta e posteriormente deixada a repousar até se separarem duas frações (uma leve e outra densa). Recolheu-se a fração leve para secagem em estufa a 105 °C. A restante solução foi agitada periodicamente durante 24 horas. Após as 24 horas, a solução foi filtrada, o resíduo sólido foi seco a 105 °C até ao peso constante e a água de lavagem (Fig. 16A) foi deixada para evaporação total a 80 °C para a recolha dos precipitados (Fig. 16B). Este procedimento adaptado foi usado por outros autores em cinzas de biomassa [34], em resíduos sólidos urbanos [196] e em combustíveis derivados de resíduos [197].

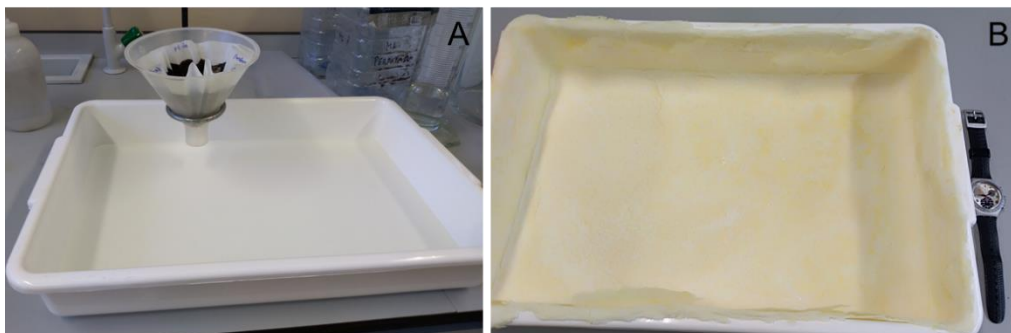


Figura 16 Procedimento de extração de formação de precipitado sólido: A) Fração leve lavada e tabuleiro com recolha da água para colocar em estufa; B) Elementos solúveis extraídos das cinzas após evaporação da água.

3.2.3.9 Separação magnética – determinação da fração magnética nas amostras globais

Para determinar a fração magnética das amostras globais de cinzas de cada unidade de combustão (M1 CD, M1 CE, M1 P, LB1, LB2, LV1 e LV4), foi realizado um processo manual de separação magnética recorrendo a um íman de ferrite. Esta separação consistiu na introdução de cerca de 50 g de amostra num tabuleiro, posteriormente, o tabuleiro foi agitado manualmente muito próximo do íman de ferrite (Fig. 17A) até que o íman não capturasse mais partículas.



Figura 17 Processo de separação magnética manual aplicados às CPC.

Na amostra LV1 foi realizada a separação magnética recorrendo a 2 mesas de separação (Fig. 18), uma contendo um íman de ferrite (Fe) e outra contendo um íman de neodímio (Nd). Em cada ensaio, a amostra foi introduzida manualmente, no lado oposto ao íman, de forma contínua na mesa de separação que operou com uma velocidade de 25 rpm. A amostra não captada pelo íman (rejeitado) foi novamente introduzida na mesa de separação magnética até um total de 5 vezes. Este processo foi realizado de forma sequencial, primeiramente foram realizadas as 5 passagens na mesa de ferrite e posteriormente o rejeitado deste processo foi submetido a 5 passagens na mesa contendo o íman de neodímio (as mesas apenas diferem no tipo de íman utilizado). A amostra inicial e todas as frações resultantes da separação magnética

(fração magnética ferrite, fração magnética neodímio e fração não magnética) foram pesadas para determinar a percentagem de cada uma e analisadas através de FRXP.

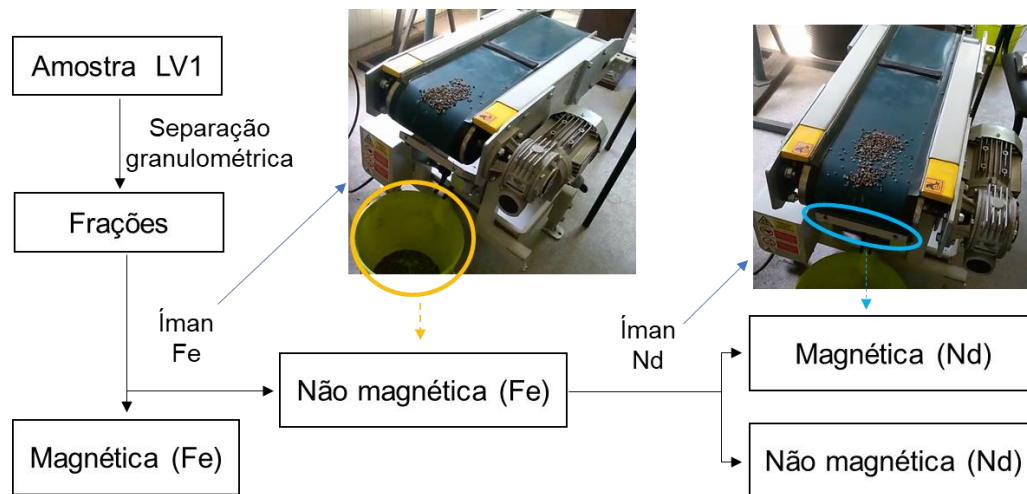


Figura 18 Esquema da separação magnética realizada com mesas de separação contendo ímanes de ferrite e neodímio.

3.2.3.10 Lavagem simples das cinzas de cortiça

Todas as lavagens foram realizadas, com um agitador *IKA MINISTAR 20 control* num gobelé de 2000 ml, com 50 g de amostra (M1 CD) e água ultra desionizada com condutividade elétrica de 1,88 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Foram utilizados diferentes rácios sólido líquido (1/5, 1/10, 1/15, 1/20 e 1/25), assim o volume de água foi de 250, 500, 750, 1000 e 1250 ml respetivamente. As velocidades de rotação testadas (baixas e médias) foram 300, 600, 900, 1200 e 1500 rpm, durante 15, 30, 60, 120, 240 e 360 minutos.

A vareta de agitação utilizada apresenta diâmetro de 50 mm e permite agitações a velocidades iguais ou inferiores a 2000 rpm, características que proporcionam uma agitação padrão em aplicações gerais de mistura, criando forças de tosquia/cisalhamento local e fluxo axial no recipiente.

No final de cada ensaio a solução foi filtrada, a amostra foi seca em estufa a 105 °C durante 24 horas e a água foi deixada a evaporar em estufa a 75 °C, até que os elementos solúveis precipitassem conforme o exemplo da figura 16B. A amostra seca foi pesada e o volume de elementos solúveis foi calculado através da diferença da amostra inicial e da amostra final (ambas pesadas após 24 horas na estufa a 105 °C).

A quantidade de elementos solúveis recuperada (g), nas primeiras 3 lavagens, foi igual à quantidade de perda de massa da amostra após lavagem, assim nas restantes lavagens a quantidade de elementos solúveis foi determinada através do cálculo de perda de massa da amostra.

4 Resultados

4.1 Caraterização das amostras recolhidas na primeira (1ª) campanha de amostragem (Mozelos e Cortiçadas de Lavre)

Antes da realização de qualquer procedimento, as amostras foram quartilhadas de forma a assegurar a representatividade de amostra porque foi observado, tanto em trabalhos anteriores como por outros autores, que esta etapa é de vital importância para evitar incertezas nos resultados, principalmente nos métodos em que existe dissolução de amostra [198].

Foram aplicadas as técnicas de caraterização anteriormente descritas, às amostras recolhidas na unidade de Mozelos e na unidade de Cortiçadas de Lavre durante a 1ª campanha de amostragem.

O principal objetivo da aplicação das técnicas de caraterização, descritas no tópico 3.2, é comparar as amostras das diferentes unidades de combustão e identificar os métodos mais promissores de valorização, principalmente, nas amostras da unidade de Mozelos.

4.1.1 Distribuição granulométrica das cinzas de pó de cortiça

A determinação da distribuição granulométrica utilizando um difractómetro laser (Tabela 2) é importante para avaliar a mobilidade das partículas, uma vez que partículas com diâmetros inferiores a 0,1 mm podem ser transportadas por suspensão e as inferiores a 0,01 mm podem permanecer no ar durante longos períodos [199].

A separação granulométrica por via seca foi realizada com o objetivo de classificar as cinzas com base na massa das frações granulométricas.

Os ensaios de separação granulométrica a húmido foram realizados com o objetivo de avaliar a introdução de cinzas (Mozelos) em materiais cimentícios, através da determinação do volume de partículas retido no peneiro de 45 µm de acordo com os requisitos normativos [200].

4.1.1.1 Granulometria laser

A quantidade de material retido no peneiro de 2 mm, antes da realização da análise usando um difractómetro laser, variou entre 0,0 % (M1 CE e M1 CD) e 28,4 % (LV1) e as partículas com granulometria < 2 mm apresentam D50 com os seguintes valores (Tabela 2 e Anexo II):

- (i) entre 10 e 20 µm nas amostras M1CD, M1CE, LB1 e LV1

- (ii) entre 50 e 60 μm nas amostras M1P e LB2
- (iii) 210 μm na amostra LV4.

Tabela 2 Resultados da quantidade de material retido no peneiro de 2 mm e D10, D50 e D90 das partículas de granulometria < 2 mm das amostras de cinzas de pó de cortiça recolhidas na primeira campanha amostragem através de granulometria laser, em % (v/v).

Parâmetro (% v/v)		M1 CD	M1 CE	M1 P	LB1	LB2	LV1	LV4
> 2 mm		0,0	0,0	2,7	6,8	1,0	28,4	3,9
< 2 mm		100,0	100,0	97,3	93,2	99,0	71,6	96,1
Fração <2 mm	D10 (μm)	3,4	2,7	3,6	2,6	12,0	2,2	9,9
	D50 (μm)	18,2	17,0	53,6	10,5	56,9	16,5	210,0
	D90 (μm)	54,9	48,9	287,0	34,4	153,0	1190,0	1020,0

As amostras de cinzas volantes dos ciclones da unidade de Mozelos (M1 CD e M1 CE) apresentam valores de quartis ligeiramente inferiores aos observados nas cinzas de cortiça analisadas por Ramos et. al. (2014) [75] (D10 = 10,4 μm ; D50 = 31,6 μm ; D90 = 71,25 μm), no entanto, as cinzas volantes do precipitador eletrostático (M1 P) e da unidade de Cortiçadas de Lavre (LB2 e LV4) apresentam valores superiores, o que pode ser explicado pela existência de aglomeração de partículas [73], pelo maior conteúdo de material não queimado e/ou pela forma irregular das partículas como observado noutras cinzas de biomassa [41].

Esteves et al. (2012) [73] observou, em partículas de cinzas volantes de resíduos florestais, diâmetros médios de cerca de 21 μm , ou seja, mais baixos que os observados em cinzas de biomassa de eucalipto e casca de pinheiro [81] (D50 = 34 μm) e em cinzas de biomassa de caule de mostarda estudadas por Singh et al. (2011) (D50 = 62,50 μm) [201], no entanto, todos os valores obtidos nas cinzas volantes de pó de cortiça estão dentro do intervalo observado pelos diferentes autores.

As cinzas de fundo de biomassa de eucalipto e casca de pinheiro recolhidas na tremonha de um combustor em leito fluidizado [81] apresentam valores (D10 = 307 μm , D50 = 980 μm e D90 = 6444 μm) claramente superiores às cinzas de cortiça, no entanto, as cinzas de fundo de cortiça foram crivadas no peneiro de 2mm.

As cinzas de cortiça apresentam um volume muito baixo de partículas que permanecem no ar durante longos períodos (<10 μm), contudo, as cinzas volantes apresentam um volume considerável (>50%) de partículas que podem ser transportadas por suspensão (<100 μm), principalmente as cinzas da unidade de Mozelos, representando um risco no manuseamento das cinzas.

Os nossos resultados estão dentro do intervalo de valores de outras cinzas de biomassa e como tal a determinação da distribuição granulométrica das cinzas de pó de cortiça não é suficiente para distinguir estas de outras cinzas de biomassa.

4.1.1.2 Separação granulométrica *via seco*

As amostras da unidade de Mozelos, M1 CD e M1 CE são enriquecidas na fração 25-45 μm , enquanto a amostra M1 P apresenta partículas mais grosseiras e é enriquecida na fração $\geq 150 \mu\text{m}$ (Fig. 19 e Anexo III).

Os resultados das amostras do forno de grelha fixa da unidade de Lavre revelam que a amostra de cinzas de fundo (LB1) é enriquecida na fração $\geq 150 \mu\text{m}$ enquanto a amostra de cinzas volantes (LB2) é enriquecida na fração 45-75 μm (Fig. 19 e Anexo III).

Na unidade de combustão de leito fluidizado (Lavre) a amostra de cinzas de fundo (LV1) é claramente dominada por partículas $\geq 150 \mu\text{m}$ enquanto a amostra de cinzas volantes (LV4) é enriquecida na fração 45-75 μm (Fig. 19 e Anexo III).

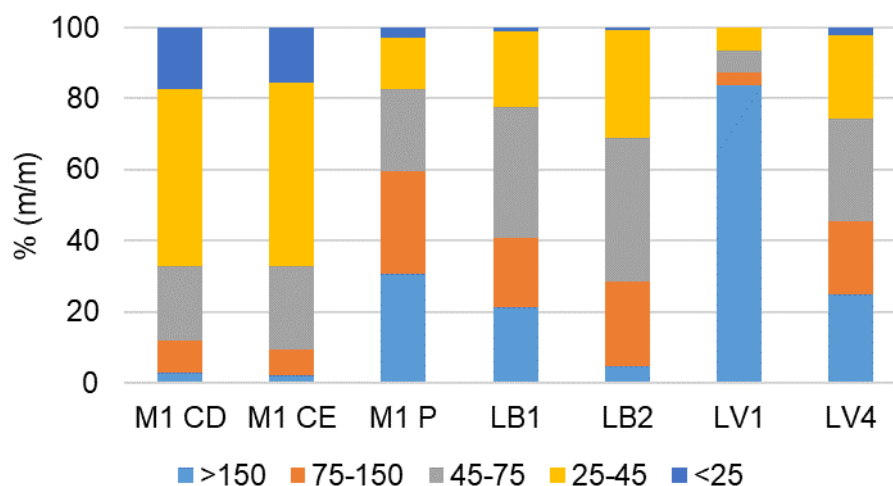


Figura 19 Distribuição granulométrica, através de separação granulométrica a seco, das CPC recolhidas na 1ª campanha de amostragem expressos em %.

As cinzas volantes dos ciclones apresentam partículas de menor dimensão nas unidades de combustão de grelha fixa comparativamente à unidade de leito fluidizado, possivelmente devido à moagem do combustível antes da combustão, situação que já tinha sido observada por Chimenos et al. (1999) [202].

O local de recolha de amostra também é um fator determinante na distribuição granulométrica, visto que as amostras recolhidas nos ciclones, em todas as unidades de combustão, apresentam dimensões inferiores aos restantes locais de recolha.

4.1.1.3 Separação granulométrica via húmida

Os resultados da separação granulométrica via húmida, em %, para as amostras da 1ª campanha de amostragem na unidade de Mozelos (Fig. 20) revelam que a fração >150 µm varia entre 2,67 (M1 CE) e 28,89 % (M1 P), a fração 75-150 µm varia entre 10,67 (M1 CE) e 21,02 % (M1 P), a fração 45-75 µm varia entre 15,14 (M1 CE) e 23,96 % (M1 P), a fração 25-45 µm varia entre 15,44 (M1 P) e 26,16 % (M1 CE) e a fração <25 µm varia entre 10,69 (M1 P) e 45,35 % (M1 CE).

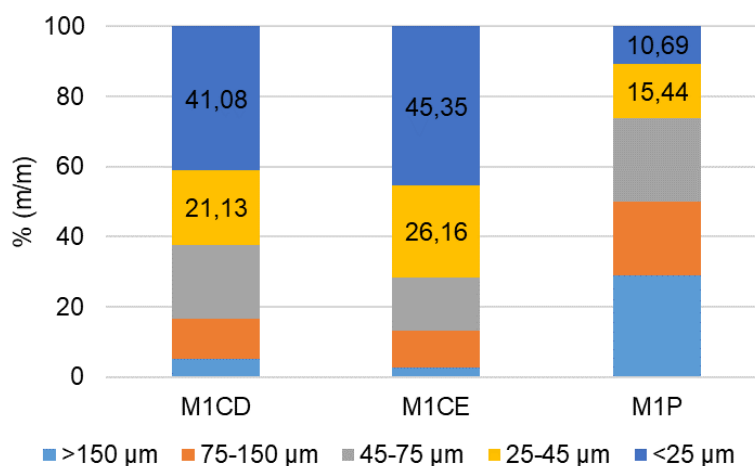


Figura 20 Resultados da separação granulométrica via húmida das amostras de cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas na 1ª campanha de amostragem na unidade de Mozelos, expressos em %.

À semelhança dos resultados da separação granulométrica via seco, a distribuição granulométrica nas amostras M1 CD e M1 CE é semelhante e diferente na amostra M1 P.

Com base nestes resultados, a amostra M1 P não possui potencial para aproveitamento em materiais cimentícios de acordo com norma EN 450-1 (2012) [200], uma vez que nesta se estabelece que a percentagem de cinzas retidas no peneiro de 45 µm (separação granulométrica via húmida), não pode ser superior a 40 %. No entanto, as amostras M1 CD e M1 CE, demonstram potencial para introdução em materiais cimentícios relativamente à dimensão das partículas, porém, é necessário estudar a composição química de acordo com a norma EN 450-1 (2012) [200].

4.1.1.4 Análise de partículas através de SEM/EDS – Unidade de Mozelos

As experiências de SEM/EDS (Fig. 21) mostram partículas de grandes dimensões e com formas alongadas, o que pode explicar as diferenças nos resultados de distribuição granulométrica, quando comparadas as diferentes técnicas utilizadas. Isto é, partículas alongadas podem passar os peneiros através da sua largura (menor em comparação com o comprimento) comprometendo a classificação granulométrica, esta situação não se verifica no caso da análise por difracção laser, uma vez que tanto a largura como o

comprimento da partícula contribuem para a difusão geral e são incluídos no resultado. Entretanto, verifica-se que nas cinzas captadas no precipitador eletrostático ocorrem partículas de maior dimensão que nas cinzas captadas no ciclone. Além disso as partículas da amostra M1 P apresentam formas mais irregulares e alongadas enquanto as partículas das amostras M1 CD e M1 CE apresentam tendencialmente formas mais arredondadas e/ou esféricas, o que corrobora as observações anteriores.

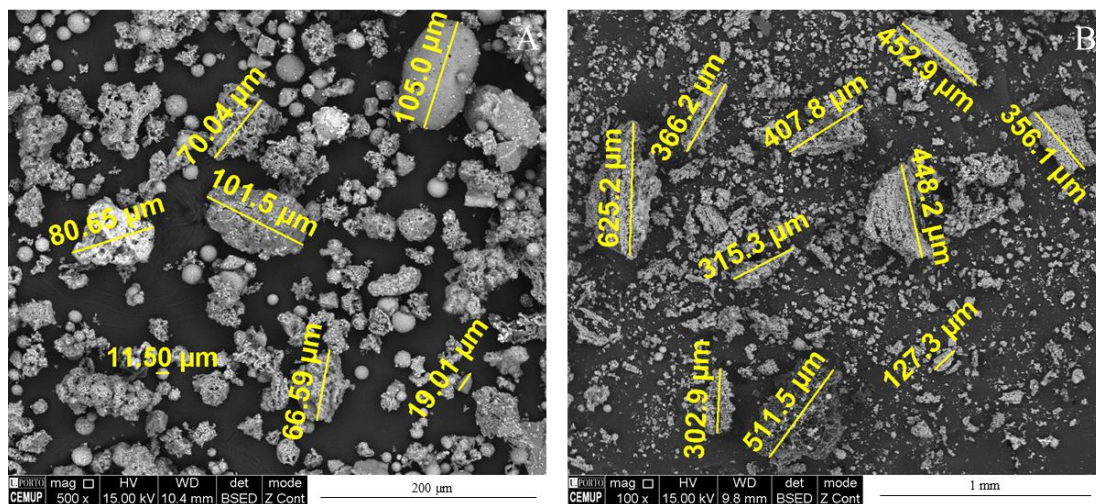


Figura 21 Exemplos de medições de partículas em SEM/EDS nas amostras globais de: A) CPC recolhidas no ciclone ($\times 500$); B) CPC recolhidas no precipitador eletrostático ($\times 100$).

Verifica-se que a distribuição granulométrica varia de amostra para amostra o que pode ser explicado devido a vários fatores e à sua conjugação, incluindo: o sistema de captura de cinzas, a temperatura de combustão, a dimensão das partículas do pó de cortiça, as condições atmosféricas, entre outras razões [39, 62, 81, 86, 92].

Todavia, os resultados, em todas as técnicas utilizadas, permitem diferenciar de forma rápida e simples as cinzas volantes das cinzas de fundo, assim como as cinzas volantes, recolhidas no ciclone das recolhidas no precipitador eletrostático.

4.1.2 Cor e morfologia das partículas

4.1.2.1 Cor das amostras das cinzas de pó de cortiça como recebidas

As cinzas também podem ser classificadas em função da sua cor, permitindo distinguir cinzas que contêm uma grande quantidade de óxidos de ferro e de carbono na forma de biochar [41, 57, 203]. Esta propriedade foi estudada para as cinzas de carvão e verificou-se que a cor das cinzas é definida por alguns componentes químicos como o ferro (Fe) e o óxido de cálcio (CaO) mas também pela forma e tamanho das partículas [204].

Assim, verifica-se entre as amostras estudadas que (Fig. 22):

- i) as amostras M P e LV4 são as que apresentam uma coloração mais escura o que pode indicar uma elevada presença de biochar [41, 76];
- ii) nas amostras M CE e M CD é possível observar macroscopicamente algumas partículas de coloração alaranjada, possivelmente contendo ferro;
- iii) as amostras M P, LV1 e LV4 apresentam partículas escuras de dimensões maiores comparativamente às restantes amostras. Dentro destas, a amostra LV1 apresenta uma cor cinza-escuro a negro e maior quantidade de partículas de grandes dimensões, por ser uma amostra de cinzas de fundo.

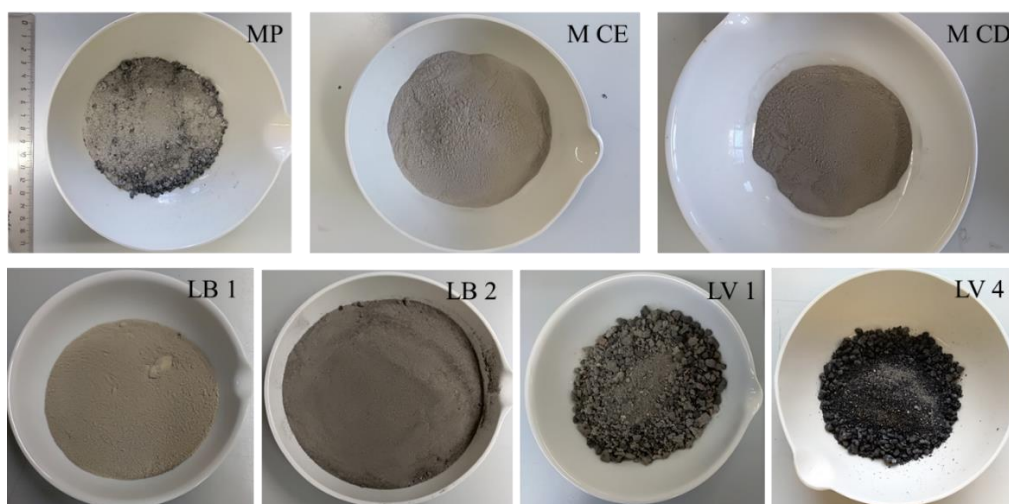


Figura 22 Fotografias das cinzas de pó de cortiça utilizadas para a classificação macroscópica da cor das amostras.

4.1.2.2 Morfologia das partículas de pó de cortiça

O pó de cortiça (tal como recebido) é composto maioritariamente, por 2 classes de partículas, os fragmentos de cortiça (FgC) e os silicatos (Si) (Fig. 23A). Os primeiros são tecidos celulares originais da cortiça e os últimos são o resultado de aglomerações de partículas ao pó de cortiça, durante as operações de colheita processamento, transporte, entre outras.

As dimensões dos fragmentos de cortiça, muito superiores aos silicatos, variam entre cerca de 200 μm e mais de 1000 μm (Fig. 23A) e apresentam formas irregulares. As partículas mais claras (Fig. 23A), maioritariamente constituídas por silício, são menos frequentes na amostra e apresentam formas angulares.

No interior das paredes celulares dos fragmentos de cortiça, maioritariamente compostas por carbono, observou-se a presença de alguns idioblastos (Fig. 23B), compostos por cálcio e silício (Anexo I – Estampa 1, Fig. C) e observou-se que na presença ou ausência de idioblastos, os fragmentos de cortiça apresentam morfologia distinta (Fig. 23B-C1).

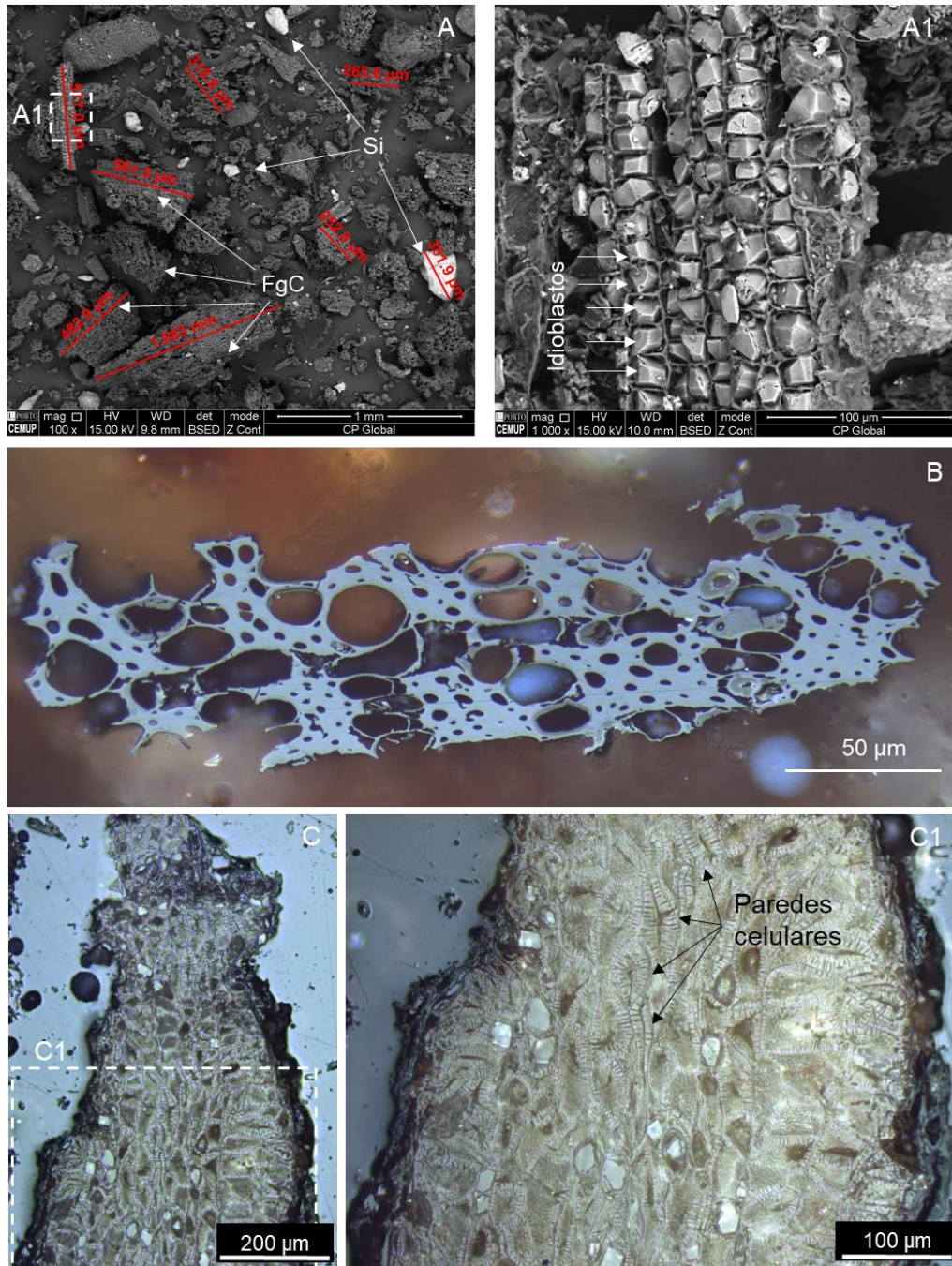


Figura 23 Imagens SEM E MOR de partículas de pó de cortiça (SEM – A e A1, MOR – B, C e C1): A) vista geral da amostra de pó de cortiça da unidade de Mozelos como recebida ($\times 100$) com medição de algumas partículas de maiores dimensões e identificação de fragmentos de cortiça (FgC) e silicatos (Si); A1) ampliação do retângulo tracejado em “A” ($\times 1000$); B) vista geral de uma partícula de cortiça sem a presença de idioblastos ($\times 50$); C) vista geral de uma partícula de cortiça com a presença de idioblastos ($\times 10$); C1) ampliação do retângulo tracejado em “C1” ($\times 20$);

4.1.2.3 Morfologia das partículas de cinzas de pó de cortiça

Todas as amostras de cinzas de cortiça, recolhidas na 1^a campanha de amostragem foram avaliadas por SEM/EDS e MOR para determinar as principais classes de partículas, de acordo com os procedimentos já publicados [77, 85]. Assim, de forma muito sucinta, são enumeradas as principais classes de partículas (morfologicamente) em cada local de amostragem e algumas partículas descritas mais detalhadamente.

4.1.2.3.1 Cinzas de pó de cortiça da unidade de Mozelos

As cinzas do ciclone (CD e CE) apresentam 5 classes de partículas (Fig. 24A-B), o char (Ch), as relíquias de cálcio (RCa), o quartzo (Qz), os aluminossilicatos (Al-Si) e as microesferas (Mesf). As cinzas do precipitador eletrostático (P) apresentam 3 classes de partículas (Fig. 24C-D), o Char (Ch), as relíquias de cálcio (RCa) e as microesferas (Mesf).

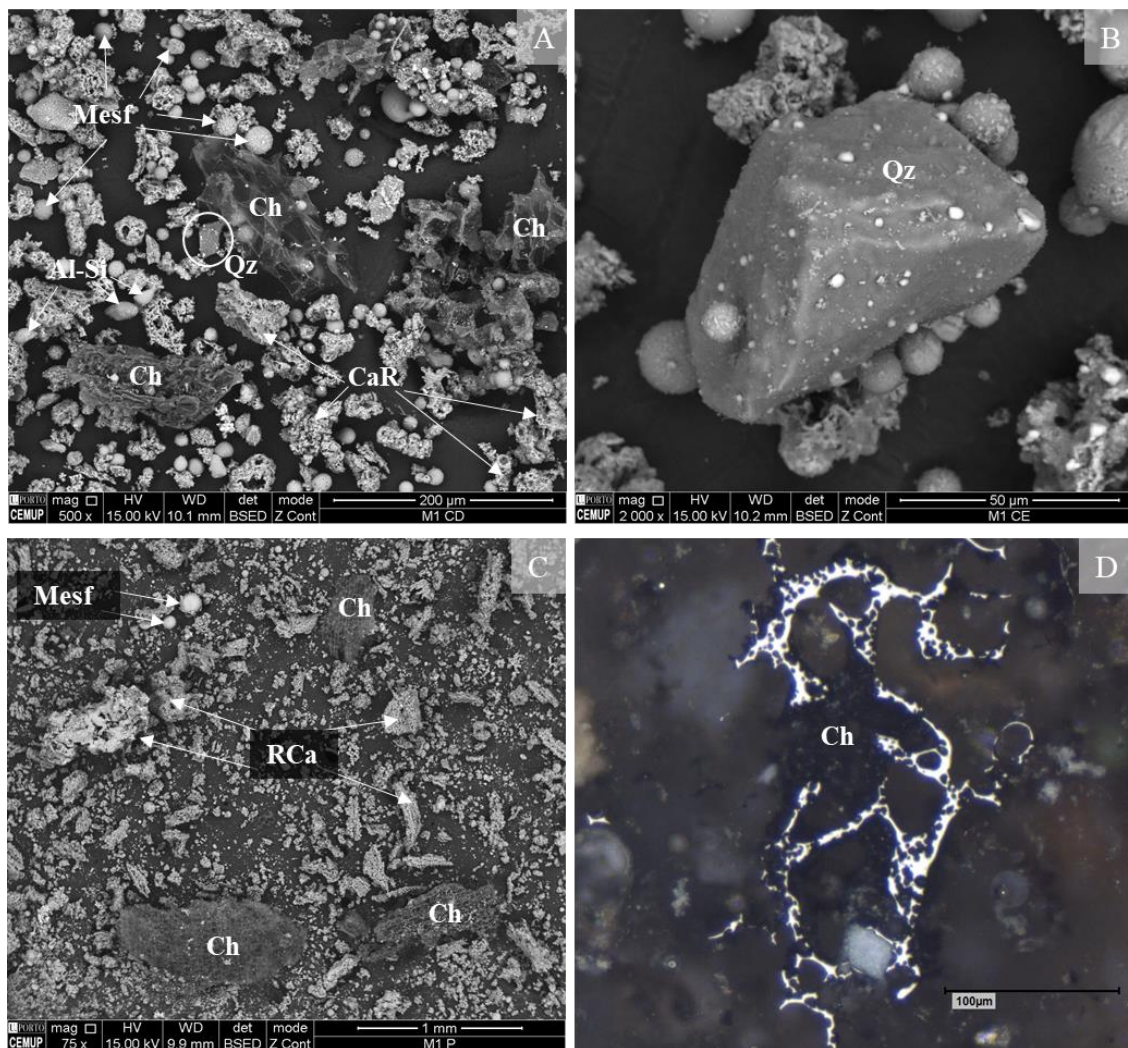


Figura 24 Resultados de microscopia (SEM/EDS – A, B e C; MOR – D) das classes de partículas das amostras globais de cinzas de pó de cortiça da unidade de Mozelos: A) Amostra M1 CD ($\times 500$); B) Amostra M1 CE ($\times 2000$); C) Amostra M1 P ($\times 75$); D) Exemplo de uma partícula de biochar.

4.1.2.3.2 Cinzas de pó de cortiça da unidade de Cortiçadas de Lavre

As amostras LB1 e LB2 apresentam 4 classes de partículas (Fig. 25), as relíquias de cálcio (RCa), as microesferas (Mesf), o quartzo (Qz) e os aluminossilicatos (Al-Si). É importante destacar a ausência de char nestas amostras, preliminarmente pode-se concluir que este sistema de combustão apresenta mais eficiência que os restantes, o que será corroborado pelas análises de LOI e de carbono fixo.

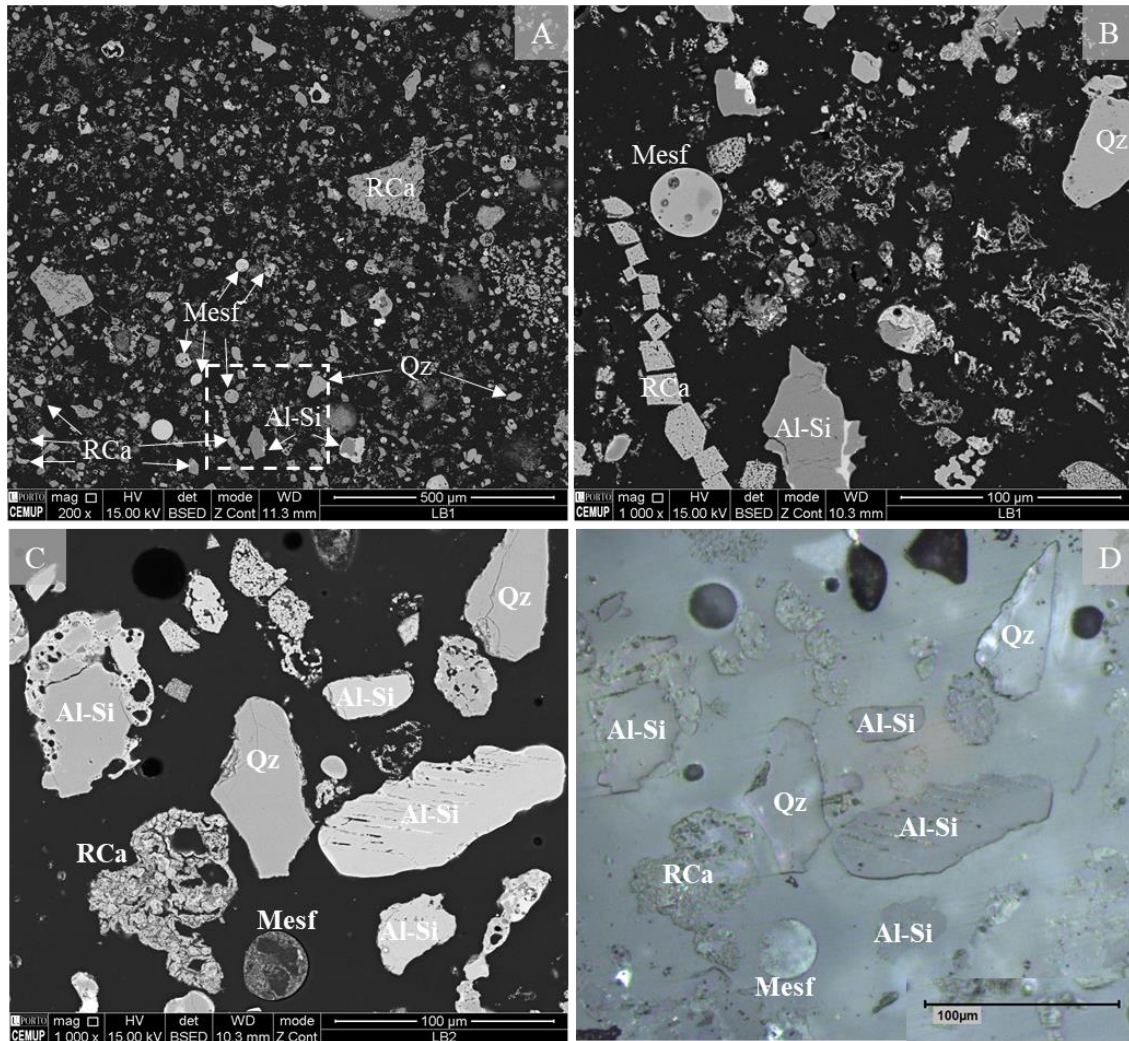


Figura 25 Resultados de microscopia (SEMEDS – A, B e C; MOR – D) das classes de partículas das amostras globais de cinzas de pó de cortiça da unidade de Cortiçadas de Lavre (sistema de combustão em grelha fixa): A) Amostra LB1 ($\times 200$); B) Ampliação da zona a tracejado da imagem “A” ($\times 1000$); C) Amostra LB2 ($\times 1000$); D) Amostra LB2 (MOR).

A amostra LV1 é composta por 3 classes de partículas (Fig. 26A) os aluminossilicatos (Al-Si), as partículas de cálcio (PCa) e as partículas vítreas fundidas (Pvf), estas últimas apresentam uma matriz muito complexa que foi identificada pelos espectros SEM/EDS identificados (Fig. 26A1) com diversos elementos a serem detetados, como o Si, Al, Ca, Fe, Ti, Mg, entre outros.

A amostra LV4 apresenta 5 classes de partículas (Fig. 26B-C): relíquias de cálcio (RCa), microesferas (Mesf), quartzo (Qz), aluminossilicatos (Al-Si) e Char (Ch).

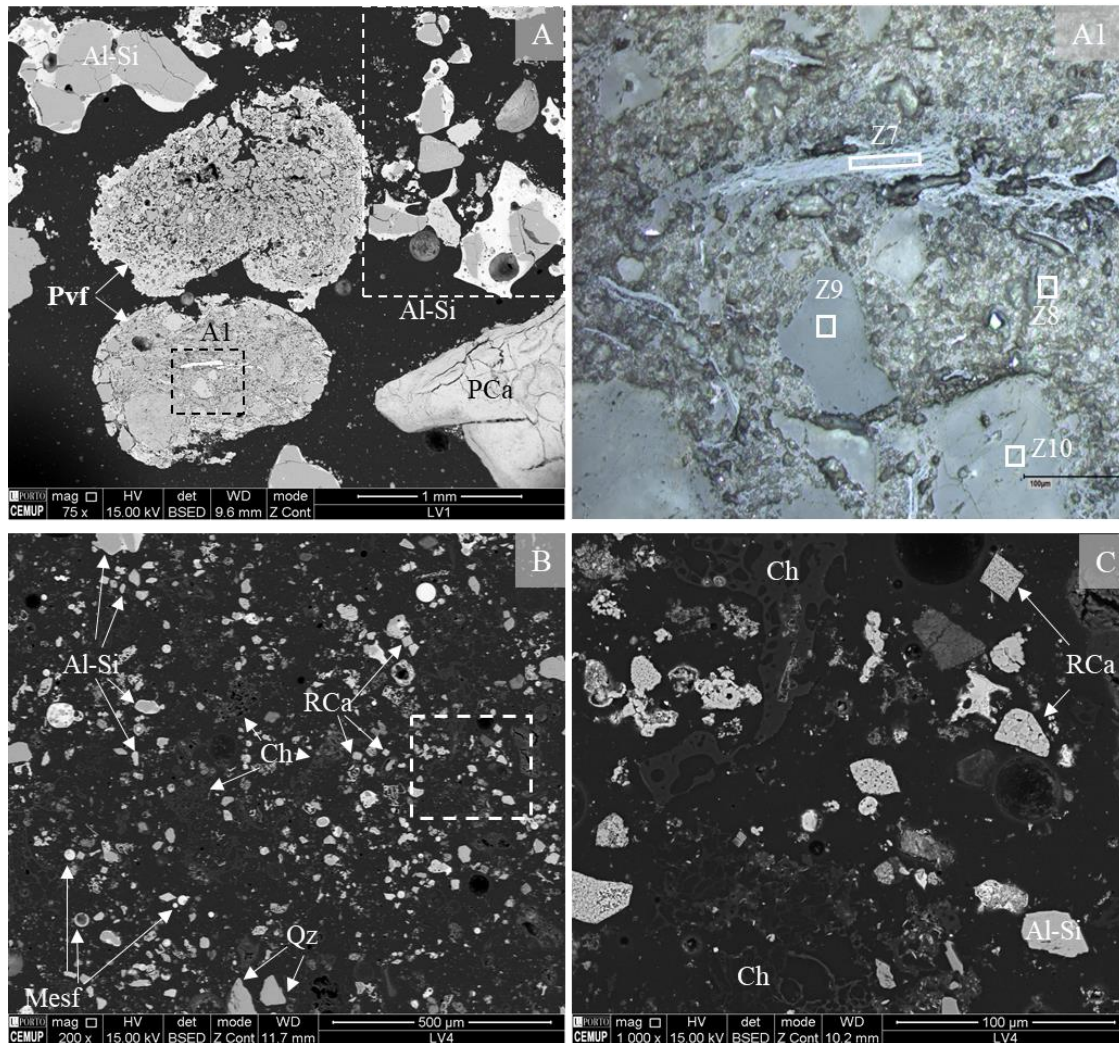


Figura 26 Resultados de microscopia (SEMEDS – A, C e D; MOR – B) das classes de partículas das amostras globais de cinzas de pó de cortiça da unidade de Cortiçadas de Lavre (sistema de combustão em leito fluidizado): A) Amostra LV1 ($\times 75$); A1) Ampliação da zona a tracejado da imagem “A”; B) Amostra LV4 ($\times 200$); C) Ampliação da zona a tracejado da imagem “B” ($\times 1000$).

Através da morfologia das partículas é possível observar que o local de recolha de amostras influencia a forma e o tamanho das partículas, no entanto, a sua composição será determinada e discutida nos tópicos seguintes com especial atenção para as diferenças entre os locais de recolha e as tecnologias de combustão.

4.1.3 Determinação de pH e condutividade elétrica das cinzas de pó de cortiça

Os valores de pH das cinzas de cortiça estudadas variam entre 12,1 e 13,7 (Tabela 3), valor elevado e com caráter básico, em concordância com os valores observados noutros tipos de cinzas de biomassa, que foi atribuído à presença de óxidos de metais alcalinos e alcalinoterrosos como o CaO, o MgO, o K₂O e o Na₂O [83, 84, 201, 205–207].

Nas amostras recolhidas na unidade de Mozelos (1^a campanha de amostragem), o pH não variou, tendo sido determinado o valor de 13,7 para as 3 amostras (M1 CD, M1 CE

e M1 P), no entanto, nas amostras recolhidas na unidade de Cortiçadas de Lavre existe uma pequena variação do valor de pH entre 12,1 (LV1) e 12,4 (LB2 e LV4).

Os valores de pH mais baixos nas amostras de Cortiçadas de Lavre estão possivelmente relacionados com o período de armazenamento das cinzas, uma vez que o pH diminuiu com o aumento do tempo de armazenamento [208].

Tabela 3 Resultados de pH e condutividade elétrica nas CPC recolhidas na 1ª campanha de amostragem na unidade de Mozelos e de Cortiçadas de Lavre de acordo com a norma EN 15933-2012.

Parametros	Amostra						
	M1 CD	M1 CE	M1 P	LB1	LB2	LV1	LV4
pH	13,7	13,7	13,7	12,3	12,4	12,1	12,4
C.E. (mS/cm)	16,4	20,3	21,9	9,3	13,5	5,4	11,2

A condutividade elétrica das amostras recolhidas na unidade de Mozelos varia entre 16,4 mS/cm (M1 CD) e 21,9 mS/cm (M1 P). As amostras de Cortiçadas de Lavre apresentam valores de condutividade elétrica inferiores à unidade de Mozelos e variam entre 5,4 mS/cm (LV 1) e 13,5 mS/cm (LB 2).

Estes valores indicam uma quantidade mais elevada de elementos solúveis nas amostras da unidade de Mozelos, uma vez que a condutividade elétrica pode ser assumida como uma medida indireta da salinidade das cinzas [209] à semelhança do que acontece em solos [210]. Esta relação será abordada com mais detalhe no tópico 4.1.9 (separação gravimétrica: determinação da fração leve, densa e elementos solúveis).

Nos dois sistemas de combustão da unidade de Cortiçadas de Lavre, as cinzas volantes apresentam valores superiores de condutividade elétrica comparativamente com as cinzas de fundo, em consonância do que já tinha sido observado para outras cinzas de biomassa [82].

4.1.4 Análise imediata das amostras recolhidas na 1ª campanha de amostragem

Os resultados da análise imediata (% (m/m)), em base seca (exceto teor de humidade), do pó de cortiça e das cinzas resultantes da sua combustão são apresentados (Anexo IV) e projetados num diagrama ternário caracterizado pela comparação de três parâmetros da análise imediata (teor de cinzas, matéria volátil, carbono fixo; Fig. 27), originalmente desenhado para materiais à base de biomassa [72].

Tendo em conta os resultados do combustível (PCM e PCL), nenhum dos valores são semelhantes para as amostras globais de Mozelos e Cortiçadas de Lavre (Anexo IV). O combustível de Mozelos contém mais cinzas (triplo), enquanto o combustível de

Cortiçadas de Lavre contêm mais humidade (dobro), mais matéria volátil (1/5) e mais carbono fixo (1/3). Estes resultados explicam por que a combustão em leito fluidizado deve ser a tecnologia escolhida para queimar o pó de cortiça de Mozelos, enquanto o pó de cortiça de Cortiçadas de Lavre pode ser queimado através de um combustor em grelha [211].

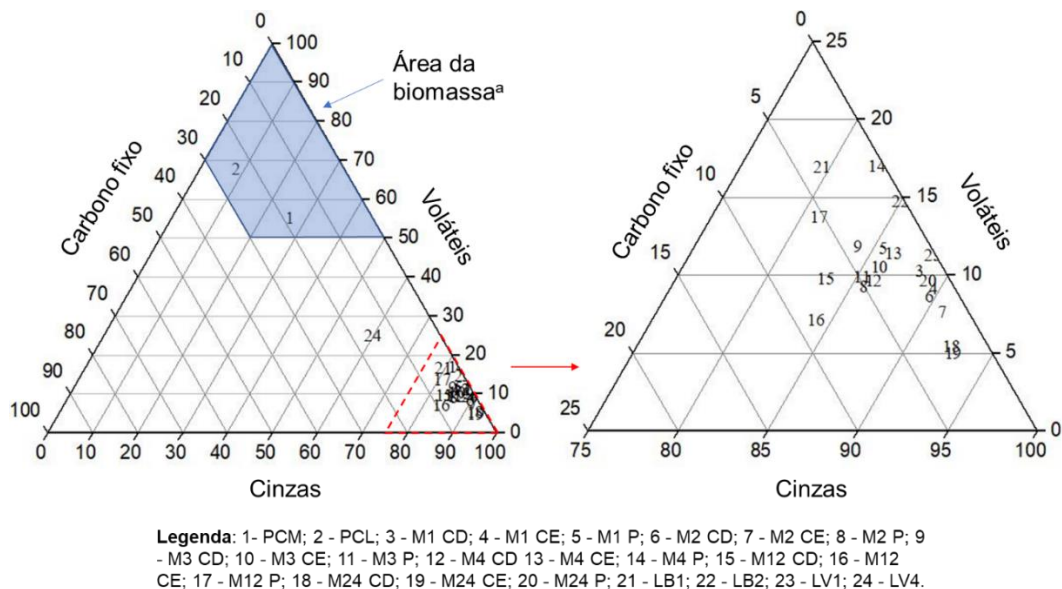


Figura 27 Projeção dos resultados das análises imediatas do pó de cortiça e das cinzas de cortiça; área da biomassaª- [72]

Nas cinzas (Anexo IV), a humidade varia de 0,44 % (M1 P) a 2,25 % (LV4), no entanto, com exceção da amostra LV4, todas as amostras apresentam teores de humidade inferiores a 1 %; o conteúdo de matéria volátil varia de 9,23 % (M1 CE) a 25,35 % (LV4); o teor de cinzas varia entre 59,83 % (LV4) e 89,60 % (M1 CE) e o teor de carbono fixo varia entre 0,14 % (LV1) a 14,83 % (LV4).

De acordo com a classificação no diagrama triangular (Fig. 27), as amostras de pó de cortiça das duas unidades estão dentro dos limites encontrados por Vassilev et al. (2014) [72] para a biomassa (numa base seca – b.s.: cinzas <30 %, matéria volátil >50 %, e carbono fixo <30 %).

No caso das amostras de cinzas, o parâmetro dominante é o conteúdo das cinzas que varia entre 60 e 93 % com valores mais baixos de matéria volátil (<26 %) e carbono fixo (<15 %), assim, devido ao menor teor de cinzas e ao maior teor de matéria volátil a amostra LV4 é a única amostra, que está posicionada fora da zona traçada para as amostras de cinzas estudadas (Fig. 27).

Aumentando o diagrama ternário na zona traçada para as cinzas estudadas, é possível observar que as amostras das duas unidades apresentam posições semelhantes,

porém, devido ao maior conteúdo em matéria volátil, as amostras da unidade de Cortiçadas de Lavre estão projetadas numa posição superior.

As comparações dos resultados das amostras mostram que são muito homogéneas nos valores obtidos para o carbono fixo, no entanto a amostra LV4 apresenta valores superiores comparativamente às restantes amostras e, conseqüentemente, é a amostra com maior potencial teórico para a recuperação de materiais ricos em carbono [212–214], que será discutido no tópico 5.3.

Contudo, a amostra do precipitador eletrostático da unidade de Mozelos apresenta particularidades que podem viabilizar a recuperação de biochar com dimensão superior a 75 μm , como (i) valores de carbono fixo acima de 5 % em mais que uma campanha de amostragem, (ii) cor mais escura nas frações mais grosseiras ($\geq 75 \mu\text{m}$), onde normalmente se concentra o char [78, 85, 213–216] e (iii) propriedades do biochar observadas através de SEM/EDS e MOR. Todas estas características serão alvo de uma discussão mais detalhada no tópico 5.3.

4.1.5 Determinação dos óxidos principais (FRX) e do LOI nas amostras recolhidas na 1ª campanha de amostragem

Os resultados de óxidos principais estão expressos na base cinzas (LOI excluído) e normalizados para 100 % a fim de fazer a comparação entre os diferentes locais amostrados. Este método de tratamento dos resultados é extensivamente utilizado em estudos de cinzas de biomassa e de carvão (ex.: [161, 217, 218]).

No tópico 4.1 serão apresentados e discutidos os resultados das amostras de CPC recolhidas na 1ª campanha de amostragem nas duas unidades industriais (Mozelos e Cortiçadas de Lavre). A análise destes resultados permite comparar as amostras de diferentes locais de captura de cinzas num mesmo sistema de combustão e entre diferentes sistemas de combustão. Além disso, serão discutidos os teores de enriquecimento das amostras da unidade de Mozelos relativamente ao pó de cortiça de origem (PCM950).

No tópico 4.1.5.3, todas as amostras serão classificadas com base nos grupos químicos inorgânicos, esta classificação permite antever potenciais soluções de valorização para as CPC.

Por fim, no tópico 4.2 será apresentada e discutida a variação na quantidade de óxidos principais nas amostras recolhidas no mesmo local de amostragem em datas diferentes, com o objetivo de avaliar as variações na composição das cinzas em datas de recolha distintas.

4.1.5.1 Pó de cortiça calcinado a 950 °C (unidade de Mozelos)

A amostra PCM950 é maioritariamente constituída por SiO_2 (77,5 %) seguido pelo Al_2O_3 (7,7 %) pelo CaO (7,3 %), pelo K_2O (2,6 %) e pelo Fe_2O_3 (2,2 %), os restantes óxidos apresentam concentrações inferiores a 1 % (Tabela 4).

O LOI apresenta um valor baixo (2,1 %), devido à combustão controlada e eficiente que o forno laboratorial proporciona e ao elevado tempo de residência da amostra no forno (2 h).

Observa-se que o pó de cortiça após combustão eficiente é maioritariamente constituído por SiO_2 , em grande parte proveniente de areias siliciosas (observadas em SEM/EDS) durante as várias etapas do processo, uma vez que o quartzo cristaliza a temperaturas superiores a 1000 °C [219].

4.1.5.2 Cinzas de pó de cortiça

Em termos de óxidos principais, a composição das CPC (Tabela 4) é dominada pelo SiO_2 (32-66 % (m/m)) e pelo CaO (18-46 % (m/m)) com os restantes óxidos a apresentarem valores inferiores a 10 % (m/m).

O CaO observado noutras cinzas de cortiça foi superior ao observado nas cinzas estudadas enquanto o SiO_2 apresentou valores similares (exceto amostra LV1), no entanto, ambos estão dentro do intervalo de valores observados noutras cinzas de biomassa (Tabela 4).

O conteúdo de SiO_2 é mais elevado nas cinzas de fundo do combustor com leito fluidizado, muito possivelmente derivado da utilização de areia (rica em sílica) na cama do reator [220].

O CaO pode ser gerado por decomposição do CaCO_3 imediatamente após a queima do combustível [221], e o seu conteúdo, influenciado pela biomassa de origem é habitualmente superior em cinzas de biomassas lenhosas [32, 33, 61, 65].

O maior conteúdo de CaO e menor de SiO_2 nas amostras dos ciclones (leito fluidizado) em comparação com as amostras dos ciclones (grelha), estão muito possivelmente relacionados com a temperatura de combustão, uma vez que os compostos de carbonatos são produzidos a temperaturas inferiores a 500 °C [222] enquanto os compostos de sílica são produzidos a temperaturas superiores a 800 °C [223–225].

Nas cinzas estudadas, o Al_2O_3 e o K_2O , apresentam valores médios entre 6 e 7 %, superiores aos observados para cinzas de cortiça, mas dentro do intervalo de valores observados para cinzas de biomassa (Tabela 4).

O MgO , com maior conteúdo nas cinzas da unidade de Mozelos, é superior nas cinzas estudadas comparativamente a outro estudo de cinzas de cortiça (Tabela 4), no entanto não se observa um padrão concordante de enriquecimento/depleção entre as cinzas volantes e as cinzas de fundo à semelhança do observado em cinzas de madeira [57]. O maior conteúdo de MgO nos ciclones comparativamente ao precipitador está relacionada com a condensação de MgO na superfície das partículas, uma vez que a temperatura no interior dos ciclones é superior à do precipitador eletrostático.

Os restantes óxidos, SO_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O e Cr_2O_3 , apresentam valores médios inferiores a 5 %, concordantes com outro estudo para cinzas de cortiça (Tabela 4).

Nas cinzas de cortiça estudadas por Ramos et al. (2014) [75], os valores de TiO_2 (0,3 %) são semelhantes aos observados nas amostras da unidade de Cortiçadas de Lavre (0,3-0,5 %), no entanto, são cerca de 5 a 10 vezes inferiores aos observados nas amostras da unidade de Mozelos (Tabela 4).

O conteúdo de óxidos principais nas cinzas estudadas, estão dentro do intervalo de valores observados para as cinzas de biomassa, com exceção do TiO_2 (amostras da unidade de Mozelos), que apresenta valores superiores.

Estes resultados indicam que as amostras da unidade de Mozelos, principalmente a amostra M1 CE, apresentam maior potencial para a concentração e recuperação de TiO_2 através de métodos, entretanto publicados [77, 85]. Com base nestas observações a amostra M1 CE foi selecionada para a concentração de esferas de titânio descritas no tópico 5.4.

O LOI, uma das propriedades químicas mais importantes nas amostras de cinzas provenientes de diferentes materiais, é um parâmetro que se refere à perda em massa das amostras sólidas, através da perda de humidade, carbono, carbonatos, entre outros e que permite inferir a quantidade de carbono não queimado (biochar) que permanece nas cinzas [226, 227].

Tabela 4 Óxidos principais e LOI das amostras de pó de cortiça e de cinzas de pó de cortiça recolhidas na Empresa Relvas II e das amostras de cinzas de cortiça ^(a)[75] e de cinzas de biomassa ^(b)[57, 223, 226, 228–233]), estudadas por outros autores, expressos em % (m/m)

Óxidos principais		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	LOI
Pó de cortiça de Mozelos (PCM950)		7,3	77,5	7,7	2,6	0,9	0,3	0,1	2,2	0,5	0,1	0,8	2,1
Cinzas Mozelos	M1 CD	37,1	33,0	7,1	5,9	5,8	3,0	2,9	2,4	1,7	0,4	0,7	15,1
	M1 CE	36,0	32,9	7,0	6,2	6,2	3,2	2,8	2,5	2,1	0,4	0,7	13,3
	M1 P	40,9	33,6	6,3	5,8	3,3	1,9	3,8	2,1	1,0	0,4	0,8	17,2
Cinzas Lavre	LB1	41,9	37,1	5,1	8,3	1,8	1,6	0,8	1,5	0,4	0,4	1,1	21,5
	LB2	30,4	45,5	7,6	8,4	1,6	1,5	0,5	2,2	0,5	0,3	1,4	15,9
	LV1	17,5	65,9	5,1	6,3	0,9	0,6	0,1	2,1	0,3	0,2	1,0	10,7
	LV4	46,3	32,3	5,6	7,7	1,7	1,6	0,8	2,0	0,4	0,4	1,1	40,9
Literatura	Cinzas de cortiça ^a	47,7	39,0	3,7	2,2	1,4	0,9	0,8	2,0	0,3	-	2,1	14,9
	Cinzas Min	7,7	2,5	0,5	1,3	1,4	0,7	0,8	0,4	0,0	0,2	0,1	2,2
	biomassa ^b Máx	64,5	66,4	19,7	55,0	11,9	5,4	10,3	10,2	1,0	2,7	5,9	34,1

O tempo e a temperatura de ignição foram mencionados como os fatores críticos que podem comprometer a reprodutibilidade e a comparabilidade dos resultados [234, 235], no entanto, os sais voláteis, a água estrutural e o carbono inorgânico também podem contribuir para a LOI em função das temperaturas de ignição utilizada.

No campo da ciência geológica, as condições de ignição são definidas entre 550 e 1000 °C por mais de 2 h, a fim de estimar o conteúdo de carbono orgânico e inorgânico [236, 237], enquanto no campo da ciência ambiental, o LOI é utilizado para fornecer uma estimativa aproximada das quantidades de matéria orgânica total, voláteis (500-550 °C) e carbonatos (900 °C) na fração sólida quando as amostras são aquecidas por períodos específicos [238, 239].

Neste estudo o LOI foi determinado a 1000 °C não só devido à necessidade de avaliar o conteúdo em carbono, mas também devido às cinzas de cortiça terem sido produzidas a temperaturas superiores a 900 °C.

Além disso, foram realizados alguns ensaios a temperaturas inferiores (550 °C) onde não se observou alteração na massa da amostra após 2 horas o que resultou no valor de LOI nulo ou por vezes negativo.

O valor médio de LOI determinado nas amostras de cinzas estudadas foi de 19,2 % (m/m), similar ao observado (14,2 % (m/m)) para outras cinzas de cortiça [75], contudo, varia desde 10,7 % (m/m) (LV1) até 40,9 % (m/m) (LV4), superior ao observado noutras cinzas de biomassa (Tabela 4).

As cinzas volantes do sistema de combustão em grelha da unidade de Cortiçadas de Lavre, apresentam LOI superior às cinzas de fundo, à semelhança do observado para

outras cinzas de biomassa [240], e que está possivelmente relacionado com o maior conteúdo em carbonatos e/ou carbono nas cinzas volantes.

A variação no conteúdo em óxidos principais e LOI, nas cinzas estudadas, poderá ser explicada por diversos fatores, como por exemplo o local de captura das cinzas, a eficiência da combustão ou até a humidade do pó de cortiça antes da combustão [32, 74, 241, 242].

4.1.5.3 Classificação das cinzas de pó de cortiça

Os resultados dos óxidos principais projetados num diagrama ternário (Fig. 28) permitem classificar as cinzas com base nos grupos químicos inorgânicos [34, 72]. Esta classificação é importante visto que permite prever qual a solução de valorização mais adequada para cada amostra, assim como os potenciais riscos para o meio ambiente. Assim, as cinzas de biomassa, principalmente dos grupos “K” e “CK”, mas também do grupo “S”, apresentam mais riscos ambientais comparativamente às cinzas do grupo “C”, no entanto, apresentam maior potencial de recuperação de elementos traço [161].

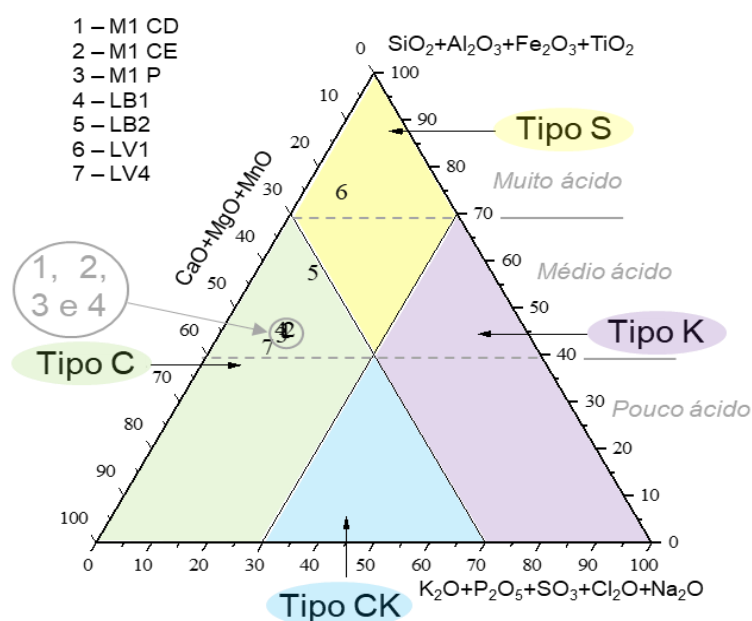


Figura 28 Classificação das cinzas de pó de cortiça com base nos grupos químicos inorgânicos acordo com a classificação proposta [34, 72].

Dentro das amostras recolhidas na 1ª campanha de amostragem, a amostra LV1 pertence ao grupo “Tipo S” (Siálico) e ao subgrupo “muito ácido” e as restantes amostras pertencem ao grupo “Tipo C” (Cálcico) e ao subgrupo “médio ácido”. Já tinha sido observado que a cinza de materiais lenhosos tem mais probabilidade de pertencer ao grupo Cálcico do que cinzas de outros tipos de biomassa, como por exemplo cinzas provenientes de biomassa herbácea [243]. Este grupo caracteriza-se por um pH alcalino

com possíveis compostos de baixa temperatura de fusão durante a combustão [244], enquanto o grupo Siálico é composto por materiais mais ácidos que consistem em minerais detríticos (por exemplo, silicatos) com maior estabilidade durante o tempo [211].

4.1.5.4 Possíveis soluções de valorização das cinzas de acordo com classificação de grupo inorgânico

Com base na sua classificação em grupos químicos inorgânicos, as cinzas de pó de cortiça teoricamente têm potencial para uso nas aplicações listadas na tabela 5, com maior ou menor apetência de acordo com a ordem do subgrupo usado [72].

Assim, teoricamente, a amostra LV1, apresenta maior potencial para recuperação da fração de Fe enriquecida em alguns elementos traço, recuperação de frações pesadas enriquecidas em elementos traço e produção de materiais refratários, entre outros (Tabela 5).

As restantes amostras apresentam maior potencial para neutralização de água e resíduos ácidos, correção e fertilização de solos, produção e recuperação de biochar, ligantes para materiais de baixa resistência, construção de sub-base rodoviária e como aditivo mineral pozolânico e ativador químico em cimento Portland, entre outros (Tabela 5).

As soluções de valorização testadas no decorrer deste programa de trabalhos foram propostas de acordo com diversos parâmetros estudados, no entanto, as recomendações apresentadas na tabela 5 foram determinantes na escolha das soluções de valorização mais adequadas assim como nas amostras a aplicar em cada solução. Com base nestas observações, na amostra LV1, será avaliada a recuperação da fração magnética (tópico 4.1.10). As restantes amostras serão avaliadas, através de outras técnicas analíticas, com o objetivo de eleger as que apresentam mais potencial para: (i) fertilização e correção de solos (tópicos 5.1 e 5.2); (ii) recuperação de biochar (tópico 5.3); (iii) concentração de titânio (tópico 5.4); (iv) imobilização de resíduos perigosos (tópico 5.5); (v) descoloração de soluções aquosas (tópico 5.6); (vi) produção de tijolos (tópico 5.7).

Tabela 5 Possíveis usos para as cinzas de biomassa, de acordo com a sua classificação em grupo inorgânico (adaptado de [72]).

Aplicação	Grupo	Sub Grupo
Materiais resistentes a ácidos	S, C	S-HA, C-LA, S-MA, C-MA
Carvões ativados	K, S, C, CK	K-LA, S-HA, S-MA, C-LA, K-MA
Adsorventes	S, C, K, CK	S-HA, C-LA, K-LA
Ligantes para materiais de baixa resistência	C, S, CK	C-LA, C-MA, S-HA, S-MA
Produção de biochar	C, CK, K, S	C-LA, C-MA, K-LA, K-MA, S-MA, S-HA
Tijolos	C, S, CK	C-LA, S-HA, C-MA, S-MA
Catalisadores	S, C, K, CK	S-HA, C-LA, K-LA
Concreto celular	C, S	C-LA, S-HA, C-MA, H-MA
Cimento - aditivo mineral pozzolânico e ativador químico	C, S, CK, K	C-LA, C-MA, S-MA, S-HA, K-MA
Cerâmica	S, K, CK, C	S-HA, S-MA, K-MA, K-LA, C-MA
Composto (agente de controle de cor e odor)	C	C-LA
Concreto	S, C, CK, K	S-HA, C-LA, S-MA, C-MA, K-MA
Blocos de construção	C, S, CK, K	C-LA, S-HA, C-MA, S-MA, K-MA
Materiais resistentes ao fogo e à prova de fogo	S, C	S-HA, C-LA, C-MA, S-MA
Combustível	K, CK, S, C	K-LA, K-MA, S-MA, C-MA, S-HA, C-LA
Vitro-cerâmica	S, K, CK, C	S-MA, K-MA, K-LA, C-MA
Esmalte (base de vitrificação para cerâmica)	C, K	C-LA, K-LA
Placas de gesso	C, K, CK	C-LA, K-LA
Imobilização e solidificação de resíduos perigosos	S, C	S-HA, C-LA
Materiais para paisagismo	S, C, CK, K	S-HA, S-MA, C-LA, C-HA, K-M, K-LA
Trabalhos de preenchimento e escavação de minas	C, S, CK	C-LA, S-HA, C-MA, S-MA
Agente neutralizante de tanino	C	C-LA
Neutralização de água e resíduos ácidos	C, CK, K, S	C-LA, K-LA, C-MA, K-MA, S-MA
Pigmentos	S, C, K	S-HA, C-LA, K-LA
Pozzolanas (reativas)	S, C, K	S-HA, S-MA, C-MA, K-MA
Recuperação de char	C, S, CK, K	C-LA, S-HA, C-MA, S-MA, K-MA, K-LA
Recuperação da fração de Fe enriquecida em alguns elementos traço	S, C, K, CK	S-HA, S-MA, C-MA, K-MA, C-LA, K-LA
Recuperação de frações pesadas enriquecidas em elementos traço	S, C, K, CK	S-HA, S-MA, C-MA, K-MA, C-LA, K-LA
Recuperação de elementos principais, secundários e traço solúveis em água	K, CK, C, S	K-LA, C-LA, K-MA, C-MA, S-MA, S-HA
Materiais refratários (minerais de sílica, silicatos de Ca, cal)	S, C	S-HA, C-LA
Construção de sub-base rodoviária	C, CK	C-LA, C-MA
Argamassas autocolantes	C, CK, K	C-LA, C-MA, K-LA, S-MA
Cinza de combustível autolimpante	C, K, CK	C-LA, K-LA, C-MA, K-MA
Fertilização e correção de solo	C, CK, K, S	C-LA, K-LA, C-MA, K-MA, S-MA, S-HA
Síntese de fibras minerais	S, C, K	S-HA, S-MA, C-MA, K-MA
Síntese de volastonita e outros silicatos de Ca e Ca – Mg	C, S	C-LA, C-MA, S-HA, C-MA

4.1.6 Análise química elementar das amostras recolhidas na 1ª campanha de amostragem

4.1.6.1 Pó de cortiça

Foram realizadas análises ao pó de cortiça de Mozelos calcinado em forno laboratorial a 475 °C (PCM475) e calcinado em forno laboratorial a 950 °C (PCM950) e ao pó de cortiça da unidade de Cortiçadas de Lavre calcinado em forno laboratorial a 475 °C (PCL475).

O pó de cortiça é maioritariamente constituído pelos elementos maiores, Ca, Al, K e Fe seguido pelos elementos menores, P, Mg, Mn, Na, S, Sr e Ti (Tabela 6). Os elementos traço com concentrações superiores a 100 ppm são o Ba e o Zn e com concentrações superiores a 10 ppm são os seguintes: Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Rb e o V (Tabela 6).

Assim serão discutidas as diferenças na composição em elementos maiores e menores nas amostras PCM475, PCM950 e PCL475. O Ca apresenta valores cerca de 4 a 5 vezes superior no pó de cortiça de lavre (22 %) em relação ao pó de cortiça de Mozelos (4-5 %).

O Al, o Fe e o Ti apresentam distribuições semelhantes e as suas concentrações apresentam a seguinte ordem: PCM950 > PCM475 > PCL475. Os elementos K, P, Mg, Mn, Na e Sr apresentam distribuições semelhantes e as suas concentrações seguem a seguinte ordem: PCM475 < PCM950 < PCL475.

Assim é possível concluir que após combustão o pó de cortiça da unidade de Mozelos tem maior concentração nos elementos Al, Fe e Ti e que o pó de cortiça de Cortiçadas de Lavre tem maior concentração nos elementos Ca, K, P, Mg, Mn, Na e Sr.

Estas diferenças nas concentrações podem permitir antever que as amostras da unidade de Mozelos apresentam maior potencial para concentração de titânio e que as amostras de Cortiçadas de Lavre apresentam maior potencial para a introdução em solos, caso as amostras de cinzas revelem a mesma tendência.

4.1.6.2 Cinzas de pó de cortiça

As CPC serão avaliadas em elementos maiores (>1 %), menores (1-0,1 %) e elementos traço (<0,1 %). Em diversos estudos, a maior parte dos elementos determinados nas cinzas de biomassa são elementos traço devido ao seu potencial tóxico, no entanto, os elementos Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, O, P, S e Si são habitualmente encontrados em concentrações superiores (elementos maiores e menores) [161].

Nas cinzas de cortiça, a concentração dos elementos maiores e menores em forma decrescente é a seguinte: Ca > K > Al > Mg > Fe > S (elementos maiores); P > Na > Ti > Mn > Sr (elementos menores), semelhante a outras cinzas de biomassa [161], no entanto, a concentração de Cl, O e Si não foi determinada nas cinzas de cortiça (Tabela 6).

A variação da concentração destes elementos nas diferentes amostras é descrita em seguida. No entanto, os elementos são igualmente classificados quanto à sua disponibilidade e divididos em elementos críticos [257] (excluindo os elementos terras raras - Be, Bi, Co, Ga, In, Li, Mg, Nb, P, Rb, Sb, Sc, Sr, Ti, V e W), elementos terras raras [258] (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y) e outros elementos (Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S, Sn, Th, U, Zn e Zr).

Tabela 6 Resultados ICP-MS das amostras de pó de cortiça e de CPC recolhidas nas unidades de Mozelos e Cortiçadas de lavre (ppm, exceto indicação); valores da literatura, Cinzas Volantes de Biomassa (CVB^a - [41, 57, 81, 96, 161, 208, 223, 229, 230, 232, 245–254]); Cinzas de Fundo de Biomassa (CFB^b - [96, 161, 208, 245–254]); Crosta continental superior (CCS^c - [255]); Clarke para cinzas de plantas (CCP^d - [256]).

Amostras		Mozelos					Lavre					Literatura		CCS ^c	CCP ^d	
		PCM 475	PCM 950	M1CD	M1CE	M1P	PCL 475	LB1	LB2	LV1	LV4	CVB ^a	CFB ^b			
Elementos maiores	Ca*	4,3	5,1	22,5	22,6	24,2	22,2	24,4	18,4	10,5	19,7	(4,4-28,0)	(1,5-30,0)	3,6	23,5	
	K*	0,8	2,0	3,5	4,0	4,0	4,4	3,9	3,7	3,0	3,8	(1,8-16,0)	(0,3-7,0)	2,8	26,7	
	Al*	1,1	3,9	2,7	2,8	2,6	0,5	2,1	3,5	2,3	1,8	(0,4-2,8)	(0,4-4,0)	15,4	0,5	
	Mg*	0,4	0,5	2,6	2,9	1,4	0,8	0,8	0,8	0,4	0,6	(2,2-5,0)	(0,5-4,0)	2,5	4,4	
	Fe*	1,1	1,4	1,2	1,2	1,1	0,3	0,7	1,1	1,1	0,7	(0,2-5,9)	(0,4-2,0)	5,0	0,3	
Elementos menores	S	-	-	7800,0	7600,0	11200,0	0,2	2500,0	1700,0	500,0	1900,0	(0,3-2,5)*	153,0	-	-	
	P	0,1	0,1	7530,0	7880,0	5760,0	0,5	5350,0	5020,0	1980,0	4210,0	(0,4-2,3)*	(0,7-2,0)*	1500,0	48980,0	
	Na	0,1	0,6	4230,0	4160,0	4600,0	0,2	6230,0	7710,0	6010,0	4900,0	(500,0-12000,0)	(300,0-10000,0)	32700,0	11490,0	
	Mn	675,0	890,0	2550,0	2593,0	2492,0	2647,0	2362,0	2134,0	1099,0	1860,0	(100,0-30300,0)	(0,3-2,7)*	-	-	
	Ti	0,0	0,2	1410,0	1230,0	2960,0	0,0	1470,0	1940,0	1320,0	1100,0	91,0	-	6400,0	61,0	
	Sr	287,2	365,0	1051,0	1088,0	1080,0	1116,5	1226,0	910,0	445,0	918,0	(300,0-2100,0)	(500,0-800,0)	320,0	776,0	
Elementos críticos	Be	0,9	2,0	1,0	2,0	1,0	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	(20,9-38)	-	2,1	20,0**	
	Bi	0,1	-	1,6	1,7	1,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,2	0,7	
	Co	4,5	5,5	8,1	9,0	6,5	3,4	4,5	5,1	3,9	3,7	-	(4,2-11,0)	17,0	5,9	
	Ga	2,5	9,8	4,6	4,2	5,0	1,2	4,1	5,6	4,9	3,4	37,7	-	17,5	1,5	
	In**	<0,02	0,0	20,0	30,0	<10,0	-	10,0	10,0	<10,0	<10,0	-	-	56,0	20,0	
	Li	-	-	19,4	21,2	19,3	-	10,4	13,5	15,9	8,5	37,3	-	24,0	-	
	Nb	0,1	6,1	0,1	0,2	2,0	-	3,4	4,7	4,0	3,1	0,5	-	27,0	4,5	
	Rb	30,4	99,4	71,1	72,1	81,4	-	110,6	105,7	77,1	91,5	453,0	-	82,0	714,0	
	Sb	0,3	1,1	0,4	0,7	1,1	0,5	1,0	0,9	6,0	0,7	(0,5-3,0)	(0,2-3,0)	0,4	1,6	
	Sc	1,8	4,4	2,8	3,0	2,8	1,4	2,2	3,3	2,6	2,0	2,1	-	14,0	0,3	
	V	18,0	33,0	27,0	25,0	27,0	8,0	17,0	26,0	18,0	12,0	(5,0-43,0)	(10,4-64,0)	97,0	19,0	
W	<0,1	1,1	0,4	0,2	0,7	0,3	0,5	0,7	0,7	0,4	0,5	-	1,9	2,8		
Elementos traço	La	-	21,4	16,4	18,0	15,6	-	14,6	20,6	12,9	11,0	2,4	-	31,0	2,9	
	Ce	-	43,5	30,8	33,1	30,5	-	29,2	41,4	26,8	21,7	3,5	-	63,0	10,0	
	Pr	-	5,1	3,5	3,8	3,5	-	3,3	4,7	3,0	2,4	0,3	-	7,1	1,0	
	Nd	-	17,2	13,5	12,5	13,1	-	12,3	17,8	11,4	9,4	1,8	-	27,0	4,1	
	Sm	-	3,4	2,2	2,4	2,3	-	2,2	3,2	2,1	1,8	0,6	-	4,7	0,5	
	Eu	-	0,6	0,4	0,4	0,4	-	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	-	1,0	0,3	
	Gd	-	2,4	1,9	2,0	2,0	-	1,6	2,2	1,5	1,2	0,6	-	4,0	0,8	
	Tb	-	0,3	0,2	0,3	0,2	-	<0,1	0,2	0,1	<0,1	0,1	-	0,7	0,2	
	Dy	-	1,3	1,6	1,5	1,1	-	1,1	1,6	1,2	0,9	0,5	-	3,9	0,6	
	Ho	-	0,3	0,3	0,3	0,3	-	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	-	0,8	0,2	
	Er	-	0,6	0,7	0,9	0,7	-	0,5	0,7	0,6	0,4	0,3	-	2,3	0,4	
	Tm	-	<0,1	0,1	0,1	0,1	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	-	0,3	0,1	
	Yb	-	0,5	0,7	0,8	0,7	-	0,4	0,6	0,6	0,3	0,8	-	2,0	0,4	
	Lu	-	<0,1	0,2	0,1	<0,1	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	-	0,3	0,1	
	Y	-	7,1	7,4	7,9	6,8	-	5,4	7,6	6,3	4,4	3,2	-	21,0	4,1	
	Outros elementos	Ag**	42,0	38,0	109,0	100,0	78,0	68,0	44,0	<20,0	<20,0	34,0	-	-	53,0	2240,0
		As	2,8	6,1	4,2	2,4	3,5	3,5	1,9	1,6	1,6	1,3	(0,1-45,0)	(0,8-3,0)	4,8	3,1
		Ba	163,6	401,0	546,0	713,0	348,0	738,1	831,0	813,0	404,0	667,0	(248,0-4300,0)	(802,0-2200,0)	628,0	796,0
		Cd	0,2	-	1,3	1,3	1,0	0,7	1,4	0,6	0,1	0,4	(1,0-60,0)	(0,2-5,0)	0,1	1,0
Cr		20,9	37,0	49,0	72,0	40,0	5,4	15,0	32,0	35,0	31,0	(18,0-290,0)	(25,0-320,0)	92,0	13,0	
Cu		41,9	43,1	224,0	259,9	183,5	103,6	100,5	89,3	63,4	64,3	(27,0-1100,0)	(69,0-200,0)	28,0	265,0	
Hg**		-	-	1,2	1,1	1,3	-	-	1,0	0,9	0,7	(0,2-1,7)	-	-	-	
Mo		0,6	0,8	1,0	1,1	1,1	0,5	1,1	1,4	1,2	1,8	(2,0-16,0)	(1,0-5,0)	1,1	10,0	
Ni		18,6	21,3	27,1	29,0	24,0	9,4	14,6	18,6	12,1	16,8	(12,2-102,0)	(22,0-200,0)	47,0	41,0	
Pb		14,9	30,9	29,9	30,8	27,1	19,9	56,2	54,8	176,2	16,2	(4,2-5318,0)	(4,0-79,0)	17,0	37,0	
Sn		2,2	4,9	4,4	2,1	5,7	-	1,7	1,7	1,2	1,2	(1,2-22,0)	(1,0-16,0)	2,1	5,0	
Th		1,7	7,7	4,9	5,4	5,2	0,6	5,4	7,8	5,4	3,9	0,3	-	10,5	0,1	
U		0,5	1,6	1,7	1,6	1,4	0,4	1,0	1,6	1,2	0,8	0,1	-	2,7	0,5	
Zn		188,9	113,3	187,4	204,2	141,4	105,8	85,3	70,5	93,7	52,9	(34,0-40000,0)	(30,0-950,0)	67,0	1606,0	
Zr		2,2	27,7	8,7	18,6	32,4	-	23,8	40,8	40,1	22,9	6,2	-	1,6	6,7	

* unidades em %; ** unidades em ppb; texto sublinhado - elementos críticos além do elementos traço.

4.1.6.2.1 Elementos maiores

A concentração de Ca varia entre 10,5 % (m/m) (LV1) e 24,4 % (m/m) (LB1), no entanto com exceção da amostra LV1 todas as amostras apresentam valores de Ca próximos de 20 % (m/m). O K varia entre 3,0 % (m/m) (LV1) e 4,0 % (m/m) (M1 CD e M1 CE), o Al varia entre 1,8 % (m/m) (LV4) e 3,5 % (m/m) (LB2), o Mg varia entre 0,4 % (LV1) e 2,9 % (m/m) (M1 CE), o Fe varia entre 0,7 % (m/m) (LV4) e 1,2 % (m/m) (M1 CD e M1 CE). Todos os elementos maiores presentes nas cinzas de cortiça apresentam concentrações dentro do intervalo observado noutras cinzas de biomassa, de acordo com os valores reportados na literatura (Tabela 6).

Entre os elementos maiores é importante destacar o Mg, visto que é considerado um elemento crítico [257], além disso é também um macronutriente de plantas que poderá ser importante para a introdução em solos.

4.1.6.2.2 Elementos menores

No que se refere à variação dos elementos menores, o S varia entre 0,1 % (m/m) (LV1) e 1,1 % (m/m) (M1 P), o P varia entre 0,2 % (m/m) (LV1) e 0,8 % (m/m) (M1 CD e M1CE), o Na varia entre 0,4 % (m/m) (M1 CD e M1 CE) e 0,8 % (m/m) (LB2), o Ti varia entre 0,1 % (m/m) (LV4) e 0,3 % (m/m) (M1 P), o Mn varia entre 1099 ppm (m/m) (LV1) e 2593 ppm (m/m) (M1 CE) e o Sr varia entre 445 ppm (m/m) (LV1) e 1226 ppm (m/m) (LB1).

À semelhança do observado para os elementos maiores, também a concentração de elementos menores nas cinzas de cortiça apresenta valores dentro do intervalo observado para outras cinzas de biomassa (Tabela 6).

Entre os elementos menores é importante destacar o P e o Ti porque são materiais críticos [257], além disso, a recuperação de titânio a partir de cinzas de cortiça [77, 85] e a recuperação de P noutras cinzas de biomassa [259, 260] tem despertado interesse pela comunidade científica.

Comparando as amostras das duas unidades, observa-se que as cinzas de Mozelos apresentam maior conteúdo em Al, Fe e Ti e menor conteúdo em Ca, Na e Sr, à semelhança do observado para as respetivas amostras de pó de cortiça, porém o K, o Mg e o P são observados em valores superiores nas cinzas de Mozelos, contrariamente ao observado para as respetivas amostras de pó de cortiça.

Assim, apesar de se confirmar que as amostras de cinzas de Mozelos apresentam maior conteúdo em titânio, as amostras de cinzas de Cortiçadas de Lavre não apresentam maior conteúdo nos elementos K, Mg e P como tinha sido observado para as respetivas amostras de pó de cortiça.

Estas observações permitem antever que, teoricamente, as amostras de Mozelos apresentam melhores características tanto para a recuperação de morfotipos ricos em titânio como para a introdução de cinzas no solo como material fertilizante.

4.1.6.2.3 Elementos traço

Os elementos traço (<0,1 %) apresentam concentrações, semelhantes a outras cinzas de cortiça e de biomassa (Tabela 6), dentro dos seguintes intervalos:

- (i) >100 ppm: Zn < Cu < Ba.
- (ii) 10-100 ppm: Nd < Li < La < Ni < V < Zr < Ce < Cr < Pb < Rb.

- (iii) <10 ppm: Hg < In < Ag < Tm < Lu < Tb < Ho < Eu < W < Yb < Er < Bi < Cd < Mo < Dy < U < Be < Sb < Gd < Sm < As < Nb < Sn < Sc < Pr < Ga < Th < Co < Y.

Em seguida serão discutidos os fatores de enriquecimento nos elementos das amostras relativamente ao PCM950, PCM475 e ao PCL475, à crosta continental superior (CSS) e ao clarke de cinzas das plantas (CCP), com exceção dos elementos terras raras.

4.1.6.3 Fatores de Enriquecimento

4.1.6.3.1 Pó de cortiça da unidade de Mozelos (950 °C vs. 475 °C)

As amostras de pó de cortiça calcinado em forno laboratorial a 950 °C relativamente ao pó de cortiça calcinado a 475 °C apresentam enriquecimentos dos seguintes elementos nos intervalos:

- (i) 2-5× - Pb < As < Be < Sn < Sc < Ba < K < U < Rb < Li < Al < Ga < Sb < Th;
(ii) 10-15× - Na < Ti < Zr;
(iii) 88× - Nb.

Os restantes elementos apresentam valores entre 1 e 2× (Cu < P < Ni < Ca < Co < Sr < Fe < Mn < Mo < Mg < Cr < V), com exceção do S e do Zn e do Ag, que apresentam fatores de depleção de 0,5, 0,6 e 0,9 respetivamente.

Assim, é possível observar que a temperatura de queima mais elevada, em condições laboratoriais, determina diferenças na composição das cinzas, onde se destaca, um aumento muito elevado de Nd (88×), um aumento elevado de Na, Ti e Zr (10 a 15×) e a diminuição para cerca de metade dos elementos S e Zn. Estas diferenças explicam-se devido à menor ou maior volatilização de cada elemento [265].

4.1.6.3.2 Cinzas de cortiça vs. pó de cortiça (calcinado a 475°C)

Mozelos

O pó de cortiça é ligeiramente enriquecido em Zn e as cinzas (valores médios das amostras de Mozelos) são ligeiramente enriquecidas (<2×) em alguns elementos (Fe < As < Li < Ni < V < Be < Sc < Co < Mo < Sn < Ga), no entanto, apresentam enriquecimentos superiores de vários elementos nos seguintes intervalos:

- (i) 2 e 4× - Pb < Ag < Rb < Al < Cr < Sb < Th < U < Ba < Sr < Mn;
(ii) 4 e 6× - Cd < K < Cu < Ca < P;
(iii) 6 e 11× - Mg < Na < S < Zr < Ti < Bi < Nb.

As cinzas dos ciclones são mais enriquecidas nos elementos Ag, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Mg, Ni, P, Pb e U, enquanto as cinzas do precipitador eletrostático são mais enriquecidas em Ca, Na, Nb, Rb, S, Sb, Sn, Ti e Zr.

Os elementos As, Be, Cr e K não apresentam uma tendência definida na variação dos seus enriquecimentos entre as cinzas dos ciclones e do precipitador eletrostático, porém, os elementos Al, Fe, Ga, Li, Mn, Mo, Sc, Sr, Th e V apresentam enriquecimentos muito similares nos 3 locais de amostragem

Cortiçadas de Lavre – Cinzas da Combustão em Grelha (LB's)

O pó de cortiça é ligeiramente enriquecido (1-2×) de forma decrescente em As, Zn, Mn, K, S e Cu e as cinzas (valores médios das amostras de Mozelos) são ligeiramente enriquecidas (<2×) em alguns elementos ($Sr < Ca < Mg < P < Bi < Ba < Co < Cd < Ni < Sc < Sb < W$) e apresentam enriquecimentos superiores de outros elementos nos seguintes intervalos:

- (i) 2 e 4× - $Mo < V < Fe < Pb < U < Na < Ga$;
- (ii) 4 e 6× - $Cr < Al$;
- (iii) 9 e 11× - $Th < Ti$;

Relativamente aos dois locais de amostragem, apresentam enriquecimentos semelhantes para os elementos Ba, Mg, P e Pb, no entanto as cinzas volantes apresentam os maiores enriquecimentos em Al, Co, Cr, Fe, Ga, Na, Ni, Sc, Th, Ti, U, V e W enquanto as cinzas de fundo são mais enriquecidas em Bi, Ca, Cd, Mo, Sb e Sr.

Cortiçadas de Lavre – Cinzas da Combustão em Leito Fluidizado (LV's)

O pó de cortiça é ligeiramente enriquecido (1-3 ×) de forma decrescente em Cd, As, S, Mn, Sr, Cu, P, Mg, Ca, Zn, Ba, K e Bi e as cinzas (valores médios das amostras de Mozelos) são ligeiramente enriquecidas (<2×) em alguns elementos ($Co < Ni < Sc < W < V$), no entanto, apresentam enriquecimentos superiores de vários elementos nos seguintes intervalos:

- (i) 2 e 4× - $U < Fe < Mo < Na < Ga$;
- (ii) 4 e 5× - $Al < Pb$
- (iii) 6 e 9× - $Cr < Sb < Th < Ti$

Relativamente aos enriquecimentos entre os 2 locais de amostragem (unidade de combustão em leito fluidizado) não se observou diferenças no enriquecimento de Co, no entanto, as cinzas volantes apresentam os maiores enriquecimentos de Mo e Ni e as

cinzas de fundo apresentam os maiores enriquecimentos em Al, Cr, Fe, Ga, Na, Pb, Sb, Sc, Th, Ti, U, V e W.

Relativamente aos 4 locais de amostragem de Cortiçadas de Lavre e tendo em conta que o combustível utilizado é o mesmo pó de cortiça, foi possível observar que ambas as cinzas de fundo são enriquecidas em As, Bi, Pb, Sb e Zn e apresentam depleção de Ba, Ho, Mg, Mo, Ni e Rb comparativamente às respetivas cinzas volantes .

O enriquecimento de elementos voláteis (Ex.: Pb e Zn) nas cinzas de fundo estudadas contraria outros estudos onde se observou que estes elementos se concentram principalmente nas cinzas volantes (ex.: [266]).

Além das características de volatilidade do elemento, existem outros processos que determinam o destino final dos elementos voláteis e a sua retenção nas cinzas volantes [267]. Este fenómeno é bem conhecido e está relacionado com diversos fatores, como o tipo e as condições de operação do reator de combustão, a composição do combustível, o tipo de solo, o tipo de biomassa e o clima onde a biomassa é cultivada, assim como a eficiência dos dispositivos de captura de cinzas [267–270].

4.1.6.3.3 Cinzas de cortiça vs. Crosta Continental Superior – (CCS)

Os valores normalizados para a crosta continental superior (CCS; [255]), revelam que a maior parte dos elementos analisados não apresentam enriquecimentos nas cinzas da cortiça.

Entre os elementos críticos apenas alguns elementos apresentam enriquecimento nas cinzas de cortiça (Fig. 29A), nomeadamente, o P ($1,3\times$ a $5,3\times$), o Sb ($0,9\times$ a $15,1\times$) e o Sr ($1,4\times$ a $3,8\times$) em todas as amostras e o Bi ($7,3\times$ a $10,7\times$) nas amostras de Mozelos. Estes enriquecimentos podem ser importantes para a futura recuperação de alguns elementos, nomeadamente o fósforo, devido à sua importância económica e risco de abastecimento [257] combinado com estudos recentes focados na sua recuperação em cinzas de biomassa [259, 260].

No entanto, entre os outros elementos, as cinzas de cortiça estudadas são enriquecidas entre 2 e 15 vezes relativamente à CCS nos elementos Ca, Cd, e Cu em todas as amostras e nos elementos Sn e Zn, nas amostras de Mozelos (Fig. 29B). Além destes, o Pb apresenta enriquecimentos entre 1 e 3 vezes em todas as amostras com exceção da amostra LV1 onde é enriquecido cerca de 10 vezes.

A amostra LV1 apresenta um enriquecimento maior de Pb e menor de P comparativamente às restantes amostras, assim, para utilizações em solos e tendo

apenas em conta a concentração destes elementos, esta amostra teoricamente apresenta menor potencial. Esta observação é concordante com vários estudos onde se observou que as cinzas de fundo apresentam menores concentrações de macronutrientes para plantas comparativamente com as cinzas volantes (Ex.: [271, 272]).

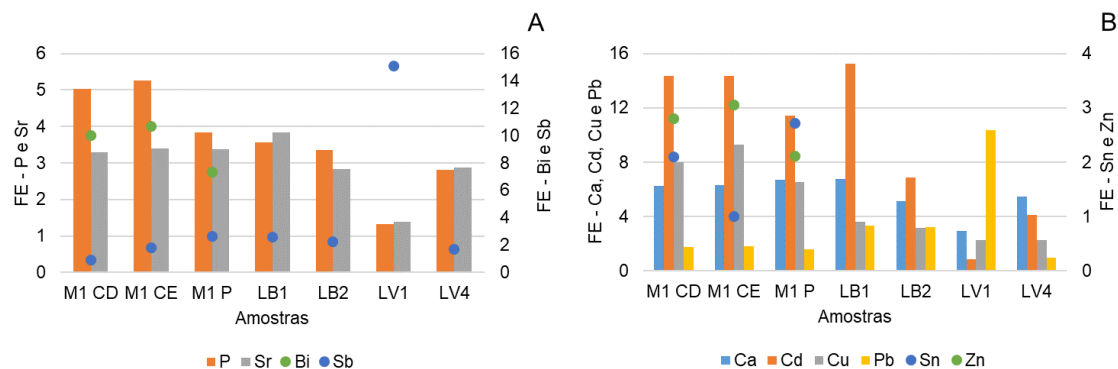


Figura 29 Enriquecimentos das amostras de cinzas de pó de cortiça relativamente à CCS, nos seguintes elementos: A) materiais críticos; B) outros elementos.

Em suma, as amostras de Mozelos, especialmente do ciclone, apresentam os maiores enriquecimentos relativamente à CCS em todos os elementos apresentados na figura 29 com exceção do Pb e Sb que apresenta os maiores enriquecimentos na amostra LV1.

4.1.6.3.4 Cinzas de cortiça vs. Clarke para Cinzas de Plantas (CCP)

Os valores normalizados para o clark das cinzas de plantas (CCP; [256]) mostram que uma parte dos elementos são enriquecidos nas cinzas de cortiça, nomeadamente os elementos terras raras que serão apresentados separadamente.

Os elementos críticos (Fig. 30A), Bi, Ga, e Sc são enriquecidos, entre 2 e 10 vezes nas cinzas de cortiça, porém, o Bi é enriquecido apenas nas cinzas da unidade de Mozelos. O Ti apresenta, na generalidade enriquecimentos de cerca de 20 vezes nas cinzas de cortiça, no entanto, as amostras M1 P e LB2 apresentam enriquecimentos claramente superiores, de 49 e 32 vezes, respetivamente. O Be apresenta enriquecimentos superiores a 50 vezes nas cinzas da unidade de Mozelos.

A maior parte dos outros elementos (Fig. 30B) não apresenta enriquecimento nas cinzas de cortiça, no entanto, os elementos Al, Cr, Fe, Pb, U e Zr são enriquecidos entre 2 e 10 vezes nas cinzas de cortiça, o Ag entre 15 e 20 vezes nas cinzas da unidade de Cortiçadas de Lavre e entre 35 e 50 vezes nas cinzas de Mozelos e o Th é enriquecido mais de 50 vezes em todas as cinzas de cortiça.

Os enriquecimentos nas cinzas de cortiça em relação ao CCP, indicam que os elementos, principalmente Ag, Ti, Be e Th, não estão em quantidades tão elevadas nas cinzas de plantas e a sua presença nas cinzas de cortiça está muito possivelmente relacionada com fatores externos à composição da cortiça, e terão sido introduzidas na etapa de colheita da cortiça ou nas etapas de processamento seguintes.

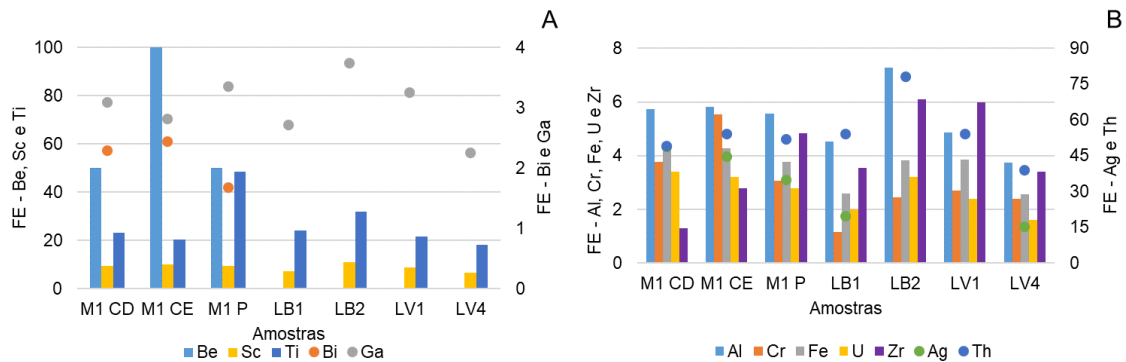


Figura 30 Enriquecimentos das amostras de cinzas de pó de cortiça relativamente ao CCP, nos seguintes elementos: A) materiais críticos; B) outros elementos.

Em suma, nos elementos pertencentes aos materiais críticos é importante destacar o Mg (elemento maior), por apresentar enriquecimentos nas amostras de Mozelos relativamente à CCS nos ciclones e em todas as amostras (exceto amostras LV1 e LV4) relativamente ao pó de cortiça.

Apesar de o Ti não apresentar um valor superior à CCS, destaca-se o seu elevado enriquecimento, não só relativamente ao CCP (18-32), como também ao pó de cortiça (8-14). O valor de enriquecimento elevado relativamente ao CCP poderá indicar que estas cinzas apresentam teores superiores de Ti comparativamente a outras cinzas de biomassa.

O P apresenta enriquecimentos consideráveis (3-6) relativamente à CCS, além disso, é um elemento importante para utilização em solos, estas razões apontam para algum potencial para a sua recuperação quer de forma mais isolada ou em conjunto com outros elementos.

O Bi é também um elemento em destaque, apresentando nas cinzas um enriquecimento superior a 10 vezes relativamente à UCC, assim como os elementos Sb e Sr que apresentam valores superiores à CCS, com destaque para o enriquecimento de Sb (15,3 vezes) na amostra LV1 e de Sr (3,8 vezes) na amostra LB1.

4.1.7 Identificação mineralógica e quantificação de fases

A maioria das fases minerais das cinzas de biomassa estão associadas com os principais nutrientes vegetais como K, Ca, Na, no entanto alguns silicatos têm origem

em contaminação externa (por exemplo a partir do solo que rodeia a árvore) [34, 82]. Normalmente, para além da fase amorfa, as cinzas de biomassa apresentam como fases minerais mais comuns o quartzo, e várias fases minerais de cálcio (calcite, portlandite, anidrite, óxido de cálcio) [38, 74, 272, 273].

Nas cinzas de pó de cortiça as fases mais comumente observadas são a fase amorfa ($\approx 50\%$), calcite (11-28%) e quartzo (9-27%), contudo, na amostra LB1 a fase mais comum é a calcite (59%) seguida pela fase amorfa (25%). A elevada quantidade de matéria inorgânica amorfa nas cinzas de cortiça está em linha com o observado para outras cinzas de biomassa [57, 71], assim como a elevada quantidade de calcite também observada nas cinzas de madeira [274].

A formação de silicatos e portlandite com estruturas amorfas, desordenadas ou pouco cristalizadas também foi observada noutras cinzas de biomassa e podem explicar a elevada quantidade de fase amorfa observada nas cinzas de cortiça [275, 276]. Além disso, as fases como minerais de argila, mica e sílica, zeólitos e alguns hidróxidos, sulfatos e fosfatos perdem a sua água de cristalização durante a combustão (300 a 1100 °C) e sofrem transformações térmicas que podem dar origem a fases amorfas [34].

Foi observado para as cinzas de biomassa que a quantidade de fase amorfa aumenta com o aumento da temperatura [72]. Assim, a maior quantidade de matéria amorfa nas amostras recolhidas nos ciclones (M1 CD, M1 CE, LB2 e LV4) comparativamente às amostras recolhidas no precipitador eletrostático (M1 P) e às amostras recolhidas nas tremonhas das cinzas de fundo (LB1 e LV1) deve-se à temperatura mais elevada no interior dos ciclones comparativamente aos restantes locais de amostragem.

Porém, apesar de a temperatura ser um fator crucial na quantidade de fase amorfa, foi observado que as cinzas do tipo Siálico (amostra LV1) apresentam uma grande quantidade de fase amorfa [72], o que explica a menor diferença desta entre as cinzas recolhidas na unidade de leito fluidizado em comparação com as diferenças observadas nos outros dois sistemas de combustão onde todas as cinzas são do tipo Cálcico.

Os minerais de sílica (ex.: quartzo e cristobalite) quando derivam da decomposição de componentes estruturais dos tecidos vegetais (ex.: fitólito) [38, 277] e da contaminação de partículas de areia e solo na biomassa durante a colheita, transporte e manuseamento [278, 279] são de origem primária. Estes minerais permanecem nas cinzas porque não são reativos em processos de combustão convencionais devido à sua elevada temperatura de fusão [71]. No entanto, os silicatos de origem secundária são dominantes nas CB e têm origem na alteração dos silicatos pré-existentes,

nomeadamente nas reações complexas entre a silício e os hidróxidos (de Al, Ba, Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr e Ti) formados durante a combustão [34].

A portlandite, o óxido de cálcio e a hematite foram observadas em todas as amostras e variam entre 3 e 9 %, entre <1 e 7% e entre <1 e 2%, respetivamente.

A portlandite (Ca(OH)_2), forma-se devido à decomposição da calcite (CaCO_3) em óxido de cálcio (CaO) e à subsequente interação de CaO com a humidade (H_2O), que ocorre principalmente durante o transporte e armazenamento da cinzas e por isso a sua origem é terciária [211].

*Tabela 7 Resultados da identificação e quantificação de fases minerais e da fase amorfa nas amostras de cinzas de pó de cortiça, expressos em %; Quantidade e origem de fases minerais em cinzas de biomassa (^a [68]); E, essencial (>10 %); M, maior (1–10 %); Me, menor (0,1–1 %); A, acessório (<0,1 %); P, primária; S, secundária; T, terciária; + predominante; * subordinado.*

Fases minerais		Cinzas de pó de cortiça							Cinzas de biomassa ^a			
		M1 CD	M1 CE	M1 P	LB1	LB2	LV1	LV4	Quantidade	Origem		
										P	S	T
Calcite	CaCO_3	16,8	15,3	22,5	58,9	22,1	10,7	27,6	Me-E	*	+	*
Quartzo	SiO_2	12,2	9,5	10,6	9,6	18,7	27,2	8,7	A-E	*	+	
Portlandite	Ca(OH)_2	9,4	4,5	6,8	2,9	3,4	2,9	4,3	A-E	*	*	+
Óxido de cálcio	CaO	1,0	6,5	6,7	2,0	1,8	<1	<1	A-E		+	
Perovskite	CaTiO_3	2,9	3,6	4,2		3,1		1,3				
Anidrite	CaSO_4	3,3	3,3	4,1					A-M	*	+	
Silvite	KCl	2,5	3,0	2,9	<1	<1			A-E	*	+	*
Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1,6	2,4	<1	1,4	<1	<1	<1	A-M	*	+	*
Magnesite	MgCO_3	3,3		1,7				1,4	A-Me	*	+	*
Wollastonite	$\alpha\text{-CaSiO}_3$						4,8		A-M	*	+	
Dolomite	$\text{CaMg(CO}_3)_2$					1,2		<1	A-Me	*	+	*
Rutilo	TiO_2					<1			A	*	+	
Cristobalite	SiO_2						<1		A-E	*	+	
Amorfa		47,1	51,9	39,6	24,6	48,4	53,6	55,4	A-E	*	+	*

^a E, Essencial (>10 %); M, maior (1–10 %); Me, menor (0,1–1 %); A, Acessório (<0,1 %);

^b P, Primária; S, Secundária; T, Terciária; + predominante; * subordinado

A hematite apresenta valores muito baixos em todas as amostras o que pode estar relacionado com a possibilidade da existência de Fe pouco cristalizado ou na fase amorfa [280] visto que a composição por XRF mostra valores mais elevados.

A perovskite foi observada com valores semelhantes em todas as cinzas volantes recolhidas (1-4%), no entanto não foi observada nas cinzas de fundo enquanto a anidrite foi observada apenas nas cinzas de Mozelos com valores superiores no precipitador eletrostático comparativamente aos ciclones.

A silvite foi observada em todas as cinzas dos sistemas de combustão em grelha, no entanto, nas cinzas de Cortiçadas de Lavre apresentam valores inferiores a 1% e nas cinzas de Mozelos com valores superiores a 2%. A silvite é comumente observada nas

cinzas de biomassa [281], e neste estudo as observações estão concordantes com o elevado conteúdo em potássio determinado através de XRF.

A magnesite foi determinada apenas nas amostras M1 CD, M1 P e LV4, em pequenas proporções porque o Mg pode estar presente numa fase não cristalina [280].

As fases menos comuns, observadas em valores residuais (<1%) são o rútilo e a cristobalite para as amostras LB2 e LV1 respetivamente, enquanto a wollastonite foi observada apenas nas cinzas de fundo do sistema de leito fluidizado (amostra LV1) e a dolomite apenas foi observada nas cinzas volantes da unidade de Cortiçadas de Lavre (amostras LB2 e LV4).

4.1.8 Ensaio de lixiviação

4.1.8.1 Caracterização química dos eluatos

Os resultados dos ensaios de lixiviação das CPC (1ª campanha de amostragem) incluem a determinação do volume, da temperatura, do pH e da condutividade do eluato assim como o seu conteúdo em cloretos, sulfatos, metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e carbono (total, orgânico e inorgânico), calculados na base seca (Tabela 8).

Os valores da literatura referidos na Tabela 8, referem-se a cinzas de biomassa, maioritariamente cinzas de madeira, em que todos os ensaios de lixiviação foram realizados com o rácio sólido-líquido 1:10.

Os eluatos apresentam volume (810-920 ml), temperatura (17,2-20,8 °C) e pH (12,82-13,05) semelhantes entre si, no entanto, a condutividade elétrica variou entre 5,85 e 17,01 mS/cm, com os valores mais elevados nos eluatos da unidade de Mozelos e os mais baixos nos eluatos das amostras LV da unidade de Cortiçadas de Lavre (Tabela 8). Os valores de pH e condutividade elétrica nas cinzas estudadas estão dentro do intervalo de valores para outras cinzas de biomassa (Tabela 8).

A concentração de cloretos varia entre 1420 (LV1) e 20413 mg/kg (M1 CE) e a concentração de sulfatos entre 1846 (LV1) e 19034 mg/kg (M1 P). As amostras da unidade de Mozelos apresentam valores de cloretos e sulfatos uma ordem de grandeza superior às amostras da unidade de Cortiçadas de Lavre, o que explica os valores mais elevados de condutividade elétrica determinados nas amostras de Mozelos.

Com exceção de um estudo [81], os valores de cloretos e sulfatos não são mencionados e a comparação com outras cinzas de biomassa é difícil. Porém, Barbosa et al. (2013) [81] observou que a concentração de cloretos nos eluatos das cinzas volantes de biomassa é de 10293 mg/kg, concentração inferior ao determinado nos eluatos da

unidade de Mozelos e superior ao observado nos eluatos da unidade de cortiçadas de Lavre. No entanto, no mesmo estudo, nos eluatos das cinzas de fundo o valor observado foi de 17998 mg/kg, o que é superior aos valores observados nas cinzas de fundo de cortiça deste estudo.

No caso dos sulfatos os valores observados por Barbosa et al. (2013) [81] são inferiores ao das amostras de cinzas de cortiça estudadas, no entanto, a concentração de sulfatos no referido estudo aumenta com a diminuição do tamanho das partículas e nas frações inferiores foram observados valores similares aos das amostras da unidade de Cortiçadas de Lavre.

A concentração dos metais Cd, Ni e Pb encontra-se abaixo do limite de deteção em todos os eluatos (Tabela 8). Consequentemente, estes elementos não apresentam valores de lixiviação elevados o que também foi observado para outras cinzas de biomassa com exceção do Pb onde foram registados valores superiores a 100 mg/kg [96].

Os valores elevados de lixiviação de Pb noutras cinzas de biomassa comparativamente às cinzas estudadas está possivelmente relacionado com o seu maior conteúdo nas cinzas [81], ou com um pH mais baixo uma vez que a lixiviação de Pb aumenta com a diminuição do pH.

A concentração de Zn varia entre 0,7 (LB2) e 2,6 mg/kg (M1 CD), o Cu entre 0,1 (LB2) e 0,5 mg/kg (M1 CE e LV4) e o Cr entre 0,7 (LB2) e 2,9 mg/kg (M1 P), com valores abaixo do limite de deteção para as amostras LB2, LV1 e LV4. Estes valores estão dentro do intervalo de valores observados para cinzas de biomassa [54, 81, 96, 114, 245, 247, 282–284].

Foi observado por Cornelis et. al. [285] que a forma mais comum de Cr nas cinzas é o Cr VI o que explica a presença do crómio hexavalente no eluatos. O crómio hexavalente, na unidade de Mozelos apresenta valores semelhantes entre si, entre 5,0 e 5,9 mg/kg e superiores aos observados para a unidade de Lavre (Tabela 8), que variam entre 0,2 e 2 mg/kg, no entanto, as amostras LV1 e LV4 apresentam valores inferiores ao limite de deteção.

Porém, os valores de crómio hexavalente nos eluatos de outras cinzas de biomassa (Tabela 8) são menores do que os observados nos eluatos das cinzas de cortiça estudadas. Já as diferenças encontradas nos eluatos das unidades estudadas podem ter origem em vários fatores: valor inicial do crómio hexavalente no combustível, a

temperatura e a quantidade de ar de combustão, a granulometria das cinzas e as condições do local de amostragem.

No que se refere à lixiviação dos metais nas cinzas estudadas, apresentam valores baixas ou indetetáveis, o que já tinha sido observado para cinzas de biomassa [81], no entanto, o Cr ultrapassa os valores limite para deposição em aterro de inertes tanto nas amostras estudadas (exceto amostras LB2, LV1 e LV4), como noutras cinzas de biomassa [282]. Esta situação pode ser explicada pelo fato da lixiviação do Cr ser favorecida em pH alcalino em oposição aos restantes metais (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) [34, 54, 81].

O carbono total determinado apresentou concentrações entre 137 (M1 P) e 1994 mg/kg (LV4), o carbono inorgânico entre 97 (LB1) e 461 (LV4) mg/kg e o carbono orgânico entre 41 (LB1) e 1450 mg/kg (LV4). Os valores de carbono total e carbono orgânico apresentam concentrações superiores nos ciclones relativamente ao precipitador eletrostático e entre os ciclones a amostra M1 CE é a que apresenta as concentrações superiores.

O carbono inorgânico apresenta uma tendência contrária e ocorre em maior concentração no precipitador eletrostático em comparação com os ciclones, o que pode explicar o valor mais elevado quer de LOI quer de carbono fixo na amostra M1 P.

À semelhança dos cloretos e sulfatos, na literatura também a determinação do carbono não é muito estudada e não se referem valores de outras cinzas de biomassa para estes parâmetros.

Tabela 8 Resultados, expressos em mg/kg (salvo indicação), dos ensaios de lixiviação das amostras de cinzas de cortiça recolhidas na 1ª campanha de amostragem, dos valores limite para deposição em aterros de acordo com o DL n.º 102-D/2020 [179] e dos valores registados na literatura para cinzas de biomassa, maioritariamente de madeira; ^a [54, 81, 96, 114, 245, 247, 282–284].

Parâmetros	Amostras							Valores-limite (DL n.º 102-D/2020)			Literatura ^a (S/L= 1:10)	
	M1CD	M1CE	M1P	LB1	LB2	LV1	LV4	Inertes	Não Perigosos	Perigosos	Min	Max
V (ml)	890	880	885	870	870	920	810	-	-	-	-	-
T (°C)	20,8	19,6	20,4	17,6	17,2	19,3	18,8	-	-	-	-	-
pH	12,91	12,85	12,82	12,99	13,05	12,85	12,84	-	-	-	10,7	13,5
C.E. (mS/cm)	10,53	16,04	17,01	7,42	9,87	5,85	7,37	-	-	-	1,3	22,2
[Cd]				< 0,0032				0,04	2	5	0,0004	0,2
[Cr]	2,6	2,6	2,9	<0,005	0,7	<0,005	<0,005	0,5*	20*	70*	0,01	130
[Cr(VI)]	5,0	5,4	5,9	0,2	2,0	a.l.	a.l.				0,16	0,91
[Cu]	0,4	0,5	0,2	0,4	0,1	0,2	0,4	2	50	100	0,03	7,2
[Ni]				<0,0063				0,4	10	40	0,0009	1,1
[Pb]				<0,01				0,5	10	50	0,01	157
[Zn]	2,6	1,6	2,0	1,2	0,7	1,7	1,1	4	50	200	0,017	250
Cloretos	18105	20413	19703	4970	8875	1420	3018	800	15 000	25 000	10293	17998
Sulfatos	15808	16308	19034	2730	4656	1846	2644	1000	20 000	50 000	80,2	105
C _T	415	482	301	1106	137	1067	1994	-	-	-	-	-
C _{inorg}	142	121	186	111	97	118	461	-	-	-	-	-
C _{org}	272	360	116	996	41	949	1450	30 000	50 000	60 000	-	-

a.l. - abaixo do limite de deteção; *referente ao Crómio total

Os valores menores de C_T , C_{org} e C_{inorg} são observados na amostra LB1 e os mais elevados na amostra LV4 que tinha sido identificada como a amostra com maior potencial para a recuperação de biochar de acordo com os resultados de LOI e de carbono fixo, estas conclusões são corroboradas por esta análise.

Em suma, os eluatos da unidade de Mozelos apresentam valores superiores de temperatura, condutividade elétrica, cloretos, sulfatos, Cr VI, Cr e Zn em comparação com os eluatos da unidade de Cortiçadas de Lavre, que em oposição, apresentam valores superiores de carbono total e carbono orgânico total (exceto LB1).

A deposição em aterro deve obedecer aos valores limite do decreto-lei n.º 102-D/2020 [179], assim e de acordo com os parâmetros analisados, as amostras M1 CD, M1 CE e M1 P devem ser depositadas em aterros para resíduos perigosos, porque o valor de cloretos é superior aos valores limite para os aterros de inertes e de resíduos não perigosos.

As restantes amostras ultrapassam os valores limite de cloretos e sulfatos para a deposição em aterros de inertes, no entanto, não ultrapassam os valores limite, em nenhum dos restantes parâmetros analisados, para a deposição em aterros de resíduos não perigosos, local onde podem ser depositadas. Assim, à semelhança do observado para outras cinzas de biomassa [282], nenhuma das amostras estudada pode ser depositada em resíduos de inertes.

4.1.8.2 Caracterização química das amostras antes e depois da lixiviação

Os resultados das análises das amostras via FRXP, antes (ex.: M1 CD) e depois da lixiviação (ex.: M1 CD L), encontram-se no Anexo V e na Figura 31.

As concentrações de Cl, K (exceto na amostra LV1) e S (exceto nas amostras LB1, LB2 e LV4) diminuem nas amostras lixiviadas enquanto os restantes elementos aumentam nas amostras após lixiviação, com exceção do Ca (amostra LV1), do Fe (amostra LB2), do Al (amostras LB1 e LV4) e do Sr (amostra M1 CD).

Assim, é possível concluir que a lixiviação promove a remoção de elementos, principalmente Cl, K e S, à semelhança de outras cinzas de biomassa [286–294], resultando no aumento da concentração dos restantes elementos nas amostras após a lixiviação.

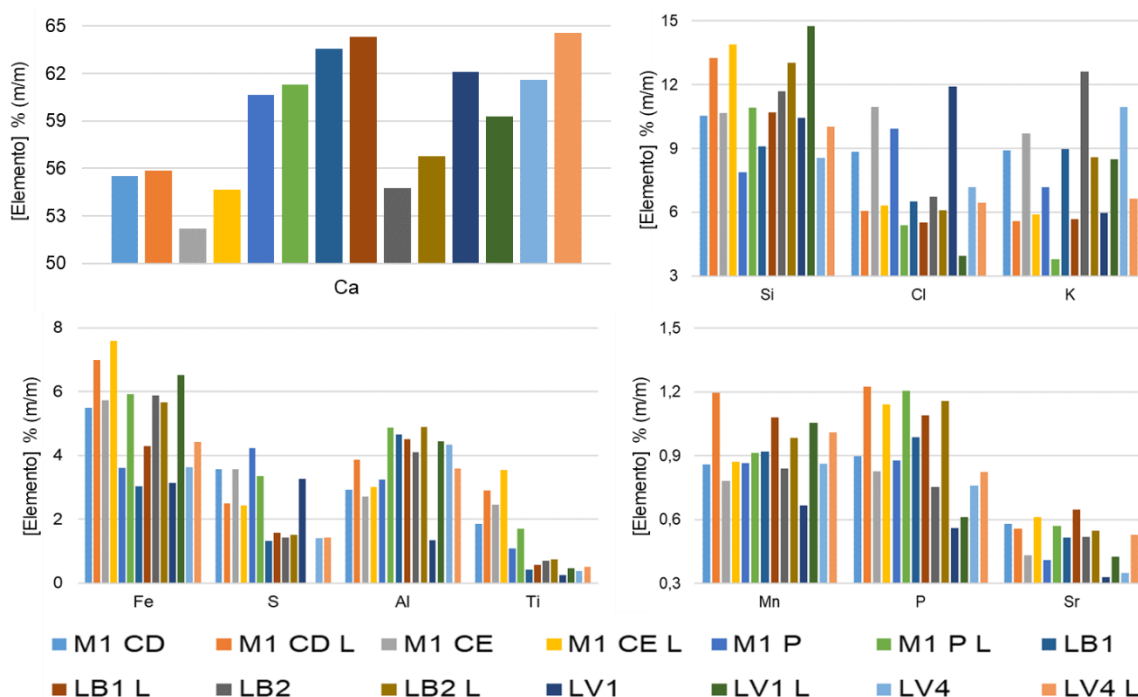


Figura 31 Resultados FRX portátil das amostras antes e após a lixiviação, resultados expressos em % (m/m).

A maior concentração de elementos, tanto nos eluatos como nas amostras tal qual, pode facilitar a sua recuperação e com a ajuda de outras técnicas (ex.: separação magnética) poderá contribuir para a viabilização industrial da reciclagem de alguns elementos e/ou compostos.

A lixiviação remove elementos alcalinos solúveis, como o Cl, o que pode minimizar a reação álcalis-sílica expansiva na adição de cinzas de cortiça ao cimento, como observado para outras cinzas de biomassa [73, 295, 296]. Com base nesta conclusão foi testada a introdução de cinzas, após lavagem, em tijolos de alvenaria (descrito no tópico 5.7).

Além disso, a remoção, através de lavagem, de elementos que estão acima dos valores limites para a deposição em aterro, nomeadamente o cloro, pode permitir que as cinzas (parte insolúvel) sejam depositadas em aterros para resíduos não perigosos ou inertes apresentando uma vantagem ambiental, nomeadamente na minimização da poluição das águas subterrâneas [297].

4.1.9 Separação gravimétrica: determinação da fração leve, densa e elementos solúveis

4.1.9.1 Quantificação da massa das frações resultantes da separação gravimétrica em água

A quantidade da fração leve, da fração densa e dos sólidos solúveis obtidos através da separação gravimétrica em água expressa em % (m/m) (Fig. 32 e Anexo VI), é discutida em seguida.

A quantidade de fração leve variou entre 0,3 % (LB1) e 18,5 % (LV4), a fração densa entre 74,0 % (LV4) e 95,1 % (LV1) e os elementos solúveis entre 2,7 % (LV1) e 12,9 % (M1 P), a última fração foi amplamente estudada noutras cinzas de biomassa onde foi observado um valor médio de 27 %, com variações entre 3,9 e 45,1 % [217].

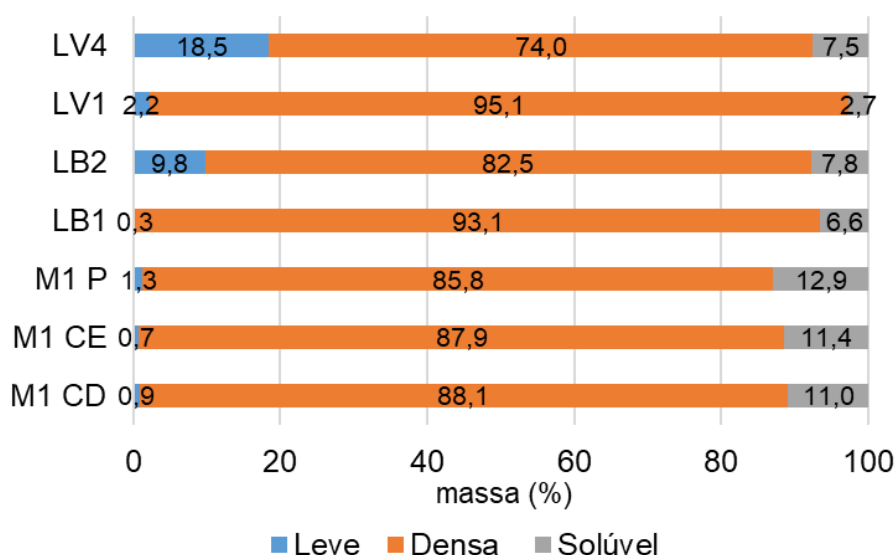


Figura 32 Resultados da lavagem com água desionizada precedida de flutuação simples: determinação da massa da fração leve, densa e solúvel, em % (m/m).

A menor quantidade de elementos solúveis da amostra LV1 comparativamente às restantes amostras, era esperado porque as cinzas do tipo Siálico apresentam menor quantidade de elementos solúveis que as do tipo Cálculo [161].

Entre as amostras da unidade de Mozelos, as amostras M1 CE e M1 CD apresentam quantidades muito semelhantes em todas as frações, no entanto, apresentam quantidades menores de elementos solúveis e fração leve e quantidades maiores de fração densa, comparativamente à amostra M1 P.

Nas amostras da unidade de Cortiçadas de Lavre as amostras de cinzas de fundo apresentam a menor quantidade de fração leve e de elementos solúveis e a maior quantidade de fração densa. Comparando todas as amostras é possível verificar que as

amostras recolhidas na unidade de Mozelos apresentam a maior quantidade de elementos solúveis e assim são as que apresentam maior potencial para a extração destes com vista à sua valorização.

4.1.9.2 Caracterização através de SEM/EDS das frações resultantes da separação gravimétrica

As três frações leve, densa e solúvel da amostra M1 CE resultantes do ensaio de gravimetria com água foram observadas por SEM/EDS (Fig. 33).

A fração leve é maioritariamente constituída por biochar, e resíduos de CaCO_3 , CaO , Si , K e Mg (Fig. 33A). As partículas de biochar são na sua maioria porosas e apresentam morfologias e tamanhos irregulares. Na superfície destas partículas de biochar é possível observar a deposição de materiais constituídos essencialmente por cálcio, esta deposição originou-se possivelmente após a lavagem devido à precipitação de compostos cálcio na superfície das partículas de biochar.

Após evaporação, os materiais formados na fração solúvel são maioritariamente fases cristalinas e amorfas de CaCO_3 , CaSO_4 e KCl (Fig. 33B). As partículas são maioritariamente maciças e com formas retilíneas, no entanto, algumas partículas apresentam sobreposição de camadas, isto é, a deposição de certos compostos é realizada gradualmente (Anexo I – Estampa 8: Fig. G).

A fração densa é maioritariamente constituída por microesferas, relíquias de cálcio e biochar mais denso, estas partículas apresentam uma ampla gama de tamanhos e formas (Fig. 33D). Através da cor das partículas (mais claras e com brilho) é possível observar que estas são mais densas que nas frações descritas anteriormente. A heterogeneidade desta fração dificulta a sua caracterização em classes de partículas, uma vez que existe uma grande variedade de partículas.

Assim, é possível concluir que através da separação gravimétrica podem ser obtidas três frações, duas com características bem distintas, que pode ser importante para a separação de certos morfotipos visando a sua recuperação.

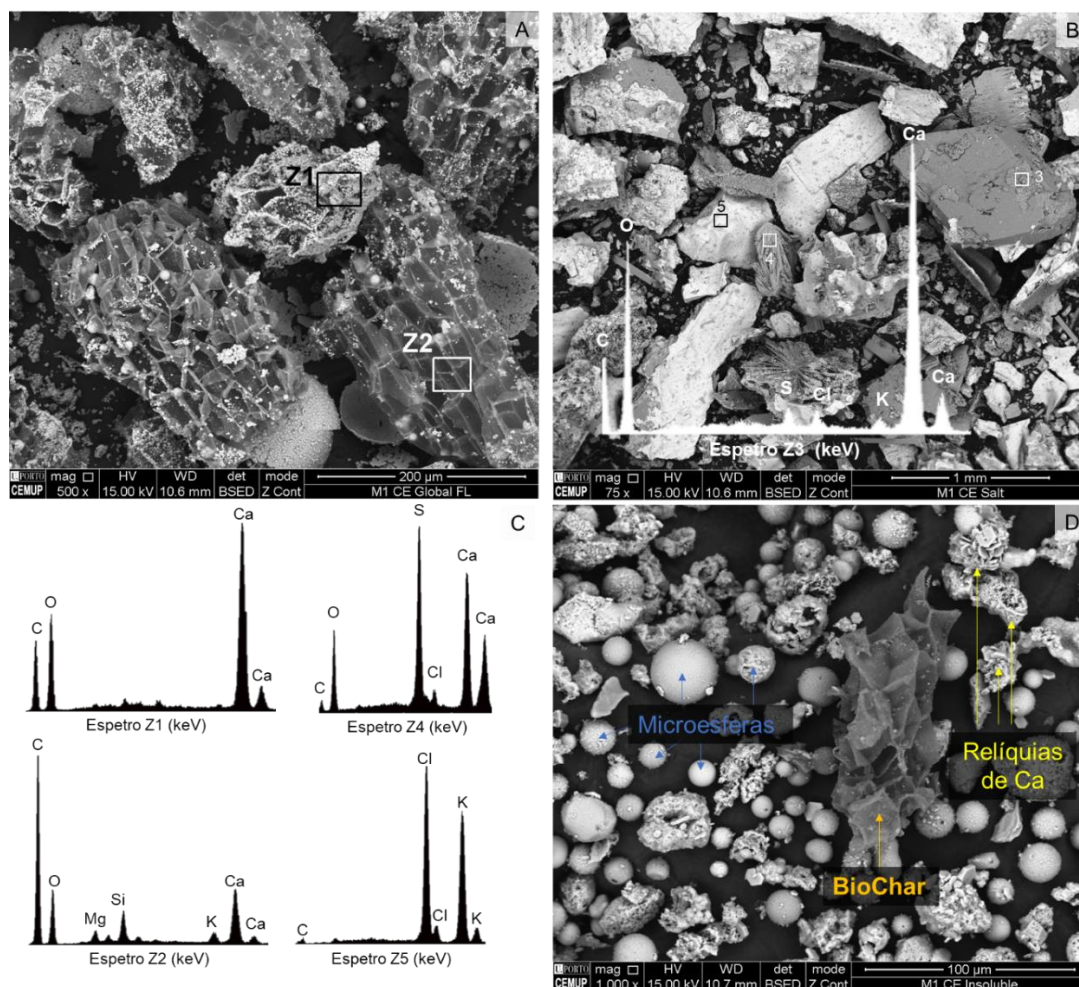


Figura 33 Imagens SEM/EDS: A) fração leve da amostra M1CE ($\times 500$); B) fração solúvel da amostra M1CE ($\times 75$); C) espectros EDS Z1, Z2, Z4 e Z5; D) fração insolúvel da amostra M1CE ($\times 1000$) com identificação dos exemplos mais representativos.

4.1.9.3 Correlação entre quantidade de elementos solúveis e a condutividade elétrica

Nas amostras recolhidas na primeira campanha de amostragem nas duas unidades industriais foram avaliadas a quantidade de elementos solúveis e a condutividade elétrica. Os resultados foram projetados num gráfico de dispersão (Fig. 34) para avaliar a correlação entre os dois parâmetros.

Os resultados registados permitem concluir que a correlação entre a quantidade de elementos solúveis e a condutividade elétrica é muito elevada ($R^2 = 0,9499$), assim a amostra que apresentou a menor quantidade de elementos solúveis (LV1) foi a amostra que apresentou menor condutividade elétrica e a que apresentou os valores mais elevados foi a amostra M1 P.

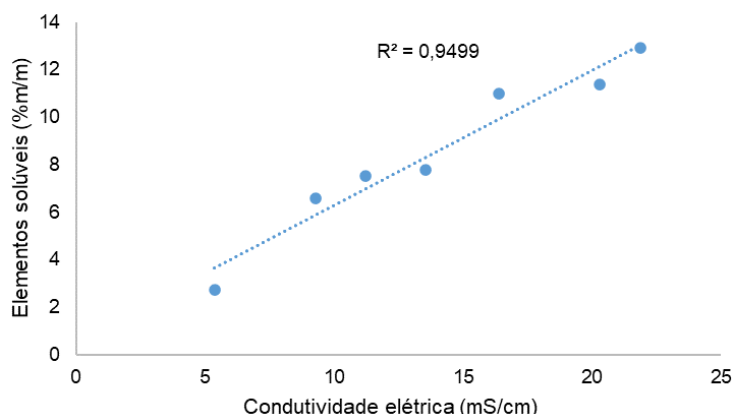


Figura 34 Correlação entre a quantidade de elementos solúveis e a condutividade elétrica para as amostras recolhidas na 1ª campanha de amostragem nas duas unidades.

É possível concluir que nas cinzas de pó de cortiça a condutividade elétrica pode ser utilizada como uma medida indireta da quantidade de elementos solúveis, esta relação já foi estudada por outros autores em solos [210, 298] e noutras cinzas de biomassa [209] e poderá ser utilizada para estimar de uma forma rápida e simples a quantidade de elementos solúveis em amostras de cinzas de pó de cortiça.

4.1.10 Separação magnética

4.1.10.1 Amostras globais – separação magnética manual a seco

Com o objetivo de determinar qual a amostra que apresenta maior percentagem de material magnético e a sua eventual remoção, efetuou-se uma separação magnética manual com um íman de ferrite (descrito em 3.2.3.9) em todas as amostras da 1ª campanha realizada em Mozelos e Cortiçadas de Lavre.

A fração magnética nas amostras globais variou entre 1,72 % (m/m) (LB1) e 3,58 % (m/m) (LV1) (Tabela 9). Nas amostras M1 CD, M1 CE e M1 P a variação é muito reduzida com a fração magnética a variar entre 2,73 % (m/m) (M1 P) e 3,24 % (m/m) (M1 CE), contudo nos 2 ciclones (M1 CD e M1 CE) a variação é de apenas 0,05 % (m/m). Na unidade de Cortiçadas de Lavre, a amostra LB1 apresenta uma quantidade de fração magnética de cerca de metade das restantes amostras. Estes resultados estão dentro dos valores reportados por Vassilev et. al. (2013) [34] que observou que o conteúdo de fração magnética variou entre 0,2 e 10% em várias cinzas de biomassa.

Estes resultados permitem concluir que a quantidade de fração magnética apresenta variações principalmente relacionadas com o local de recolha de amostra e não com a tecnologia utilizada.

Tabela 9 Resultados da separação magnética manual das amostras globais recolhidas na 1ª campanha de amostragem e as respetivas frações magnéticas e não magnéticas, expressos em % (m/m).

Fração (%)	Amostra						
	M1 CD	M1 CE	M1 P	LB1	LB2	LV1	LV4
Magnética	3,19	3,24	2,73	1,72	3,03	3,58	3,04
Não Magnética	96,81	96,76	97,27	98,28	96,97	96,42	96,96

A amostra LV1, já tinha sido identificada (tópico 4.1.5) como a amostra com o maior potencial teórico para recuperação de frações enriquecidas em Fe, apresentou a maior percentagem de material magnético.

Além de apresentar a percentagem de fração magnética mais elevada, a amostra LV1 apresenta partículas de maiores dimensões comparativamente às restantes amostras, o que poderá facilitar a separação magnética em escala industrial, devido à menor perda de finos para a atmosfera.

Assim, a amostra global (LV1) foi submetida à separação magnética, a seco através de mesas de separação, com o objetivo de determinar a quantidade de material magnético e paramagnético nas cinzas de fundo de cortiça.

4.1.10.2 Amostra LV1 – separação magnética a seco com mesas de separação

Os resultados FRXP (Fig. 35) mostram que a maior quantidade de Fe é observada na fração magnética onde se observa a menor quantidade de cálcio. O conteúdo de ferro é 10 vezes mais elevado na fração magnética (Fe) do que na fração não magnética enquanto o cálcio diminuiu de 62 % (amostra global) para 13 % na fração magnética (Fe). Assim, estes elementos mostram uma tendência contrária na sua concentração relativamente às amostradas analisadas.

As concentrações dos elementos Si, K e S após a separação magnética, apresentam tendências semelhantes e as quantidades mais elevadas são observadas na fração magnética (Nd) (Fig. 35 e Anexo VII).

O Al e o Ti apresentam tendências semelhantes e sua concentração é mais elevada nas frações magnéticas, com o valor máximo observado na fração magnética (Nd) (Fig. 35), devido a ambos os elementos serem paramagnéticos. Estes elementos apresentam maior concentração na amostra global comparativamente à fração não magnética, uma vez que a sua remoção, devido às suas propriedades magnéticas (elementos paramagnéticos), é menor do que elementos com diferentes propriedades magnéticas (diamagnéticos).

O Cl não apresenta variações elevadas, no entanto, o seu valor máximo é observado na fração não magnética.

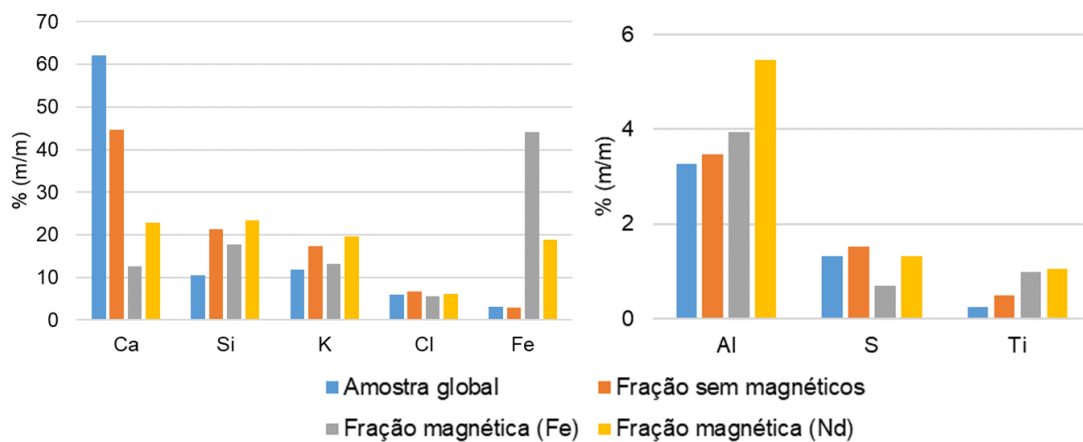


Figura 35 Resultados de FRXP da amostra LV1 e das respetivas frações obtidas após a separação magnética, expressos em % (m/m).

A separação magnética é um método eficiente para concentrar os morfotipos ricos em ferro, uma vez que a fração magnética (Fe) contém dez vezes mais Fe do que a amostra global, além disso a fração magnética (Nd) apresenta uma concentração de Fe cerca de 6 vezes superior à amostra global.

As concentrações de Ti e Al são superiores na fração magnética colhida com íman de Nd, este aumento da concentração poderá contribuir para tornar mais eficiente a recuperação destes elementos na fração paramagnética em comparação com a sua recuperação na amostra global.

O material magnético nas cinzas de cortiça pode ser isolado através de separação magnética e podem ter algum potencial industrial, principalmente em metalurgia, mineração e produção de betão denso como sugerido por Vassilev et. al. (2013) [34] para outras cinzas de biomassa.

4.2 Estudo da variação temporal da composição das cinzas da unidade de Mozelos

Com o objetivo principal de determinar as variações na composição das cinzas entre as diferentes campanhas de amostragem (variação temporal), as amostras recolhidas na unidade de Mozelos, foram caracterizadas através dos seguintes métodos:

- (i) Separação granulométrica via seco (6 campanhas);
- (ii) Análise imediata (6 campanhas);
- (iii) Determinação dos óxidos principais e do LOI (4 campanhas);

- (iv) Análise elementar (4 campanhas);
- (v) Separação gravimétrica: determinação da fração leve, densa e elementos solúveis (6 campanhas).

A variação quantitativa, dos parâmetros em função do tempo, foi preferencialmente avaliada através do coeficiente de variação de cada parâmetro da mesma amostra recolhida em datas diferentes.

Determinou-se a relação entre os parâmetros analisados nas alíneas i), ii) e v) para para as 6 campanhas de amostragem.

4.2.1 Distribuição granulométrica

Todas as frações apresentam desvio padrão inferior a 5 com exceção da fração 25-45 μm (6,4) da amostra M2 CD, das frações 45-75 μm (5,0) e 25-45 μm (6,1) da amostra M12 CD e da fração 25-45 μm (5,3) da amostra M24 CE (Anexo III).

O desvio padrão mais elevado, num dos ensaios relativamente ao outro, está possivelmente relacionado com a obstrução dos peneiros pelas partículas de menor dimensão [211], e, a fatores como a perda de partículas sob a forma de poeira ou aglomerações de partículas originadas pela humidade atmosférica [85].

Nas amostras CD, o D50 varia entre 25 e 75 μm (Fig. 36A) na seguinte ordem: M24 < M2 < M1 < M12 < M3 < M4. Nas amostras CE o D50 é inferior a 45 μm exceto na amostra M4 CE e varia na seguinte ordem: M24 < M2 < M12 < M1 < M3 < M4 (Fig. 36B). Nas amostras P o D50 é superior a 45 μm e varia na seguinte ordem: M3 < M24 < M2 < M1 < M4 < M12 (Fig. 36C).

A média do D50 das cinzas recolhidas nas seis semanas (Fig. 36D) é similar nos dois ciclones, mas a amostra recolhida no precipitador eletrostático apresenta diâmetro médio claramente superior em que o D50 médio nas 3 amostras varia na seguinte ordem: M CE < M CD < M P.

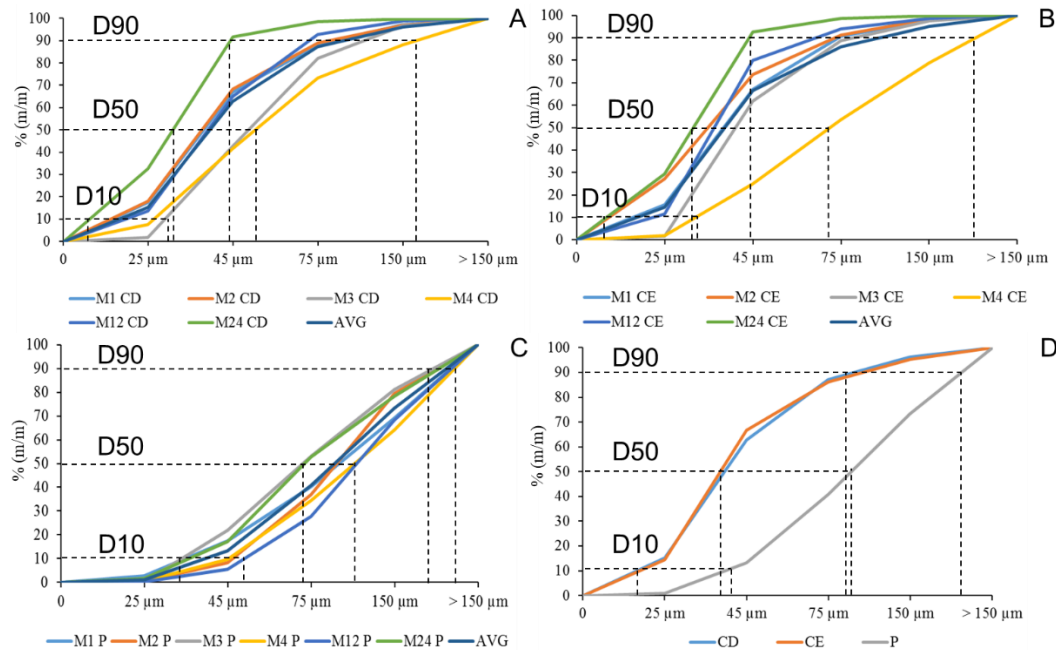


Figura 36 Distribuição granulométrica cumulativa das CPC através de separação granulométrica a seco: A) Amostras semanais recolhidas no ciclone da direita; B) Amostras semanais recolhidas no ciclone da esquerda; C) Amostras semanais recolhidas no permutador; D) Média das 6 amostras semanais recolhidas nos diferentes locais de amostragem.

Com o objetivo de avaliar a variação de cada uma das frações granulométricas (Tabela 10) das amostras do mesmo local de amostragem durante as diferentes campanhas, cada fração é comparada através do coeficiente de variação (Tabela 10).

O coeficiente de variação da % em massa de cada fração apresenta valores, entre 18 e 169 %, mais próximos entre si nos ciclones e mais afastados no precipitador eletrostático, assim como uma tendência semelhante no aumento/diminuição do coeficiente de variação com o tamanho de partículas. Os ciclones apresentam maior variação da % em massa em função do tempo na fração $>150 \mu\text{m}$ e menor na fração $25\text{-}45 \mu\text{m}$, enquanto o precipitador eletrostático apresenta maior variação na % em massa da fração $<25 \mu\text{m}$ e menor na fração $45\text{-}75 \mu\text{m}$.

Estes resultados permitem concluir que existe variação da distribuição granulométrica em função do tempo, possivelmente relacionadas com as condições de combustão do pó de cortiça, com a composição química das cinzas, as condições do equipamento de controlo de emissões e/ou com as condições de armazenamento após a sua recolha.

A tendência muito similar de variação na massa (% m/m) das frações, nos dois ciclones, indica que a semana de amostragem (variação temporal) é um fator mais determinante no tamanho das partículas do que o local de recolha de amostra (variação lateral).

Tabela 10 Resultados da variação da % em massa das frações granulométricas (separação granulométrica via seca) das amostras de cinzas de cortiça recolhidas na unidade de Mozelos durante as 6 campanhas de amostragem e coeficientes de variação de cada fração durante as 6 campanhas de amostragem, em %; CV – coeficiente de variação.

Amostra	fração granulométrica (µm)				
	>150	75-150	45-75	25-45	<25
M1 CD	2,9	8,9	21,3	49,5	17,4
M2 CD	3,0	8,2	20,6	50,2	18,0
M3 CD	3,4	14,7	39,1	41,2	1,7
M4 CD	11,9	14,9	31,6	33,9	7,7
M12 CD	1,2	6,1	27,8	51,4	13,6
M24 CD	0,3	1,2	6,8	59,1	32,6
CV	110,0	58,1	45,2	18,5	69,6
M1 CE	2,1	7,3	23,5	51,5	15,6
M2 CE	1,6	7,1	17,6	46,5	27,1
M3 CE	2,3	9,1	26,9	59,9	1,8
M4 CE	21,2	25,2	28,6	23,2	1,8
M12 CE	1,3	4,6	14,3	68,3	11,6
M24 CE	0,2	1,1	6,2	63,1	29,4
CV	168,7	92,2	43,7	31,1	82,1
M1 P	30,7	29,0	22,8	14,8	2,7
M2P	20,4	42,7	28,6	7,8	0,5
M3 P	18,9	28,1	31,0	21,7	0,3
M4 P	35,9	29,8	24,7	9,1	0,5
M12 P	31,6	40,7	22,4	5,2	0,1
M24 P	21,6	25,5	35,8	15,5	1,5
CV	26,7	22,0	19,1	49,3	107,5

Além disso, foi possível observar que as amostras recolhidas na semana 4, principalmente nos ciclones, apresentam maior quantidade de partículas de maiores dimensões. Este fator está possivelmente relacionado com a maior quantidade de humidade (ver tópico 4.2.2) das amostras, que resulta de terem sido ensacadas e expostas às condições atmosféricas 2 horas antes da amostragem.

Esta situação apenas sucedeu nesta campanha de amostragem, nas restantes as amostras foram recolhidas diretamente das tremonhas e colocadas em recipientes herméticos, no entanto, esta situação indica que a condição de armazenamento das amostras altera as propriedades das cinzas, nomeadamente as dimensões das partículas e possivelmente, devido à humidade, a sua composição química.

4.2.2 Análise imediata

Relativamente à análise imediata os coeficientes de variação dos parâmetros analisados (Tabela 11) apresentam valores médios para as 6 campanhas de amostragem similares no teor de cinzas e na matéria volátil, nos 3 locais de amostragem, com o primeiro a apresentar valores muito baixos e o segundo a apresentar valores mais elevados. A humidade e o carbono fixo, além de apresentarem

coeficientes de variação mais elevados também apresentam coeficientes mais dispares entre cada local de amostragem relativamente aos parâmetros anteriores.

Tabela 11 Parâmetros determinados (humidade, voláteis, cinzas, carbono fixo) através da análise imediata nas 6 campanhas de amostragem e coeficientes de variação em cada local de amostragem durante as 6 campanhas de amostragem, em %, CV- coeficiente de variação.

Amostra	Humidade	Voláteis	Cinzas	Carbono fixo
M1 CD	0,54	10,36	88,25	1,39
M2 CD	0,45	8,68	89,62	1,70
M3 CD	0,40	11,93	84,00	4,07
M4 CD	1,01	9,69	86,06	4,26
M12 CD	0,41	9,84	83,32	6,84
M24 CD	0,60	5,49	92,49	2,03
CV	40,54	23,19	4,02	61,77
M1 CE	0,61	9,23	89,60	1,18
M2 CE	0,40	7,72	90,84	1,45
M3 CE	0,25	10,61	86,13	3,26
M4 CE	1,13	11,44	86,30	2,26
M12 CE	0,50	7,22	84,12	8,67
M24 CE	0,44	5,05	92,81	2,16
CV	54,92	27,6	3,78	87,43
M1 P	0,44	11,79	85,54	2,68
M2 P	0,30	9,34	85,64	5,03
M3 P	0,99	9,94	85,28	4,79
M4 P	1,36	17,04	82,57	0,39
M12 P	1,43	13,78	80,98	5,25
M24 P	1,41	9,70	89,10	1,21
CV	51,26	25,22	3,31	65,36

A quantidade e ordem de variação dos valores observados (Tabela 11) em cada campanha de amostragem para cada local é descrita em seguida:

i) Ciclone da direita

O teor de humidade nas amostras CD variou entre 0,40 e 1,01 % na seguinte ordem: M3 < M12 < M2 < M1 < M24 < M4; o conteúdo de matéria volátil variou entre 5,49 e 11,93 %, na seguinte ordem: M24 < M2 < M4 < M12 < M1 < M3; o teor de cinzas variou entre 83,32 e 92,49 % na seguinte ordem: M12 < M3 < M4 < M1 < M2 < M24 e o teor de carbono fixo variou entre 1,39 e 6,84 % na seguinte ordem: M1 < M2 < M24 < M3 < M4 < M12.

ii) Ciclone da esquerda

O teor de humidade nas amostras CE variou entre 0,25 e 1,13 % na seguinte ordem: M3 < M2 < M24 < M12 < M1 < M4; o conteúdo de matéria volátil variou entre 5,05 e 11,44 %, na seguinte ordem: M24 < M12 < M2 < M1 < M3 < M4; o teor de cinzas variou entre 84,12 e 92,81 % na seguinte ordem: M12 < M3 < M4 < M1 < M2 < M24 e o teor de carbono fixo variou entre 1,18 e 8,67 % na seguinte ordem: M1 < M2 < M24 < M4 < M3 < M12.

iii) Precipitador eletrostático

O teor de humidade nas amostras P variou entre 0,30 e 1,43 % na seguinte ordem: M2 < M1 < M3 < M4 < M24 < M12; o conteúdo de matéria volátil variou entre 9,34 e 17,04 % na seguinte ordem: M2 < M24 < M3 < M1 < M12 < M4; o teor de cinzas variou entre 80,98 e 89,10 %) na seguinte ordem: M12 < M4 < M3 < M1 < M2 < M24 e o teor de carbono fixo variou entre 0,39 e 5,25 %) na seguinte ordem: M4 < M24 < M1 < M3 < M2 < M12.

Nas amostras dos ciclones (CD e CE) os valores mínimos e máximos de humidade, cinzas e carbono fixo, são registados dentro da mesma campanha de amostragem, o que indica que a variação destes parâmetros nestas amostras, depende da data da colheita (variação temporal) e não do local amostrado (variação lateral).

O teor de cinzas apresenta, regra geral, uma tendência de variação contrária ao carbono fixo, isto é, os valores de carbono fixo mais baixos são observados na mesma semana em que os valores de teor de cinzas são mais altos e vice-versa, o que indica que nas amostras estudadas o teor de cinzas poderá ser o parâmetro que mais influência o valor de carbono fixo.

Nas amostras dos ciclones (CD e CE) os teores de humidade mais elevados foram observados na semana 4, situação que tinha sido apontada anteriormente como hipótese de acordo com os resultados da distribuição do tamanho das partículas. A variação do teor de humidade está muito provavelmente relacionada com as condições climáticas e com a humidade atmosférica no local de armazenamento das cinzas.

A variação do teor de cinzas e da matéria volátil está muito provavelmente relacionada com alguma alteração na composição do pó de cortiça, devido por exemplo à sedimentação de material mais pesado no local de armazenamento, e com as condições de combustão, uma vez que o sistema de combustão opera apenas durante as horas de produção. A variação do carbono fixo está relacionada com a variação dos restantes parâmetros, uma vez que este foi calculado através dos outros três parâmetros.

4.2.3 Determinação dos óxidos principais (FRX) e do LOI

Os coeficientes de variação permitem quantificar a variação de óxidos principais em cada local de amostragem durante as quatro campanhas de amostragem (Tabela 12). Os óxidos que apresentam maior variação (valores médios) são o SO₃ e o TiO₂ com coeficientes acima do 30 %, o primeiro com maior variação na amostra CE (69%) e o segundo com maior variação na amostra P (44 %).

Variações entre 15 e 20 % foram observadas para o SiO_2 (similares em todos os locais de amostragem), para o MgO (variação superior nas cinzas do precipitador) e para o Al_2O_3 (variações superiores nas cinzas dos ciclones) e os restantes óxidos apresentam coeficientes de variação abaixo de 15 %. O LOI apresenta coeficientes de variação entre 10 e 25 % e a sua variação foi mais elevada nas amostras dos ciclones.

Observa-se que existe variação dos óxidos principais e do LOI durante as 4 campanhas de amostragem, a variação destes parâmetros no mesmo local de amostragem em datas diferentes é descrita detalhadamente em seguida.

Tabela 12 Óxidos principais nas cinzas de cortiça recolhidas nos locais de amostragem da unidade de Mozelos em datas diferentes, em % e coeficientes de variação dos óxidos principais em diferentes datas de recolha no mesmo local de amostragem em %, CV – coeficiente de variação.

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	MgO	P_2O_5	SO_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	Na_2O	LOI
M1 CD	37,1	33,0	7,1	5,9	5,8	3,0	2,9	2,4	1,7	0,4	0,7	15,1
M2 CD	31,7	39,0	7,3	5,8	5,8	2,7	2,6	2,5	1,4	0,4	0,8	13,0
M3 CD	44,9	27,0	5,2	5,8	7,6	3,5	1,9	1,9	1,1	0,5	0,7	18,3
M4 CD	40,2	28,2	5,5	6,1	7,5	3,4	3,6	2,3	2,1	0,4	0,7	16,9
CV	14,4	17,2	17,2	2,5	15,0	11,5	26,0	12,1	26,8	11,3	3,0	14,5
M1 CE	36,0	32,9	7,0	6,2	6,2	3,2	2,8	2,5	2,1	0,4	0,7	13,3
M2 CE	31,0	38,8	7,1	6,3	6,5	3,0	2,5	2,4	1,3	0,4	0,8	12,9
M3 CE	42,3	28,5	5,5	5,7	7,5	3,4	2,7	2,0	1,1	0,5	0,8	16,6
M4 CE	39,3	24,6	5,0	9,4	5,1	3,0	8,3	1,8	2,1	0,4	0,9	21,4
CV	13,0	19,5	16,8	24,4	15,5	5,8	69,0	13,9	30,9	10,6	11,0	24,5
M1 P	40,9	33,6	6,3	5,8	3,3	1,9	3,8	2,1	1,0	0,4	0,8	17,2
M2 P	36,3	35,7	6,3	6,4	3,7	2,2	4,5	2,3	1,2	0,4	0,8	17,9
M3 P	42,6	23,6	4,8	7,9	5,1	2,9	7,5	2,5	1,8	0,4	0,8	20,9
M4 P	34,5	31,9	5,9	8,8	3,6	2,3	5,8	3,2	2,7	0,3	1,0	21,0
CV	9,9	16,9	12,6	18,4	20,3	18,1	29,8	18,9	43,7	9,8	8,9	10,3

Ciclone da direita (MCD)

O valor de CaO mais elevado é observado na 3ª semana (44,9 %) e o mais baixo na 2ª semana (31,7 %), variando na seguinte ordem: M2CD < M1CD < M4CD < M3CD. O SiO_2 apresenta uma tendência contrária ao CaO, com o valor mais alto a ser observado para a 2ª semana (39,0 %) e mais baixo para a 3ª semana (27,0 %) variando pela seguinte ordem: M3CD < M4CD < M1CD < M2CD.

O Al_2O_3 e o MgO apresentam tendências contrárias, isto é, o Al_2O_3 apresenta valores superiores idênticos nas duas primeiras semanas de amostragem e valores inferiores idênticos nas 3ª e 4ª semanas de amostragem, em oposição ao MgO , com concentração mais baixas nas duas primeiras semanas e mais alta nas 3ª e 4ª semanas de amostragem.

As concentrações de SO_3 e TiO_2 diminuem da 1ª até à 3ª semana e o valor máximo é observado para a 4ª semana. O LOI apresenta uma tendência de variação semelhante

ao CaO, sendo o valor mais baixo observado para a 2ª semana (13,0) e o valor mais elevado para a 3ª semana e varia pela seguinte ordem: M2CD < M1CD < M4CD < M3CD.

Nas amostras CD, os óxidos que apresentam maior variação são o Al₂O₃, o SiO₂ o SO₃ e o TiO₂ e os que apresentam menor variação são o K₂O e Na₂O. É possível concluir que os óxidos K₂O e Na₂O são os únicos que apresentam variação inferior a 10 % enquanto os óxidos SO₃ e TiO₂ são os únicos a variar mais de 20 %.

Ciclone da esquerda (MCE)

O CaO, apresenta uma variação ao longo das 4 campanhas de amostragem idêntica ao observado para o local de amostragem MCD, variando na seguinte ordem: M2CE < M1CE < M4CE < M3CE, com o valor mais elevado na 3ª semana (42,3 %) e o mais baixo na 2ª semana (31,0 %). O SiO₂ apresenta uma tendência contrária ao CaO e semelhante ao local de amostragem MCD, com o valor mais alto a ser observado para a 2ª semana (38,8 %) e o mais baixo para a 4ª semana (24,6 %) variando pela seguinte ordem: M4CE < M3CE < M1CE < M2CE.

O Al₂O₃ apresenta valores muito semelhantes nas 2 primeiras semanas de amostragem e diminuem na 3ª e 4ª semana variando na seguinte ordem M4CE < M3CE < M1CE < M2CE, com valor máximo de 7,1 % e valor mínimo de 5,5 %. O K₂O apresenta valores muito similares nas 3 primeiras semanas, no entanto na 4ª semana apresenta um valor mais elevado e a sua variação é na seguinte ordem: M3CE < M1CE < M2CE < M4CE.

O MgO apresenta o seu valor mais baixo na 4ª semana (5,1 %) e o valor mais alto na 3ª semana (7,5 %) e varia pela seguinte ordem: M4CE < M1CE < M2CE < M3CE. O SO₃ apresenta variações muito reduzidas (2,5-2,8 %), nas 3 semanas de amostragem, no entanto o valor observado para a 4ª semana é bastante superior aos restantes (8,3 %).

O TiO₂ apresenta alguma variação ao longo das amostragens, assim os valores mais altos são obtidos na 1ª e 4ª semanas de amostragem e os valores mais baixos na 2ª e 3ª semanas. O LOI varia entre 12,9 % (M2CE) e 21,4 % (M4CE), a ordem da variação é a seguinte: M2CE < M1CE < M3CE < M4CE.

Nas amostras CE, os óxidos que apresentam maior variação são o K₂O, o SO₃ e o TiO₂ e o que apresenta menor variação é P₂O₅. É possível concluir que o P₂O₅ é o único que apresenta variação inferior a 10 % enquanto os óxidos SO₃ e TiO₂ são os únicos a variar mais de 30 %.

Assim, nas amostras dos ciclones da unidade de Mozelos, os óxidos que apresentam maior variação com o tempo são o SO_3 e o TiO_2 .

Precipitador eletrostático (P)

O CaO varia entre 34,5 % e 42,7 % ao longo das 4 semanas com a seguinte ordem de variação: $\text{M4P} < \text{M2P} < \text{M1P} < \text{M3P}$. O K_2O , o TiO_2 e o Fe_2O_3 apresentam a mesma tendência de variação aumentando ao longo das 4 semanas sendo que a percentagem de óxidos presente na amostra varia na seguinte ordem: $\text{K}_2\text{O} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$. O LOI apresenta uma tendência de variação muito semelhante aos óxidos anteriores, isto é, aumenta ao longo das 4 semanas, apresentando valores entre 17,2 % e 21,0 %.

O Al_2O_3 e o SiO_2 apresentam uma tendência de variação semelhantes e variam pela seguinte ordem: $\text{M3P} < \text{M4P} < \text{M1P} < \text{M2P}$. O P_2O_5 e o SO_3 apresentam uma tendência de variação semelhante com valores máximos na 3ª semana e valores mínimos na 1ª semana com a variação na seguinte ordem: $\text{M1P} < \text{M2P} < \text{M4P} < \text{M3P}$. O MgO apresenta uma tendência de variação próxima dos óxidos anteriores, no entanto nos valores intermédios, a 2ª semana de amostragem tem maior percentagem de MgO do que a 4ª semana.

Os óxidos que apresentam maior variação em todas as amostras são o TiO_2 e SO_3 , no entanto, no que se refere aos óxidos que apresentam menor variação, estes dependem do local de amostragem. Os valores médios dos coeficientes de variação dos óxidos em todos os locais amostrados permitem concluir que os óxidos que apresentam menor variação são o Na_2O e o MnO .

É possível concluir que existe variação, durante as 4 semanas de amostragem, na quantidade de todos os óxidos, esta variação é superior nas amostras do ciclone da esquerda e inferior nas amostras do ciclone da direita, com o precipitador eletrostático a apresentar um valor intermédio.

Após projeção no diagrama ternário (Fig. 37), observa-se que as amostras de CPC recolhidas nas 4 primeiras campanhas de amostragem na unidade de Mozelos são todas pertencentes ao Grupo “Tipo C” (Cálcico), no entanto dividem-se pelos subgrupos “Médio Ácido” (M1 CD , M2 CD , M1 CE , M2 CE , M1P , M2P e M3P) e “Baixo Ácido” (M3 CD , M4 CD , M3 CE , M4 CE , M4 P).

Assim, a proximidade das amostras no diagrama é influenciada, regra geral, pela data de recolha em detrimento do local em que foi recolhida, o que permite concluir que a variação na quantidade de óxidos principais é maior entre o mesmo local de

amostragem em diferentes campanhas do que entre em diferentes locais na mesma campanha amostragem.

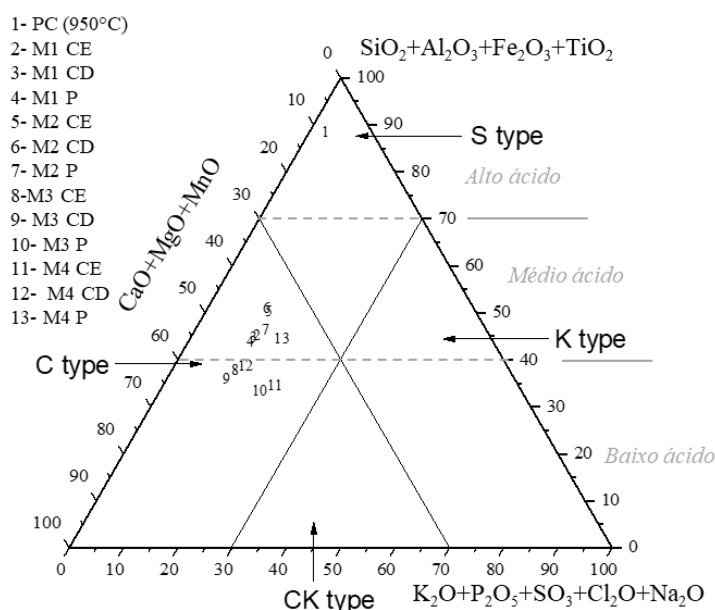


Figura 37 Classificação das cinzas de pó de cortiça da unidade de Mozelos recolhidas em datas diferentes com base nos grupos químicos inorgânicos [34, 72].

As diferenças observadas, indicam que as cinzas recolhidas no mesmo local de amostragem podem apresentar maior ou menor potencial de valorização em determinada solução (Tabela 4) dependendo do período em que é realizada a sua recolha.

4.2.4 Análise química elementar (ICP-MS)

Serão avaliadas as variações, principalmente através do coeficiente de variação, entre as amostras recolhidas nos mesmos locais de amostragem em datas diferentes (variação temporal) dos elementos determinados por ICP-MS.

De modo a simplificar a análise dos resultados, os elementos dividem-se em: elementos críticos, elementos terras raras e outros elementos (Tabela 13). As considerações anteriores são igualmente válidas para o tópico 4.2.4.1.

4.2.4.1 Elementos críticos

Os elementos críticos que apresentam maior variação na sua concentração (valores médios) são o Nb (entre 70 % para o ciclone da direita e 104 % para o ciclone da esquerda), o In (entre 23 % para o ciclone da direita e 43 % para o ciclone da esquerda), o Ti (entre 16 % para o ciclone da direita e 40 % para o ciclone da esquerda) e o W (entre 15 % para o ciclone da direita e 54 % para o ciclone da esquerda), a variação da

concentração destes elementos foi maior na amostra CE e menor na amostra CD (Tabela 13).

Tabela 13 Concentração de elementos nas amostras de cinzas de cortiça recolhidas na unidade de Mozelos durante as quatro campanhas de amostragem, em ppm (salvo indicação) e os respetivos coeficientes de variação para o mesmo local de amostragem durante as quatro campanhas de amostragem.

Amostras		M1 CD	M2 CD	M3 CD	M4 CD	CV*	M1 CE	M2 CE	M3 CE	M4 CE	CV*	M1 P	M2 P	M3 P	M4 P	CV*
Elementos maiores	Ca*	22,5	18,2	24,8	22,6	12,6	22,6	17,8	23,1	20,8	11,3	24,2	20,3	23,7	18,1	13,3
	K*	3,5	4,2	4,0	4,2	7,7	4,0	4,6	4,0	6,2	22,3	4,0	4,5	5,4	5,5	15,6
	Al*	2,7	3,2	2,2	2,2	18,3	2,8	3,0	2,4	1,7	22,7	2,6	2,5	1,8	2,1	16,4
	Mg*	2,6	2,8	3,5	3,5	15,3	2,9	3,2	3,5	2,2	17,9	1,4	1,8	2,3	1,6	22,3
	Fe*	1,2	1,4	1,0	1,2	12,3	1,2	1,3	1,1	0,9	16,1	1,1	1,2	1,3	1,5	14,9
Elementos menores	S*	0,8	0,8	1,0	1,0	15,7	0,8	0,7	1,0	2,4	64,5	1,1	1,4	2,2	1,6	29,2
	P*	0,8	0,7	1,0	0,8	16,3	0,8	0,9	1,0	0,8	11,4	0,6	0,7	0,8	0,6	14,0
	Na*	0,4	0,5	0,4	0,4	7,1	0,4	0,5	0,4	0,5	7,8	0,5	0,5	0,5	0,5	6,2
	Ti*	0,1	0,2	0,2	0,2	16,2	0,1	0,2	0,3	0,3	39,5	0,3	0,4	0,2	0,5	36,5
	Mn	2550,0	2188,0	2855,0	2631,0	10,8	2593,0	2279,0	2843,0	2246,0	11,3	2492,0	2269,0	2643,0	1998,0	11,9
	Sr	1051,0	974,0	1277,0	1129,0	11,7	1088,0	954,0	1213,0	1082,0	9,8	1080,0	1001,0	1204,0	895,0	12,5
Elementos traço	Be	1,0	1,0	<1,0	1,0	0,0	2,0	1,0	1,0	1,0	40,0	1,0	<1,0	<1,0	1,0	0,0
	Bi	1,6	1,6	2,0	2,1	13,5	1,7	1,7	1,8	2,5	20,9	1,2	1,7	2,3	1,8	26,2
	Co	8,1	8,1	7,4	7,9	4,2	9,0	7,5	7,9	7,3	9,6	6,5	6,5	6,5	6,6	0,8
	Ga	4,6	4,6	3,4	3,5	17,1	4,2	4,3	3,6	4,0	8,1	5,0	4,8	3,9	4,0	12,9
	In	0,02	0,02	0,03	0,03	23,1	0,03	0,01	0,03	0,02	42,6	<0,01	0,02	<0,01	0,0	28,3
	Li	19,4	22,8	20,4	18,5	9,1	21,2	21,3	18,2	21,0	7,3	19,3	19,3	19,6	22,1	6,8
	Nb	0,1	0,6	0,7	0,3	70,2	0,2	0,2	1,4	0,4	103,9	2,0	0,7	0,2	0,4	96,3
	Rb	71,1	81,9	62,5	65,7	12,1	72,1	82,9	64,1	108,3	23,5	81,4	88,7	96,0	100,2	9,0
	Sb	0,4	0,5	0,4	0,4	12,7	0,7	0,3	0,9	0,8	41,0	1,1	0,9	0,8	1,4	25,4
	Sc	2,8	3,1	2,3	1,8	22,9	3,0	2,9	2,3	1,6	26,3	2,8	2,7	1,9	1,6	26,3
	V	27,0	32,0	22,0	21,0	19,9	25,0	33,0	24,0	18,0	24,7	27,0	28,0	20,0	20,0	18,3
	W	0,4	0,3	0,3	0,3	15,4	0,2	0,3	0,7	0,4	54,0	0,7	0,5	0,4	0,5	24,0
	La	16,4	19,2	13,1	13,7	17,9	18,0	19,3	14,5	11,9	21,1	15,6	19,5	12,2	12,3	23,2
	Ce	30,8	35,4	23,8	24,2	19,4	33,1	35,7	25,7	21,9	22,1	30,5	36,2	22,4	22,6	23,9
	Pr	3,5	4,4	2,9	2,9	20,7	3,8	4,3	3,3	2,7	19,4	3,5	4,3	2,7	2,6	24,2
	Nd	13,5	16,6	9,4	10,7	25,5	12,5	14,7	11,3	9,8	17,1	13,1	15,9	10,4	10,2	21,6
	Sm	2,2	2,8	1,8	2,4	18,1	2,4	2,6	2,2	1,8	15,2	2,3	2,6	2,3	1,9	12,6
	Eu	0,4	0,3	0,2	0,3	27,2	0,4	0,3	0,3	0,3	15,4	0,4	0,4	0,3	0,2	29,5
	Gd	1,9	2,2	1,5	1,6	17,6	2,0	2,0	1,4	1,6	17,1	2,0	1,8	1,4	1,3	20,3
	Tb	0,2	0,3	0,2	0,2	22,2	0,3	0,2	0,2	0,2	22,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0
	Dy	1,6	1,6	1,4	1,4	7,7	1,5	1,4	1,4	1,2	9,2	1,1	1,4	1,2	1,2	10,3
	Ho	0,3	0,3	0,2	0,3	18,2	0,3	0,3	0,2	0,2	23,1	0,3	0,3	0,2	0,2	23,1
	Er	0,7	0,7	0,7	0,7	0,0	0,9	0,8	0,7	0,5	23,6	0,7	0,6	0,4	0,6	21,9
	Tm	0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,0	0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,0	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-
	Yb	0,7	0,7	0,6	0,6	8,9	0,8	0,9	0,7	0,4	30,9	0,7	0,6	0,5	0,4	23,5
	Lu	0,2	0,1	<0,1	<0,1	47,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-
	Y	7,4	8,6	6,5	6,6	13,3	7,9	8,1	7,1	5,9	13,8	6,8	6,7	6,0	5,5	9,8
	Ag**	109,0	80,0	119,0	116,0	16,8	100,0	81,0	108,0	153,0	27,6	78,0	120,0	145,0	124,0	24,0
As	4,2	3,6	3,3	0,4	58,8	2,4	1,7	2,0	2,2	14,4	3,5	3,5	2,6	2,5	18,2	
Ba	546,0	877,0	600,0	828,0	23,0	713,0	941,0	455,0	293,0	47,5	348,0	303,0	234,0	367,0	18,9	
Cd	1,3	1,1	1,4	1,4	9,2	1,3	1,2	1,4	2,3	33,4	1,0	1,3	2,3	1,6	35,0	
Cr	49,0	40,0	47,0	46,0	8,5	72,0	39,0	52,0	56,0	24,8	40,0	44,0	56,0	91,0	40,1	
Cu	224,0	223,9	334,6	326,0	22,2	259,9	244,9	357,5	372,9	21,3	183,5	237,7	394,1	282,2	32,6	
Hg**	1,2	0,2	2,0	0,9	69,4	1,1	0,2	0,5	2,4	92,8	1,3	1,8	3,0	5,0	59,3	
Mo	1,0	1,2	1,1	1,0	8,3	1,1	1,1	1,3	1,2	9,9	1,1	1,2	1,1	1,6	17,3	
Ni	27,1	24,5	27,8	28,8	6,8	29,0	26,2	30,1	31,1	7,3	24,0	23,2	31,6	27,8	14,5	
Pb	29,9	31,2	24,9	27,1	10,0	30,8	28,5	25,7	39,7	19,4	27,1	31,7	36,5	31,4	12,2	
Sn	4,4	2,5	7,6	4,8	43,6	2,1	3,4	6,3	6,9	49,2	5,7	6,2	6,1	8,5	19,1	
Th	4,9	6,4	3,3	3,9	29,3	5,4	6,3	4,0	3,3	28,5	5,2	6,2	3,2	3,7	30,1	
U	1,7	1,8	1,3	1,2	19,6	1,6	1,8	1,4	1,1	20,2	1,4	1,5	1,2	1,3	9,6	
Zn	187,4	166,5	172,2	235,6	16,5	204,2	167,1	165,6	223,6	15,0	141,4	184,1	192,5	206,4	15,5	
Zr	8,7	32,9	9,1	15,3	68,7	18,6	21,3	18,1	20,4	7,7	32,4	22,8	15,8	6,2	57,4	

* unidades em %; ** unidades em ppb; texto sublinhado - elementos críticos além dos elementos traço.

A concentração dos elementos Bi, Mg, Sb, Sc e V, apresentou variações entre aproximadamente 15 e 30 % durante as diferentes campanhas e dos elementos Co, Ga, Li, P, Rb e Sr entre ~ 8 e 15 % (Tabela 13).

A variação na concentração de elementos críticos ($\text{Co} < \text{Li} < \text{Sr} < \text{Ga} < \text{P} < \text{Rb} < \text{Mg} < \text{Bi} < \text{V} < \text{Sc} < \text{Sb} < \text{Ti} < \text{W} < \text{In} < \text{Nb}$) durante as diferentes campanhas de amostragem, regra geral, são maiores na amostra CE e menores na amostra CD, o que permite concluir que existe variação na concentração de elementos em função do local de amostragem e do tempo.

4.2.1.2 Elementos terras raras

A variação da concentração dos elementos terras raras nas cinzas, durante as quatro campanhas de amostragem (valores médios), não apresenta grande amplitude (9-24 %) e são mais reduzidas do que as observadas para os restantes elementos críticos (Tabela 13).

A concentração da maior parte dos elementos terras raras varia entre 18 e 24 % ($\text{Gd} < \text{La} < \text{Yb} < \text{Nd} < \text{Pr} < \text{Ho} < \text{Ce} < \text{Tb} < \text{Er} < \text{Eu}$) e uma menor parte entre 9 e 15 % ($\text{Dy} < \text{Y} < \text{Sm}$) (Tabela 13).

Apesar de não ser possível observar uma tendência clara na variação da concentração de elementos terras raras entre locais de amostragem, é possível observar que a concentração destes elementos é menor nas semanas 3 e 4 e maior nas semanas 1 e 2 (Fig. 38).

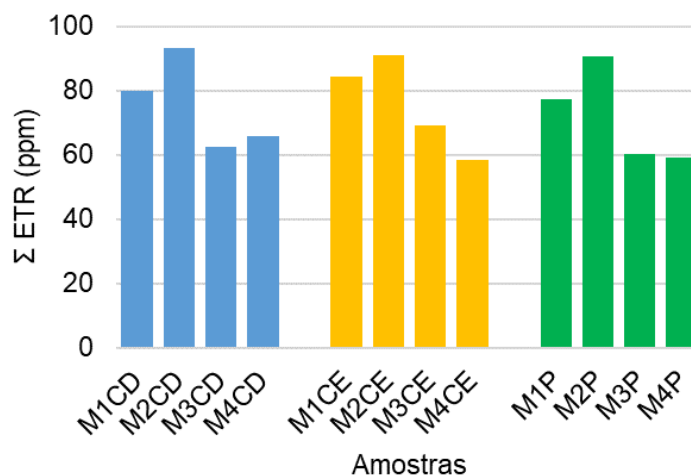


Figura 38 Resultados da quantificação de elementos terras raras nas amostras de cinzas volantes de cortiça da unidade de Mozelos; ΣETR – somatório dos elementos terras raras, expressos em ppm.

4.2.1.3 Outros elementos

A variação da concentração de outros elementos (Tabela 13), durante as quatro campanhas de amostragem (valores médios), apresenta uma grande amplitude (7-70 %), no entanto, a maior parte dos elementos apresenta concentrações que variam entre

7 e 16 % (Na < Ni < Mn < Mo < Ca < Pb < Fe < K < Zn < U) e entre 19 e 30% (Al < Ag < Cr < Cu < Cd < Th < Ba).

Dentro dos elementos com maior variabilidade destaca-se o Hg (entre 60 e 93 %), seguido pelo Zn, Sn, S e As (30-44 %).

A variação da concentração de outros elementos, não apresenta nenhuma tendência entre locais de amostragem, no entanto, os elementos Al, As, Th e U apresentam maior concentração nas semanas 1 e 2, os elementos Ag, Cd, Cu, Ni, S, Sn, Sr e Ti nas semanas 3 e 4 e os restantes elementos (Ba, Ca, Cr, Fe, Hg, K, Mn, Mo, P, Pb, Zn e Zr) não apresentam nenhuma tendência clara na sua concentração durante as diferentes campanhas de amostragem.

4.2.5 Separação gravimétrica: determinação da fração leve, densa e elementos solúveis

O coeficiente de variação da % em massa de cada fração (leve, densa e solúvel), durante as seis campanhas de amostragem (valores médios), apresenta uma grande amplitude, com os maiores coeficientes de variação a serem observados na fração leve e os menores na fração densa. Entre locais de amostragem as maiores diferenças são observadas na fração densa, visto que a quantidade média desta fração na amostra P é o dobro da amostra CD e na fração leve que apresenta o dobro da massa na amostra CD comparativamente à amostra CE (Tabela 14).

Tabela 14 Coeficientes de variação médios da fração leve, densa e solúvel nas amostras de cinzas recolhidas na unidade de Mozelos durante as seis campanhas de amostragem, em %, CV – coeficiente de variação.

Amostra	Fração (%)			Amostra	Fração (%)			Amostra	Fração (%)		
	Leve	Densa	Sal		Leve	Densa	Sal		Leve	Densa	Sal
1	0,9	88,1	11,0	1	0,7	87,9	11,4	1	1,3	85,8	12,9
2	0,7	84,9	14,4	2	0,7	88,9	10,4	2	1,0	84,3	14,7
3	2,0	80,7	17,3	3	1,2	83,1	15,7	3	1,3	75,3	23,4
4	0,8	86,7	12,5	4	1,0	76,1	22,9	4	5,1	76,2	18,7
12	0,2	90,1	9,7	12	1,6	84,1	14,3	12	6,6	68,9	24,5
24	0,2	88,6	11,2	24	0,4	86,4	13,2	24	3,8	77,7	18,5
CV	85,9	3,9	21,6	CV	43,0	5,5	30,5	CV	74,1	8,0	24,4

A quantidade de cada fração (densa, leve e solúvel) varia de local para local de amostragem, apesar das condições de combustão serem iguais, e em função do tempo apesar de o pó de cortiça utilizado na combustão ter a mesma origem.

Estes ensaios permitem, de uma forma rápida e economicamente acessível, antever o conteúdo de biochar (através da quantidade da fração leve) e de elementos solúveis (através da quantidade da fração de elementos solúveis) nas amostras recolhidas em períodos e locais diferentes.

4.2.6 Correlações entre os parâmetros analisados

4.2.6.1 Correlações entre as amostras recolhidas nas seis campanhas de amostragem

As amostras mais grosseiras (amostras com maior quantidade de partículas maiores) apresentam as correlações positivas mais elevadas com os parâmetros de humidade, matéria volátil e fração leve e a correlação negativa mais elevada com a fração densa.

Estas correlações, juntamente com as correlações observadas para os parâmetros D10, D50 e D90, permitem concluir que as amostras mais grosseiras, apresentam maior quantidade de humidade, de fração leve e de matéria volátil. As amostras mais grosseiras apresentam mais humidade, muito provavelmente por que as partículas maiores são mais higroscópicas, uma vez que foi observado que o biochar, devido às características dos seus poros atua como uma partícula higroscópica [299].

A maior quantidade de fração leve nas amostras mais grosseiras deve-se à menor densidade das partículas, por serem ocas ou porosas como o biochar e algumas esferas inorgânicas, este tipo de partículas foi extensivamente identificado por SEM/EDS nas frações superiores a 75 μm (Fig. 39A e B e Anexo I).

Tabela 15 Correlação de Pearson dos diferentes parâmetros analisados nas amostras de cinzas volantes durante 6 campanhas de amostragem na unidade de Mozelos; CF – Carbono Fixo.

	Humidade	Voláteis	Cinzas	CF	Leve	Densa	Sal
>150	0,69	0,74	-0,54	-0,11	0,71	-0,71	0,64
75-150	0,53	0,65	-0,58	0,07	0,63	-0,71	0,67
45-75	0,29	0,56	-0,53	0,09	0,25	-0,38	0,40
25-45	-0,63	-0,69	0,50	0,11	-0,63	0,67	-0,62
<25	-0,43	-0,75	0,79	-0,25	-0,54	0,69	-0,68
D ₁₀ (μm)	0,55	0,74	-0,74	0,18	0,73	-0,77	0,71
D ₅₀ (μm)	0,60	0,75	-0,62	-0,01	0,73	-0,72	0,64
D ₉₀ (μm)	0,67	0,71	-0,56	-0,04	0,62	-0,72	0,68

A maior quantidade de matéria volátil nas amostras mais grosseiras deve-se ao seu maior conteúdo em biochar e pó de cortiça não queimado. Neste caso, devido ao fato de o combustível ter permanecido menos tempo no sistema de combustão resultando em partículas que não foram totalmente queimadas (Fig. 39C).

Em oposição, as amostras mais finas, apresentam correlações positivas elevadas com o teor de cinzas e com a quantidade de fração densa e correlações negativas elevadas com a matéria volátil e com a quantidade de elementos solúveis.

As amostras mais finas, tem menos quantidade de compostos solúveis porque a maioria das partículas menores são constituídas por silicatos (quartzo e aluminosilicatos amorfos), fragmentos de carbono (char) entre outros e menos quantidade de matéria volátil porque os compostos mais frequentes neste tamanho de partículas já foram completamente volatilizados o que contribuiu para o aumento das cinzas (Tabela 16).

Além disso, as partículas mais finas, são mais densas e com formas esféricas que contribuem para o aumento da fração densa (Fig. 39D).

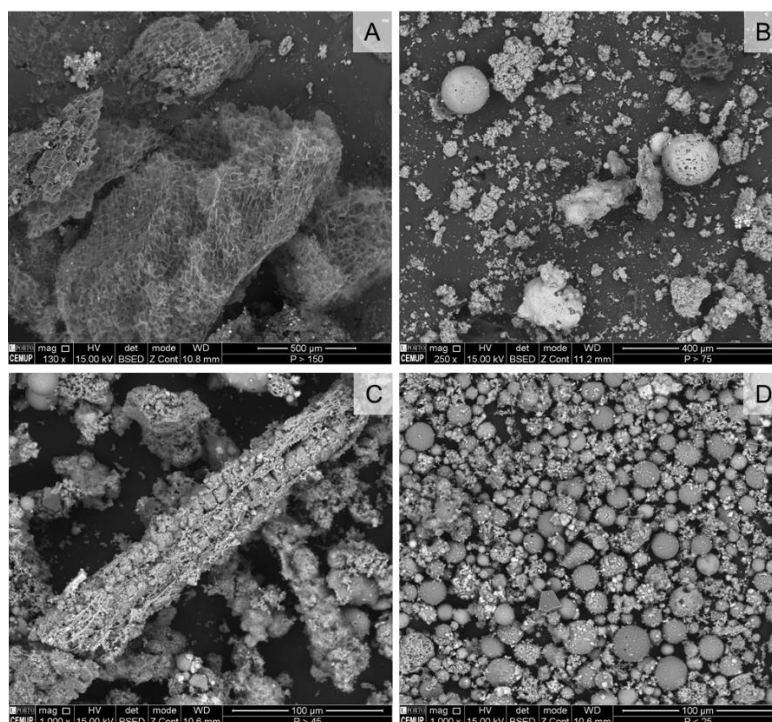


Figura 39 Resultados SEM/EDS das frações das cinzas volantes de Mozelos (amostra M1 P): A) Fração $>150\ \mu\text{m}$ ($\times 130$); B) Fração $75\text{-}150\ \mu\text{m}$ ($\times 250$); C) Fração $45\text{-}75\ \mu\text{m}$ ($\times 1000$); D) Fração $<25\ \mu\text{m}$ ($\times 1000$).

O carbono fixo não apresentou nenhuma correlação elevada com nenhum dos parâmetros analisados para as 6 campanhas de amostragem, no entanto, a quantidade de fração $<25\ \mu\text{m}$, nomeadamente através do conteúdo em cinzas e voláteis, é provavelmente a fração que mais contribuiu para o valor de carbono fixo.

A humidade apresenta correlações positivas com a quantidade da fração leve e da fração de elementos solúveis e negativas com a fração densa, assim através da determinação da humidade é possível antever quais as amostras com maior quantidade de elementos solúveis, partículas leves e menor quantidade de partículas densas, por comparação entre as cinzas volantes de cortiça da unidade de Mozelos. Os restantes parâmetros não apresentam na generalidade coeficientes elevados e assim a sua determinação não permite efetuar relações relevantes.

Tabela 16 Correlação de Pearson dos diferentes parâmetros analisados nas amostras de cinzas volantes durante 6 campanhas de amostragem na unidade de Mozelos; Sal - elementos solúveis.

	Leve	Densa	Sal
Humidade	0,74	-0,76	0,69
Voláteis	0,70	-0,62	0,53
Teor de cinzas	-0,57	0,55	-0,49
Carbono fixo	-0,03	-0,06	0,08

5 Soluções de valorização testadas para as cinzas de cortiça

Neste tópico serão discutidas as propostas de valorização, das cinzas de cortiça ou dos seus concentrados, avaliadas durante o programa de trabalhos. Assim, após efetuada a caracterização das cinzas e dos seus concentrados foram antevistas as soluções de valorização mais viáveis quer do ponto de vista técnico quer do ponto de vista dos meios disponíveis. A avaliação da aplicação de concentrados de biochar e de esferas de titânio foram realizados em colaboração com parceiros (identificados neste tópico), no entanto, foi previamente realizada a concentração e caracterização das amostras antes de serem entregues aos parceiros e as variáveis relacionadas com estes materiais foram sendo indicadas por nós.

5.1 Fertilização de tomate e alface (em vaso) com cinzas de pó de cortiça

Este estudo foi realizado sob orientação da equipa científica da Sr^a Professora Doutora Fernanda Fidalgo no Departamento de Biologia da FCUP, em particular com o Doutor Cristiano Soares e os Mestres Bruno Sousa e Maria Martins.

5.1.1 Introdução: avaliação da amostra de cinzas de pó de cortiça com mais potencial para fertilização

A concentração dos EPT (As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) nas cinzas de cortiça não ultrapassa os valores limite para utilização em solos como adubo ou corretor de solos, de acordo com a legislação portuguesa em vigor (Tabela 17). No entanto, para os ensaios em vaso serão avaliadas apenas as cinzas da unidade de Mozelos, porque são o foco deste programa de trabalhos e porque apresentam maior conteúdo do macronutriente primário de plantas pentóxido de fósforo (P_2O_5) (apresentados no tópico 4.1.6).

Na unidade de Mozelos, a amostra M1 P, relativamente às outras duas amostras, é a amostra que apresenta concentrações mais baixas de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn e concentração intermédia de As e ligeiramente superior de Hg. Com base nestes pressupostos, utilizou-se a amostra M1 P para a realização dos ensaios de avaliação do potencial de fertilização de cinzas de pó de cortiça em culturas agrícolas (tomate e alface).

Tabela 17 Teores de elementos tóxicos em cinzas de pó de cortiça e valores limite admissíveis na legislação (^a [143]) expressos em ppm.

Amostras	Mozelos			Lavre				Valores limite ^a	
	M1CD	M1CE	M1P	LB1	LB2	LV1	LV4	Adubo	Corretivo
As	4,2	2,4	3,5	1,9	1,6	1,6	1,3	40,0	40
Cd	1,3	1,3	1,0	1,4	0,6	0,1	0,4	1,5	2,0
Cu	224,0	259,9	183,5	100,5	89,3	63,4	64,3	300,0	300,0
Hg	1,2*	1,1*	1,3*	-	1*	0,9*	0,7*	1,0	1,0
Ni	27,1	29,0	24,0	14,6	18,6	12,1	16,8	50,0	50,0
Pb	29,9	30,8	27,1	56,2	54,8	176,2	16,2	120,0	120,0
Zn	187,4	204,2	141,4	85,3	70,5	93,7	52,9	800,0	800,0

*valores em ppb; - abaixo do limite de deteção

5.1.2 Metodologia

Com o objetivo de avaliar a quantidade de cinzas com maior potencial para a fertilização do solo e com base nas quantidades de cinzas avaliadas por outros autores (Ex.: [168, 300], foram realizados ensaios com diferentes quantidades de cinza de cortiça no mesmo solo (Estarreja) em duas culturas diferentes (alface e tomate). Devido às razões apresentadas anteriormente, a amostra de cinzas de pó de cortiça utilizada em todos os ensaios foi a amostra M1 P.

5.1.2.1 Ensaios em vaso com alface (clones)

O “solo base” foi crivado abaixo de 2 mm, homogeneizado manualmente e autoclavado para remover pragas biológicas, antes da mistura com cinza e água (Fig. 40A). A capacidade de retenção de água do solo foi previamente calculada a 28 % (m/m) e o valor de água foi ajustado para 40 % (m/m) deste valor, isto é, para 2000 g de solo utilizaram-se 224 ml de água.

O ensaio realizou-se em quadruplicado para cada concentração de cinzas estudadas (controlo, 1, 2 e 4 % cinzas) e em cada um dos 4 vasos (500 g) foram introduzidas duas plantas de alface (clones). As 4 réplicas de cada situação, foram colocadas num mesmo tabuleiro em estufa com temperatura de 24 graus, 8 horas de escuridão e rega diária com água ultrapura (Fig. 40B).



Figura 40 -Ensaios de fertilização de alfaces com cinzas de pó de cortiça: A) Preparação do substrato de cultivo; B) Exemplo da colocação das réplicas no mesmo tabuleiro no primeiro dia de ensaio.

Após 25 dias (Fig. 41), os vasos foram retirados da estufa e as plantas foram separadas do solo para a determinação do comprimento e da massa da raiz, da massa da parte aérea, das proteínas solúveis, da clorofila a, b e total e dos carotenóides.



Figura 41 Alface após 25 dias na estufa com diferentes concentrações de cinza: A) Tabuleiros contendo todas as réplicas; B) Vista de cima; C) Vista frontal.

5.1.2.2 Ensaios em vaso com tomate (sementes)

Depois de estabelecido o rácio cinza/solo com maior potencial de fertilização na alface (tópico 5.1.3), foi realizado um ensaio com o tomate com o objetivo de avaliar o potencial da cinza em fertilizar diferentes espécies. No entanto, no ensaio de tomate foi necessário germinar as sementes antes de iniciar o ensaio em vaso.

Assim, para a germinação do tomate foi utilizado o meio de cultura *Murashige e Skoog Medium* (M&S) (Fig. 42A), com a utilização de 2,2 g por litro de água ao qual se adicionou 0,625 % (m/m) de ágar. A solução foi aquecida até à dissolução total antes de serem colocados, cerca de 25 ml, em cada caixa de Petri, previamente desinfetadas com etanol 70 %.

As sementes foram colocadas num tubo Falcon com 6 ml de Etanol 70 % (v/v) a agitar no equipamento *Multi Bio RS-24* da marca *Biosan* (Fig. 42B) durante 6 minutos por 2 vezes.

Após a agitação foi retirado o etanol e introduzida lixívia a 20 %, o tubo foi levado novamente a agitar durante 6 minutos por 2 vezes. Finda a agitação, a lixívia foi retirada e as sementes foram lavadas várias vezes com água ultrapura.

Terminada a lavagem e com o auxílio de uma pinça foram colocadas 15 sementes por cada caixa Petri (Fig. 42C), posteriormente vedadas com parafilm e colocadas em câmara de germinação durante 7 dias.



Figura 42 Ensaios de germinação de tomate: A) Meio de cultura M&S utilizado; B) Equipamento de agitação de tubos Falcon com sementes para lavagem; C) Caixa de Petri com sementes de tomate para germinação; D e E) Sementes de tomate após germinação de 7 dias, em caixas de Petri (D) e em vasos (E).

Após a germinação (Fig. 42D), o solo foi preparado com as mesmas condições do ensaio com alface, posteriormente, foram introduzidas 3 sementes de tomate por vaso (Fig. 42E). Em seguida, os vasos foram colocados em estufa de crescimento com as mesmas condições dos ensaios realizados para a alface.

Os parâmetros, comprimento e massa da raiz, massa da parte aérea, proteínas solúveis, clorofila a, clorofila b, clorofila total e carotenóides foram determinados de acordo com o descrito em seguida.

5.1.2.3 Determinação do comprimento e da massa da raiz e da massa da parte aérea

A raiz foi lavada com água ultrapura para retirar os restos de solo presentes a fim de possibilitar a medição do comprimento da raiz (Fig. 43A). Após a medição, a raiz foi separada da parte aérea e os 2 componentes foram pesados separadamente (Fig. 43B) para determinar a massa fresca da raiz e da parte aérea.

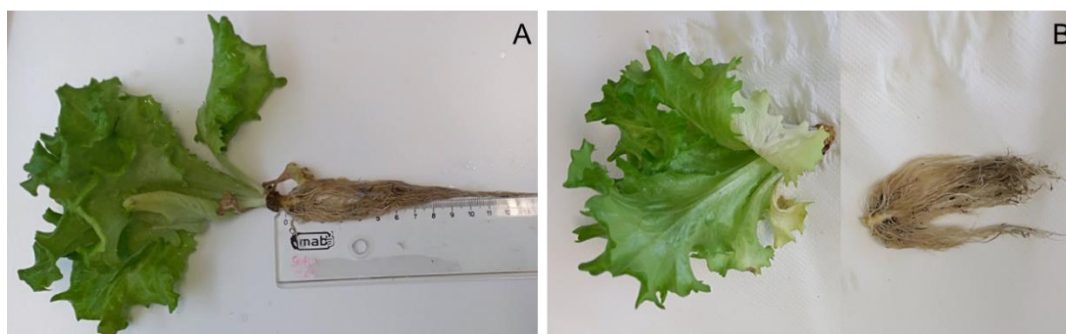


Figura 43 Medição de parâmetros na alface após 25 dias em estufa: A) medição do comprimento da raiz; B) pesagem da raiz e da folha da alface.

5.1.2.4 Determinação da clorofila (Chl) a, b e total e dos carotenóides

Cerca de 1 g da parte aérea da planta (tomate ou alface) foi homogeneizada com acetona a 80 % (v/v), o homogeneizado foi levado a centrifugar por 10 minutos a 1400 rpm (centrif. SIGMA 3-10 – 4230 rpm rotor 11133).

Após a centrifugação recolheu-se o sobrenadante e foram lidas as absorbâncias a 470, 647 e 663 nm para calcular o conteúdo de Chl a (eq. 4), Chl b (eq. 5), Chl total (eq. 6) e carotenóides (eq. 7) através das seguintes equações:

$$Chl\ a\ (mg\ L^{-1}) = 12,25 \times Abs_{663} - 2,79 \times Abs_{647} \quad (4)$$

$$Chl\ b\ (mg\ L^{-1}) = 21,50 \times Abs_{647} - 5,10 \times Abs_{663} \quad (5)$$

$$Chl\ total\ (mg\ L^{-1}) = Chl\ a + Chl\ b \quad (6)$$

$$Car\ (mg\ L^{-1}) = \frac{(1000 \times Abs_{470} - 1,82 \times Chl\ a - 85,02 \times Chl\ b)}{198} \quad (7)$$

5.1.3 Resultados

5.1.3.1 Ensaios em vaso com alface (clones)

5.1.3.1.1 Efeito da concentração de cinzas de cortiça no comprimento e na massa da raiz da alface

Os resultados obtidos (Tabela 18; Fig. 44A) revelam que o efeito das cinzas no comprimento da raiz depende da sua concentração, isto é, as incorporações de cinza de cortiça, principalmente em doses mais baixas, provocam um efeito positivo no comprimento da raiz. Assim, observou-se um aumento de 27, 20 e 11 % do comprimento da raiz nos ensaios com incorporação de 1, 2 e 4% de cinzas respetivamente, em comparação com o ensaio controlo.

Tabela 18 Resultados médios (4 réplicas) do comprimento da raiz (cm), da massa raiz (g), da massa da parte aérea (g) e das proteínas solúveis (mg/gpf) para cada situação nos ensaios com alface e tomate; P.A. – parte aérea.

Parâmetro	Alface - situação				Tomate - situação		
	0%	1%	2%	4%	0%	1%	2%
Comprimento da raiz (cm)	12,0	15,2	14,4	13,3	14,5	14,9	11,2
Massa fresca raiz (g)	1,335	1,671	2,129	1,550	0,166	0,311	0,115
Massa fresca P.A (g)	6,293	13,860	15,905	15,138	0,536	1,093	0,458
Proteínas solúveis (mg/gpf)	3,101	2,960	3,600	4,390	6,906	6,211	6,140

Na massa fresca da raiz (Tabela 18; Fig. 44B), o efeito das cinzas de cortiça é igualmente dependente da sua concentração, no entanto, observa-se uma tendência diferente comparativamente ao comprimento de raiz. Assim, a massa fresca da raiz aumentou 25, 59 e 16% para as concentrações de 1, 2 e 4% de cinzas respetivamente, com a incorporação de cinzas a 2% a registar o maior aumento na massa fresca da raiz relativamente ao ensaio controlo.

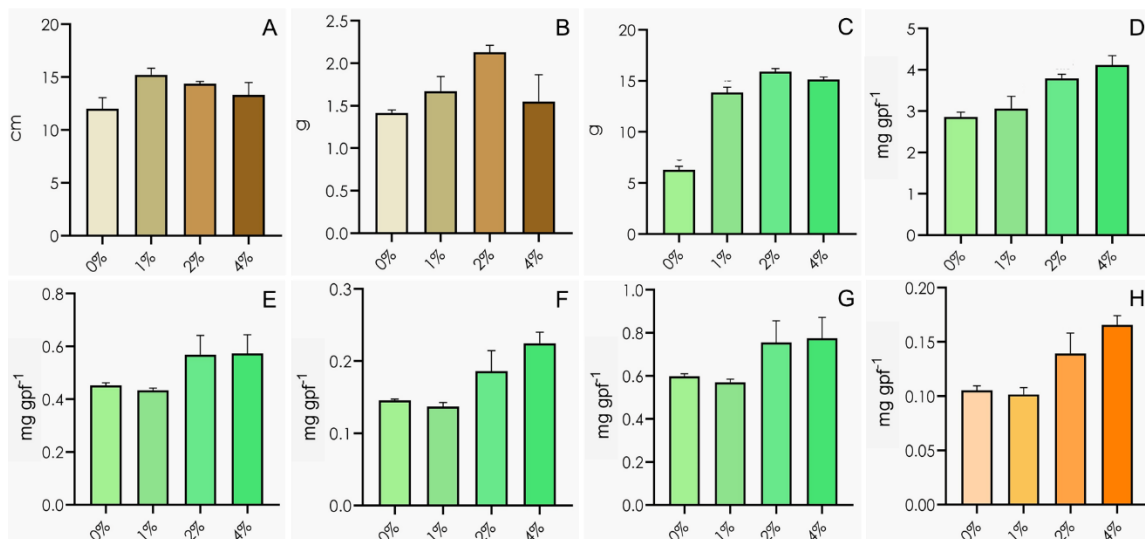


Figura 44 Parâmetros determinados nos ensaios com alface: A) comprimento da raiz (cm); B) massa da raiz (g); C) massa da parte aérea (g); D) proteínas solúveis (mg/gpf); E) clorofila a (mg/gpf); F) clorofila b (mg/gpf); G) clorofila total (mg/gpf); H) carotenoides (mg/gpf).

Estes resultados estão concordantes com estudos de outros autores que observaram que a aplicação de cinzas de biomassa em doses menores tem uma influência mais positiva nos parâmetros analisados comparativamente às doses maiores [300, 301].

No estudo reportado por Etiegni et al. (1991) foi observado que a aplicação de doses maiores de cinzas de biomassa afetou negativamente a biomassa da cultura de trigo e o crescimento em culturas de choupo [302].

O efeito adverso da incorporação de doses mais altas de cinzas de madeira foi atribuído à presença de elementos tóxicos que excedem os limites de tolerância das culturas, o que resultou por exemplo na diminuição da massa da raiz e da parte aérea em culturas expostas a um elevado teor de chumbo [303].

5.1.3.1.2 Efeito da concentração de cinzas de cortiça na massa e nas proteínas solúveis da parte aérea da alface

Os resultados obtidos (Tabela 18; Fig. 44C) mostram que o efeito das cinzas de cortiça na massa fresca da parte aérea é também dependente da sua concentração uma vez que foi observado um aumento de 120, 153 e 141% da massa da parte aérea da alface na incorporação de 1, 2 e 4% de cinzas respetivamente.

As proteínas solúveis (Tabela 18; Fig. 44D) revelam um padrão diferente dos parâmetros anteriores uma vez que na incorporação de 1% de cinzas existiu uma diminuição de 5%, contudo, observou-se um aumento de 16 e 42% com a incorporação de 2 e 4 % de cinzas respetivamente.

5.1.3.1.3 Efeito da concentração de cinzas de cortiça na clorofila a, b e total e nos carotenoides

Os pigmentos fotossintéticos são geralmente determinados nas plantas para avaliar o impacto do stress ambiental, uma vez que as alterações na concentração dos pigmentos estão associadas à atividade fotossintética e aos sintomas visuais da doença vegetal [304].

Os resultados obtidos revelam que o efeito das cinzas nos pigmentos fotossintéticos depende da sua concentração (Tabela 18; Fig. 44), isto é, a incorporação de cinza de cortiça na dose mais baixa (1%) diminuiu todos os pigmentos fotossintéticos relativamente ao ensaio controlo. No entanto a incorporação de cinzas nas doses de 2 e 4 % provocaram um aumento em todos os pigmentos fotossintéticos.

O aumento dos pigmentos fotossintéticos foi superior no ensaio com incorporação de 4% de cinzas exceto para os carotenoides onde o maior aumento foi observado para a incorporação de 2% de cinzas. Estas observações estão de acordo com os resultados da aplicação de cinzas de madeira em doses baixas onde se observou um aumento no teor de clorofilas em culturas de milho [305].

No entanto, o aumento dos pigmentos fotossintéticos observado em ensaios com incorporação de cinzas de madeira [300], apresenta uma tendência contrária ao das cinzas de cortiça, uma vez que o aumento dos pigmentos fotossintéticos foi observado nas doses mais baixas de cinzas de madeira (0,1 a 1%) e a sua diminuição em doses mais altas (2,5 a 10%).

O aumento da concentração de pigmentos pode ser atribuído à presença de B e Zn nas cinzas, visto que estes elementos afetam o teor de clorofila em plantas [300], enquanto a diminuição dos pigmentos fotossintéticos pode ser atribuída à presença de metais

tóxicos nas cinzas uma vez que a diminuição do teor de clorofilas em resposta a elementos tóxicos foi observada em várias espécies de plantas [306–310].

A incorporação de 2% de cinzas de cortiça apresentou os efeitos mais positivos na cultura da alface em ensaios laboratoriais e consequentemente, as cinzas de cortiça, em doses baixas, apresentam potencial para fertilizar culturas de alface.

5.1.3.2 Ensaios em vaso com tomate (sementes)

5.1.3.2.1 Efeito da concentração de cinzas de cortiça no comprimento e na massa da raiz de tomate

Os resultados obtidos (Tabela 18; Fig. 45A-B) revelam que o efeito das cinzas de cortiça no comprimento e na massa da raiz depende da sua concentração, isto é, a incorporação de 1% cinza de cortiça aumentou o comprimento e a massa da raiz, 3 e 87% respetivamente, enquanto a incorporação de 2% de cinzas provocou a diminuição (23 e 31%, respetivamente) destes parâmetros relativamente ao ensaio controlo.

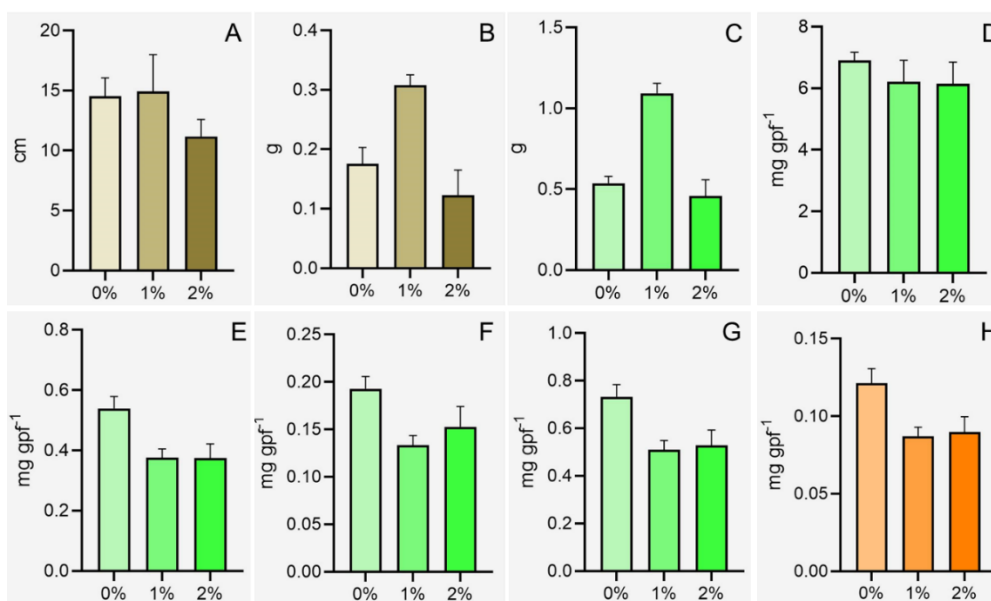


Figura 45 Parâmetros determinados nos ensaios com tomate: A) comprimento da raiz (cm); B) massa da raiz (g); C) massa da parte aérea (g); D) proteínas solúveis (mg/gpf); E) clorofila a (mg/gpf); F) clorofila b (mg/gpf); G) clorofila total (mg/gpf); H) carotenoides (mg/gpf).

5.1.3.2.2 Efeito da concentração de cinzas de cortiça na massa e nas proteínas solúveis da parte aérea da alface

O efeito da incorporação de cinzas de cortiça na massa da parte aérea segue a mesma tendência dos parâmetros anteriores (Tabela 18; Fig. 45C), isto é, a incorporação de 1% de cinzas provoca o aumento (104%) da massa da parte aérea e a incorporação de 2% provoca a diminuição (15%) relativamente ao ensaio controlo. O efeito da cinza de cortiça nas proteínas solúveis (Tabela 18; Fig. D) apresenta um padrão diferente dos efeitos observados nos parâmetros anteriores uma vez que a incorporação de 1 e 2%

de cinzas provoca a diminuição de 10 e 11% respetivamente das proteínas solúveis relativamente ao ensaio controlo.

5.1.3.2.3 Efeito da concentração de cinzas de cortiça na clorofila a, b e total e nos carotenoides

Foram observados efeitos negativos da incorporação de cinzas de cortiça em todos os pigmentos fotossintéticos da cultura de tomate (Tabela 18; Fig. 45E-H). Assim, a clorofila a diminuiu 30 e 31%, a clorofila b diminuiu 31 e 21%, a clorofila total diminuiu 30 e 28% e os carotenoides diminuíram 28 e 26% nos ensaios com a incorporação de 1 e 2% de cinzas respetivamente em relação ao ensaio controlo.

Assim, a incorporação de cinzas cortiça em doses mais baixas provocou um efeito positivo em todos os parâmetros analisados para a cultura de alface. Na cultura de tomate a incorporação de 1% cinzas de cortiça apresenta efeitos positivos no comprimento e na massa da raiz e na massa da parte aérea enquanto a incorporação de 2% de cinzas apresentou efeitos negativos. Nos restantes parâmetros analisados a incorporação de cinzas (1 e 2%) apresentou efeitos negativos.

Estas observações permitem concluir que a incorporação de cinzas de cortiça em diferentes culturas no mesmo tipo de solos apresenta efeitos diferentes.

Como já referido extensivamente na literatura, os efeitos da incorporação de cinzas em culturas agrícolas ou florestais depende de vários fatores como o tipo cultura, o tipo de solo, a quantidade de cinzas, etc. Assim, são necessários estudos mais complexos, nomeadamente em culturas reais, para se poder concluir que a adição de cinzas de cortiça aumenta a produtividade de culturas específicas sem introduzir efeitos negativos a longo prazo (ex.: contaminação por metais) nas culturas e nos solos.

5.2 Fertilização (em vaso) da alface com cinzas de pó de cortiça em solos com concentrações elevadas de cobre

Este estudo foi realizado sob orientação da equipa científica da Sr^a Professora Doutora Fernanda Fidalgo no Departamento de Biologia da FCUP, em particular com o Doutor Cristiano Soares e os Mestres Bruno Sousa e Maria Martins.

5.2.1 Introdução

Para testar a capacidade das cinzas na fertilização da alface em solos contendo cobre, realizaram-se ensaios em vaso. A alface foi a planta escolhida para os ensaios porque é um dos vegetais mais consumidos mundialmente [311] além de ser uma planta

acumuladora de EPT recomendada para os testes padrão de toxicidade em plantas [312].

O Cu está naturalmente presente no solo, variando de 2 a 100 mg/kg [313] e é um dos micronutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, porém, em concentrações elevadas pode ser tóxico [314].

A biomassa das plantas pode aumentar através da exposição a EPT's antes de atingir o limiar que causa um efeito negativo [315, 316] e o Cu em excesso, assim como outros metais pesados, perturbam a germinação de sementes, a fotossíntese, a absorção de nutrientes e causam a redução do crescimento e da biomassa das plantas [317, 318], no entanto, o excesso de Cu é mais tóxico para as plantas do que outros metais pesados, tais como cádmio (Cd), níquel (Ni), manganês (Mn) e zinco (Zn) [318, 319].

As plantas cultivadas em solos com excesso de Cu, sofrem danos oxidativos [320, 321] quando uma grande quantidade de espécies reativas de oxigénio (ERO's) é produzida devido a condições adversas extremas [322].

As ERO's incluem o anião radical superóxido, o peróxido de hidrogénio, o dioxigénio singleto e o radical hidroxilo [323, 324] que em concentrações mais elevadas são tóxicas para as plantas e causam danos através da oxidação de componentes vitais das células [323, 325].

A desorganização e/ou danos causados aos cloroplastos e às estruturas mitocondriais foram observados em plantas em resposta à acumulação excessiva de ERO's induzida por tensões abióticas [326–329].

A alteração dos cloroplastos ou das estruturas mitocondriais foi correlacionada com níveis elevados de acumulação de ERO'S (especialmente H_2O_2) e malondialdeído (MDA) assim como a diminuição da atividade de enzimas antioxidantes em condições de stress oxidativo [327–329].

A produção de grandes quantidades de ERO's resulta na peroxidação lipídica da membrana, em subsequentes aumentos na permeabilidade da membrana celular e na inativação das atividades enzimáticas, comprometendo assim a viabilidade celular [330].

O MDA é um subproduto importante da peroxidação lipídica da membrana das células vegetais [331–333] e o seu elevado teor está relacionado com o grau de inibição do crescimento das plantas [323] e com distúrbios metabólicos intracelulares [334].

Para compreender o nível de acumulação de ERO's, induzida pelo stress oxidativo foi determinado o teor de H_2O_2 e de MDA nas plantas da alface na presença/ausência: (i) de condições de stress; (ii) cinzas de cortiça.

A determinação destes parâmetros vai permitir avaliar se a incorporação de cinzas de cortiça reduz o stress induzido pelo Cu na cultura da alface em ensaios laboratoriais.

5.2.2 Metodologia

A preparação do ensaio realizou-se com as mesmas condições dos ensaios anteriores (tópico 5.1.2), no entanto, foi introduzida no solo uma solução de $CuSO_4$ (20 g/L), juntamente com a água ultra pura, de acordo com o especificado na tabela 19.

Tabela 19 Descrição dos ensaios em vaso com alface e das quantidades de solo (g), de água (ml) de solução $CuSO_4$ (ml) e da concentração de $CuSO_4$ e Cu (mg/kg) por cada ensaio.

Ensaio	Solo (g)	Água (mL)	Sol. $CuSO_4$ (mL)	$[CuSO_4]$ (mg/Kg _{solo})	[Cu] (mg/Kg _{solo})
Controlo (A)	2000	224	0	0	0
2% Cinzas (B)	2000	224	0	0	0
Cu (C)	2000	185	39	390	100
2% Cinzas + Cu (D)	2000	185	39	390	100

Desde o início até ao final do ensaio foram retirados, semanalmente, cerca de 10 ml de solo (2,5 ml por replica), para a medição de pH. No final do ensaio (Fig. 46) a raiz foi separada da parte aérea da planta para a determinação dos parâmetros: massa da raiz, massa da parte aérea (como descritos em 5.1.2), quantificação da peroxidação lipídica e do peróxido de hidrogénio, através dos procedimentos descritos em seguida.

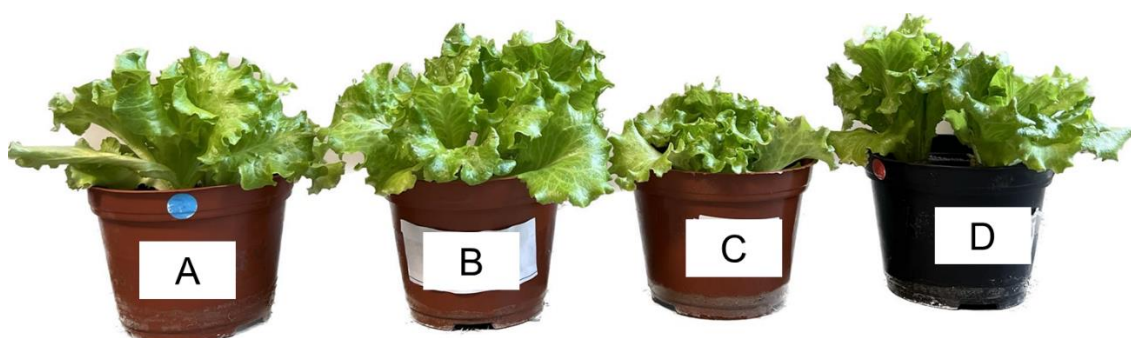


Figura 46 Alface após 25 dias na estufa: A) solo controlo; B) solo com 2% de cinzas; C) solo com Cu; D) solo com Cu e 2% de cinzas.

5.2.2.1 Determinação do pH

Para a determinação do pH, nos ensaios com cobre, 10 ml de solo foram adicionados a 50 ml de água ultra pura e a solução foi levada a agitar durante 30 minutos. Após a agitação, a solução foi deixada a repousar durante 30 minutos e posteriormente foi determinado o pH. A medição de pH foi realizada, semanalmente, a partir do primeiro até ao último dia de ensaio inclusive.

5.2.2.2 Quantificação do peróxido de hidrogénio

A quantificação do peróxido de hidrogénio foi realizada na parte aérea e nas raízes de alface após os ensaios com cobre, através de um método de quantificação adaptado de *Heath and Packer 1968* [335] e resumido em seguida:

- Homogeneizar, no gelo, em tampão TCA 0,1 % (0,8 a 1,5 ml)
- Centrifugar a 4 °C, durante 15 minutos – 16000 g
- Recolher o sobrenadante
- Misturar 50 µl de sobrenadante, 50 µl de *PK buffer* (100 nM, Ph7) e 200 µl KI (1 M).
- Incubar 1 hora na obscuridade
- Ler a absorvância a 390 nm e calcular a concentração recorrendo a uma reta-padrão com H₂O₂.

5.2.2.3 Quantificação da peroxidação lipídica

A quantificação de peroxidação lipídica foi realizada na parte aérea e nas raízes de alface após os ensaios com cobre, através de um método de quantificação adaptado de *Alexieva et al. (2001)* [336] e resumido em seguida:

- Homogeneizar no gelo em TCA (0,1%);
- Centrifugar a 4 °C, durante 15 minutos (16000g);
- Recolher o sobrenadante;
- Misturar os seguintes componentes:
 - 250 µl de sobrenadante;
 - 1 ml TBA 0,5% em TCA 20%;
- Incubar 30 minutos a 95°C;
- Arrefecer os tubos em gelo;
- Centrifugar durante 7 minutos a 10000g;
- Ler a absorvância a 523 e 600 nm e calcular a concentração;

5.2.3 Resultados

5.2.3.1 Efeito do pH no solo

Observa-se um decréscimo do pH em todos os ensaios após a primeira semana, no entanto, nas semanas seguintes o valor de pH estabiliza (Tabela 20). A incorporação de cinzas (ensaio B) no solo provoca um aumento de 106% do pH, aumento expetável devido ao pH elevado nas cinzas (pH >12). A introdução de Cu no solo (ensaio C) diminuiu o pH (12%), no entanto, a introdução de Cu e cinzas no solo (ensaio D) aumenta o pH (78%).

Foi reportado que alguns tratamentos orgânicos alteram o pH do solo e, consequentemente, afetam a biodisponibilidade de Cu [337]. Os resultados observados para as cinzas de cortiça corroboram estas observações.

A mobilidade do cobre é geralmente mais baixa em solos com pH ligeiramente alcalino, no entanto pode aumentar em condições ácidas e altamente alcalinas [338]. Assim, é expectável que o ensaio D responda melhor à introdução de Cu, uma vez que é o único ensaio com o pH ligeiramente alcalino. A avaliação dos restantes parâmetros permitirá confirmar ou rejeitar esta hipótese.

Tabela 20 Resultados dos parâmetros analisados para cada situação nos ensaios em vaso com alface e com introdução de Cu no solo.

Parâmetro	Situação			
	A	B	C	D
pH (semana 0)	5,400	11,110	4,750	9,620
pH (semana 1)	4,570	8,240	4,640	8,450
pH (semana 2)	4,700	8,070	4,740	8,240
pH (semana 3)	4,770	8,340	4,850	8,370
massa da raiz (g)	0,976	1,415	1,621	1,321
massa da P.A. (g)	6,919	10,945	6,049	10,911
H ₂ O ₂ da raiz (μmol H ₂ O ₂ gpf ⁻¹)	1,721	0,654	1,056	0,443
H ₂ O ₂ da P.A. (μmol H ₂ O ₂ gpf ⁻¹)	0,322	0,346	0,919	0,229
peroxidação lipídica da raiz (nmol MDA gpf ⁻¹)	12,472	5,586	22,377	5,278
peroxidação lipídica da P.A. (nmol MDA gpf ⁻¹)	9,982	7,094	17,055	7,634

5.2.3.2 Efeito da concentração de cinzas de cortiça na massa da raiz e na massa da parte aérea da alface

Relativamente ao ensaio controlo (A), a massa da raiz aumenta 45, 66 e 35 % nos ensaios B, C e D (Fig. 47A), enquanto a massa da parte aérea aumenta 58% nos ensaios B e D e diminui 13 % no ensaio C (Fig. 47B).

A diminuição da massa da parte aérea e o aumento da massa da raiz, no ensaio C relativamente ao controlo (A), pode ser explicada pelo facto de o Cu acumular mais nas raízes do que na parte aérea nas plantas em geral [339]. No caso da alface foi observada uma acumulação superior de Cu na raiz (60 a 80%), comparativamente à parte aérea [340].

A redução do crescimento das plantas é uma resposta comum em condições de stress, que podem estar associadas à perturbação induzida por Cu na síntese de clorofila e no stress oxidativo [318]. Esta redução de crescimento foi atribuída à maior disponibilidade de Cu e menor disponibilidade dos restantes nutrientes o que causa perturbação nas funções das proteínas e no metabolismo celular necessário para sustentar a vida vegetal [341–343].

Em solos com concentrações de Cu semelhantes às estudadas neste trabalho, também foi observada a diminuição no crescimento de feijão comum, milho, arroz, lentilhas e colza [344–348].

5.2.3.3 Efeito da concentração de cinzas de cortiça na quantidade de peróxido de hidrogénio e na quantificação da peroxidação lipídica na raiz e na parte aérea da alface

A quantidade de H_2O_2 na raiz da alface diminuiu 62, 39 e 74% nos ensaios B, C e D, respetivamente, relativamente ao ensaio controlo (A) (Fig. 47C). A diminuição de H_2O_2 , molécula sinalizadora dos mecanismos de defesa, pode indicar um aumento dos mecanismos de defesa [338].

Na parte aérea da alface, o H_2O_2 aumenta 7 e 185 % nos ensaios B e C, respetivamente e diminuiu 29% no ensaio D, relativamente ao ensaio controlo (A) (Fig. 47D).

A produção excessiva de ERO's, especialmente H_2O_2 , em resposta à exposição a metais pesados tem sido amplamente observada em diversas plantas [349–351], nomeadamente em solos com elevadas concentrações de Cu onde foi observado o aumento de H_2O_2 em mostarda-castanha, lentilha, espinafres e tomate [352–356].

No entanto, o seu aumento não pode ser diretamente associado ao stress oxidativo, uma vez que o H_2O_2 pode ser convertido em produtos inofensivos através de várias enzimas antioxidantes [357].

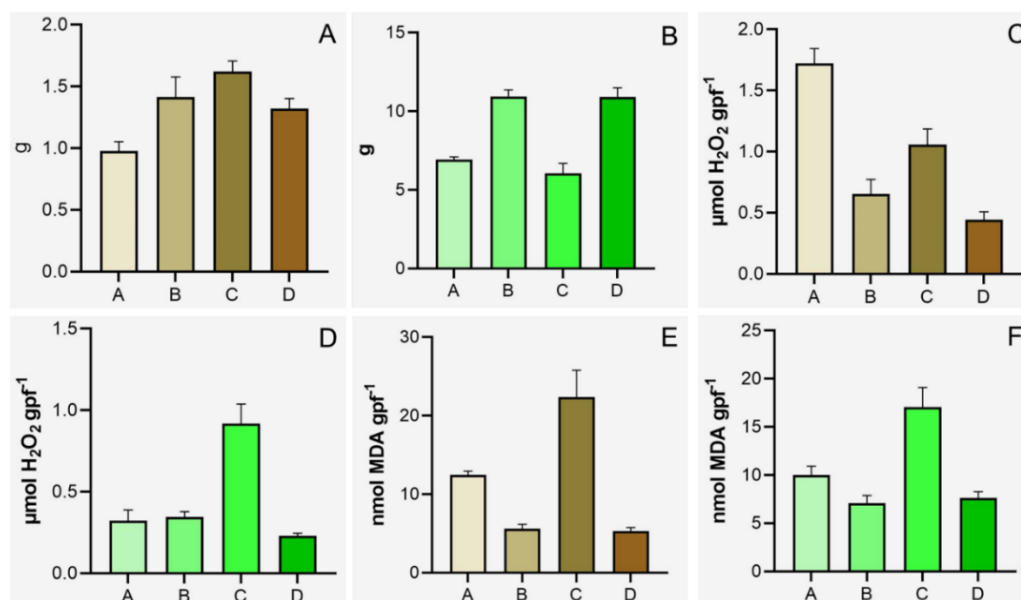


Figura 47 Parâmetros determinados nos ensaios da alface com introdução de Cu: A) massa da raiz (g); B) massa da parte aérea (g); C) quantificação do peróxido de hidrogénio na raiz da alface ($\mu\text{mol } H_2O_2 \text{ gpf}^{-1}$); D) quantificação do peróxido de hidrogénio na parte aérea da alface ($\mu\text{mol } H_2O_2 \text{ gpf}^{-1}$); E) quantificação da peroxidação lipídica na raiz da alface (nmol MDA gpf^{-1}); F) quantificação da peroxidação lipídica na parte aérea da alface (nmol MDA gpf^{-1});

A peroxidação lipídica da raiz da alface diminuiu 55 e 58% nos ensaios B e D, respetivamente e aumenta 79% no ensaio C relativamente ao ensaio controlo (A) (Fig. 47E). A peroxidação lipídica da parte aérea da alface diminuiu 29 e 24% nos ensaios B e D respetivamente e aumenta 71% no ensaio C relativamente ao ensaio controlo (A) (Fig. 47F).

O aumento no conteúdo de MDA, tanto na raiz como na parte aérea da alface, apenas foi observado no ensaio C (solo + 100 mg Cu por kg de solo). O MDA, um subproduto da peroxidação lipídica, é um indicador do stress oxidativo [358], logo, o seu aumento no ensaio C indica a ocorrência de stress oxidativo.

Resultados similares foram observados para o cultivo de espinafres e lentilhas em solos contendo concentrações semelhantes de Cu [354, 356].

Além disso, a diminuição do conteúdo de MDA na raiz (76%) e na parte aérea (55%) no ensaio D relativamente ao ensaio C permite observar que a incorporação de 2% cinzas de cortiça, contribuiu para a diminuição do stress oxidativo da alface.

Em suma, a introdução de 2% de cinza de cortiça em solos com concentração relativamente elevada de Cu promoveu o aumento de pH do solo, aumentou a biomassa da alface e respondeu positivamente a todos os biomarcadores de stress oxidativo analisados.

5.3 Concentração de biochar nas amostras de cinzas com maior conteúdo de materiais ricos em carbono

Aplicou-se os procedimentos de concentração (descritos em 5.3.1) nas amostras M1P e LV4, devido aos seus conteúdos mais elevados em carbono que foram discutidos anteriormente. A aplicação dos concentrados, em cooperação com outras equipes de investigação pretende avaliar as seguintes aplicações:

- i) fertilização de tomate e mitigação das condições de stress (sal e calor) (tópico 5.3.4).
- ii) descolorante de soluções aquosas poluídas com corantes vulgarmente presentes nos efluentes de indústrias têxteis (tópico 5.6);

5.3.1 Descrição dos procedimentos de concentração de biochar

O procedimento 1 (Fig. 48) consistiu no fracionamento da amostra M1 P no peneiro de 75 µm, realizado de forma manual em 2 ciclos. Posteriormente, para se beneficiar a fração >75 µm resultante (amostra Biochar 1) esta foi peneirada por via húmida (amostra Biochar 2).

O procedimento 2 (Fig. 48), consistiu na introdução de amostra num gobelé com água ultra pura (rácio sólido líquido = 1/10), a solução foi agitada e deixada a repousar durante 2 horas. Findas as 2 horas, foi retirada a fração leve e colocada em estufa até peso constante. A fração leve proveniente da amostra M1 P foi identificada como Biochar 3 e a fração leve proveniente da amostra LV4 foi identificada como Biochar 4.

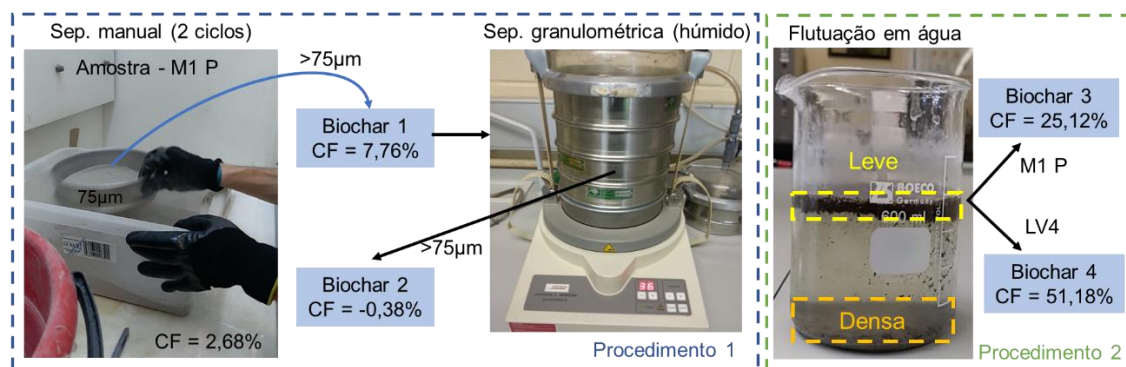


Figura 48 Procedimentos utilizados na concentração de char. Procedimento 1 aplicado na amostra M1P da unidade de Mozelos. Procedimento 2 aplicado nas amostras M1P e LV4; CF – Carbono fixo.

O procedimento 3 (Fig. 49), separação granulométrica via seco, foi realizado como descrito em 3.2.1.2 (com a introdução de mais um peneiro: 500 µm). As frações >500 µm e 150-500 µm da amostra LV4 (unidade de Cortiçadas de Lavre) foram identificadas como Biochar 5 e Biochar 6 respetivamente.

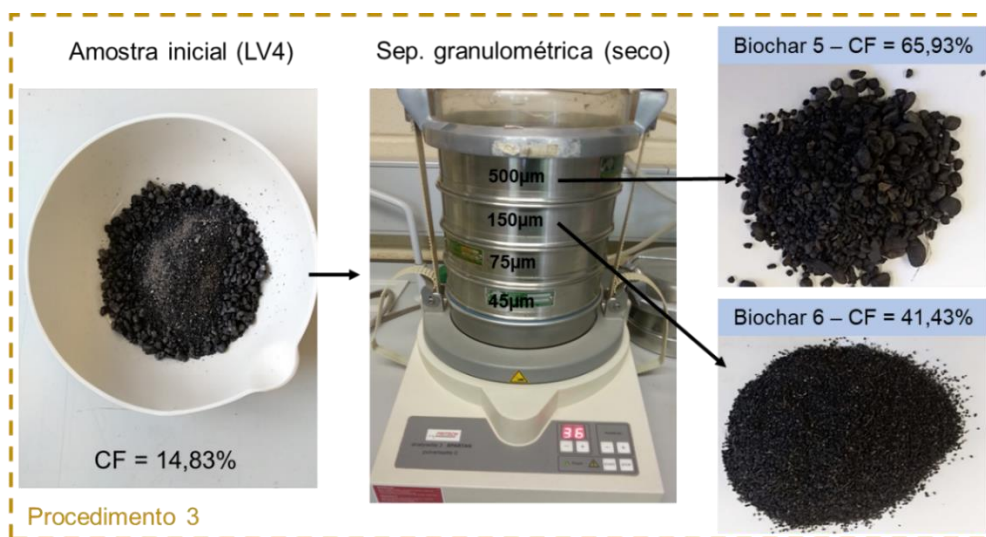


Figura 49 Procedimento de concentração de biochar aplicado na amostra LV4; CF – Carbono fixo.

Para se determinar o carbono fixo nos concentrados de biochar obtidos foram efetuadas análises imediatas. O valor de carbono fixo permite estimar o aumento ou diminuição na quantidade de biochar na amostra [213, 214].

5.3.2 Eficiência dos procedimentos de concentração de biochar

5.3.2.1 Amostra M1 P

O valor de carbono fixo, relativamente à amostra inicial diminuiu 12% no biochar 2, o que se poderá dever à remoção de carbonatos e fragmentos de biochar, no entanto, aumentou 362% no biochar 1 e 1395% e no biochar 3. O valor de carbono fixo mais elevado (biochar 3) indica que o procedimento 2 foi o mais eficiente na concentração de biochar da amostra M1 P.

5.3.2.2 Amostra LV4

O valor de carbono fixo relativamente à amostra inicial, aumentou 245% no biochar 4, 345% no biochar 5 e 179% no biochar 6. O valor de carbono fixo mais elevado (biochar 5) indica que o procedimento 3 foi o mais eficiente na concentração de biochar da amostra LV4.

É evidente que a eficiência dos procedimentos de concentração de biochar testados, diferem de amostra para amostra e, como tal, devem ser aplicados conforme as características das amostras e os objetivos pretendidos.

Apesar de terem sido determinados os valores de carbono fixo, para verificar a eficiência dos processos, os concentrados de biochar mais promissores (amostras biochar 3 e 5) foram caracterizados e algumas destas características foram, entretanto, alvo de publicação [85].

5.3.3 Caracterização dos concentrados de biochar

As amostras Biochar 3 e 5 de concentrados de biochar foram analisadas por SEM/EDS para confirmar a eficiência dos procedimentos de concentração e a pureza das partículas de biochar.

A análise SEM/EDS da amostra de biochar 3, onde se verificou a presença de alguns aglomerados de partículas (Fig. 50A-B), revelou que o procedimento de concentração não remove completamente outras partículas.

No entanto, as partículas de biochar observadas apresentam grandes dimensões e são compostas essencialmente por carbono, oxigénio e algum cálcio (Fig. 50C-D).

A amostra biochar 5 contém biochar maioritariamente composto por carbono e oxigénio com quantidades residuais de cálcio, potássio e cloro o que mostra que este procedimento permite obter concentrados muito enriquecidos em carbono (Fig. 50E-F) corroborando as observações anteriores. Entretanto, as dimensões das partículas de

biochar mantiveram-se elevadas após a concentração o que revela que o procedimento 3 não fragmenta as partículas de biochar.

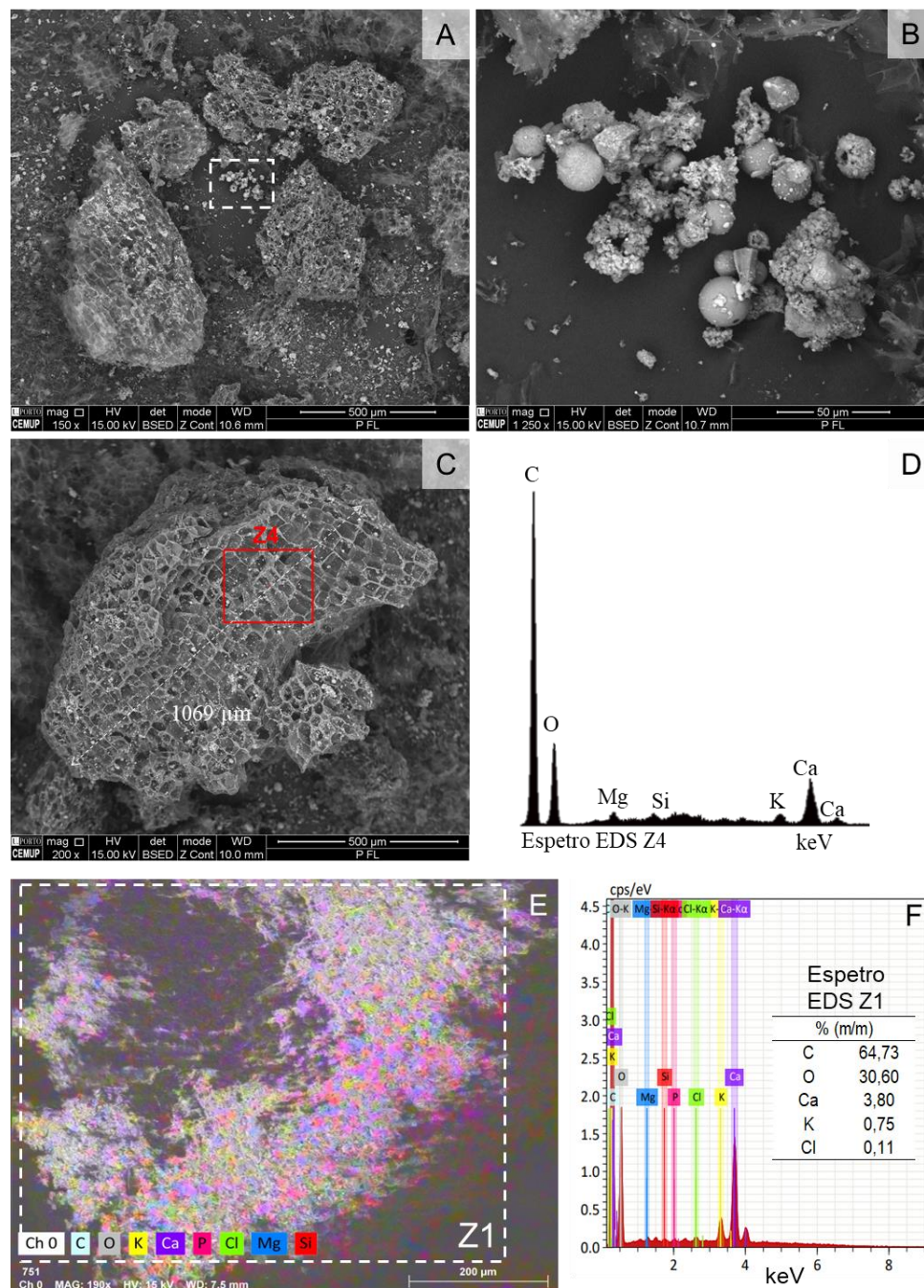


Figura 50 Resultados SEM/EDS dos concentrados de Biochar obtidos através dos procedimentos descritos: A) Vista geral do biochar 3 ($\times 150$); B) Ampliação do retângulo tracejado em "A" ($\times 1250$); C) Partícula do biochar 3 ($\times 200$) com medição e identificação do espectro EDS Z4; D) Espectro EDS Z4 de partícula do biochar 3 constituída essencialmente por carbono, oxigénio e cálcio; E) Vista geral do biochar 5 ($\times 190$) e identificação de espectro EDS Z1; F) Espectro EDS Z1 de partícula do biochar 3 constituída essencialmente por carbono, oxigénio e cálcio.

Antes da utilização da amostra Biochar 5 nos ensaios de solo é necessário avaliar o conteúdo dos elementos potencialmente tóxicos. Assim, foram determinados os conteúdos dos elementos As, Cd, Cu, Ni, Hg, Pb e Zn, através de ICP-MS (conforme

descrito em 3.2.3.3), e comparados com os valores limite da respetiva legislação (abordada anteriormente na tabela 17 do tópico 5.1.1).

A concentração de elementos potencialmente tóxicos na amostra LV4 já foi abordada (tópico 5.1.1) e observou-se que nenhum dos elementos analisados ultrapassou os valores limite da legislação [143]. Na fração >500 µm desta amostra (Biochar 5) todos os elementos analisados apresentam concentrações inferiores à amostra LV4, exceto As, corroborando observações anteriores onde se reportou que as frações granulométricas mais grosseiras das cinzas de cortiça apresentam menor quantidade dos elementos Cd, Cu, Ni, Pb e Zn [77, 85].

Não foi possível realizar a determinação do Hg na fração > 500 µm, no entanto, concentração deste elemento na amostra global (LV4) foi muito inferior (mais de 1000 vezes) ao valor limite da legislação (Tabela 21).

Assim, com base nestes resultados, a amostra Biochar 5 não ultrapassa os valores limite para introdução no solo, quer como adubo quer como corretivo.

Tabela 21 Elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) na amostra LV4, no biochar 5 e valores limite da legislação vigente, expressos em ppm, ^a [143]

Elemento	As	Cd	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Adubo ^a	40,0	1,5	300,0	1,0	50,0	120,0	800,0
Corretivo ^a	40,0	2,0	300,0	1,0	50,0	120,0	800,0
Amostra LV4	1,3	0,4	64,3	0,7*	16,8	16,2	52,9
Biochar 5	1,4	0,1	18,8	n.d.	2,5	1,7	7,4

*valores em ppb; n.d. - não determinado

5.3.4 Aplicação de biochar em solos

Este estudo foi feito em estreita colaboração com a equipa científica da Sr^a Doutora Professora Fernanda Fidalgo do Departamento de Biologia da FCUP, em particular com o Mestre Bruno Sousa.

Uma amostra de biochar (Biochar 5) com cerca de 100 g foi enviada para os colaboradores do laboratório *Plant Stress Lab* que realizaram ensaios para avaliar o potencial do biochar: (i) na fertilização de tomate; (ii) na resposta às condições de stress (sal e calor) nas plantas.

5.3.4.1 Fertilização de tomate

Foi realizado um ensaio em vaso com tomate utilizando biochar (1,5 % m/m) sozinho ou em combinação com a aplicação de uma formulação comercial de fungos micorrízicos arbusculares (AMF). O ensaio foi realizado de forma idêntica ao ensaio descrito no tópico 5.1.2.2.

No final do ensaio, verificou-se que apesar de o biochar sozinho não ter aumentado a biomassa das plantas, a sua combinação com AMF levou a plantas com biomassa ligeiramente superior àquelas cujo substrato foi apenas suplementado com AMF.

5.3.4.2 Avaliação da resposta às condições de stress (sal e calor) induzidas nas plantas

Este ensaio teve a duração de 7 semanas. Na primeira semana, sementes de tomateiro foram germinadas em placas de Petri, sendo que no final desses 7 dias, foram transplantadas para vasos contendo fibra de coco, 15 g de AMF e 1,5 % (m/m) de biochar. Após 3 semanas de aclimação, apenas com irrigação, a exposição ao stress foi iniciada (exceto ensaio controlo, na presença/ausência da combinação biochar e AMF) e durou as restantes 3 semanas. As condições de stress foram as seguintes:

- Sal: plantas irrigadas com 100 mM NaCl, na presença/ausência da combinação biochar e AMF.
- Calor: plantas expostas a 42 °C todos os dias durante 4 horas, na presença/ausência da combinação biochar e AMF.
- Stress combinado: plantas expostas ao stress por sal e por calor simultaneamente, na presença/ausência da combinação biochar e AMF.

Os resultados mostraram que apesar de só ter havido melhoria na biomassa na situação controlo, isto é, sem exposição ao stress, as plantas (expostas ao stress) tratadas com biochar/AMF apresentaram mais biomassa na parte aérea do que as não tratadas com essa combinação.

Nas plantas expostas ao stress, observaram-se alterações a nível bioquímico nas restantes situações:

Sal - plantas biochar/AMF tiveram um aumento da prolina (antioxidante e osmoprotector) nas raízes e na parte aérea, mais ascorbato e glutathione (antioxidantes) nas raízes e diminuição da atividade da peroxidase do ascorbato (a redução da atividade de enzimas antioxidantes para níveis iguais aos do controlo pode indicar uma atenuação do stress oxidativo por outras vias).

Calor – diminuição do peróxido de hidrogénio (uma espécie reativa de oxigénio, tóxica em altas concentrações) na parte aérea, mas aumento nas raízes (sendo que em concentrações baixas pode servir de molécula sinalizadora e tendo em conta que este foi o órgão em contacto tanto com o biochar como com os AMF, poderá estar envolvido na sinalização para mecanismos de defesa), diminuição da peroxidação lipídica, aumento da glutathione nas raízes, aumento do teor proteico na parte aérea.

Combinado – diminuição da peroxidação lipídica na parte aérea, diminuição da prolina para níveis iguais aos do sal sozinho (podendo indicar atenuação do stress), aumento da glutatona e ascorbato nas raízes, diminuição da atividade da catalase (enzima antioxidante) para níveis semelhantes ao controlo.

Apesar da incorporação do biochar (sozinho) não apresentar melhorias na biomassa do tomate, o biochar em combinação com AMF aumentou a biomassa do tomate, comparativamente aos ensaios onde apenas foi utilizado AMF.

Além disso esta combinação (biochar + AMF) apresentou respostas positivas a vários parâmetros analisados (ex.: peroxidação lipídica, peróxido de hidrogénio, biomassa, entre outras) nas condições de stress (sal, calor e combinado) estudadas.

5.4 Concentração e purificação de esferas de titânio para ensaios de catálise

5.4.1 Introdução

Os compostos nitroaromáticos são extensivamente utilizados em muitos processos industriais químicos, incluindo o fabrico de corantes, produtos farmacêuticos, pigmentos, pesticidas e conservantes de madeira [359]. Uma vez libertados, podem afetar negativamente os organismos aquáticos e representar sérias ameaças à saúde humana, pois são biologicamente e quimicamente estáveis [360].

Foram já utilizados diferentes métodos para o tratamento de águas residuais, tais como filtração por membranas, floculação, coagulação, adsorção, redução e foto-catálise, mas a maioria destes métodos são caros e poluentes [361].

Entre eles, a redução química de nitroarenos para as respetivas aminas pelo borohidreto de sódio (NaBH_4) é de elevado interesse no contexto da economia circular e da reciclagem, porque esta via pode alcançar uma elevada eficiência de conversão através de um processo limpo e de fácil implementação.

Os catalisadores baseados em metais nobres, como Ag, Pt, Pd, Au, Ru, etc., continuam a ser os mais utilizados no campo dos sistemas de hidrogenação, no entanto, o seu elevado custo e escassez limitam a sua aplicação prática. Além disso, ainda é um desafio controlar o tamanho e melhorar a dispersão uniforme de partículas de metais nobres no suporte, para minimizar a probabilidade de agregação [359].

A degradação, redução e adsorção fotocatalítica parecem ser a melhor estratégia, por conseguinte, os semicondutores com óxidos metálicos (nano materiais), devido às suas

propriedades elétricas e óticas especiais sob irradiação ligeira, têm apresentado boas atividades foto catalíticas para a purificação de águas residuais.

Entre os fotocatalisadores comercialmente investigados, o TiO_2 é o mais útil, estável e rentável [361], no entanto, o TiO_2 só pode ser ativado por irradiação UV inferior a 400 nm [362]. Para ultrapassar este problema, foram realizados muitos estudos para desenvolver um fotocatalisador baseado em TiO_2 que seja eficaz, eficiente e amigo do ambiente.

Para atingir este objetivo foram estabelecidas três abordagens principais (i) dopagem de TiO_2 com outro metal (Cu, Fe ou Ta) ou elemento não metálico (N, C e S) a fim de alterar a estrutura da banda de energia e obter uma absorção alargada de fotões na luz visível (ii) desenvolvimento de uma estrutura de junção de TiO_2 com outro material semicondutor (luz visível), e (iii) anexação de nanopartículas de metais nobres (especificamente Au, Ag, Pt e Pd) e grafeno com TiO_2 para a absorção à luz visível com sucesso [363]. Todos estes métodos exigem TiO_2 sintético (composto comercial ou compósitos preparados in situ).

O TiO_2 encontra-se bem distribuído em todo o mundo, a sua existência na crosta continental da Terra situa-se em 0,64% e as suas fontes minerais mais importantes são a ilmenite e o rútilo, no entanto, também pode ter origem em anatase, brookite, perovskite e titanite [255].

No entanto, as cinzas volantes de pó de cortiça poderão vir a ser consideradas um recurso secundário de óxido de titânio, uma vez que nestas foram determinadas concentrações menores de TiO_2 sob a forma de esferas de titânio, com dimensões inferiores a 25 μm [77]. Estas podem ser concentradas via um processo sequencial de separação. Após concentração, verificou-se, via Microespectroscopia RAMAN, que estas esferas de titânio são essencialmente compostas pela fase rútilo [77].

A possibilidade de purificar o TiO_2 nos concentrados através de uma simples lavagem com HCl e HF também pode melhorar a atividade do TiO_2 , razão pela qual esta abordagem foi testada e avaliada e as cinzas volantes de pó de cortiça podem ser a fonte de um excelente catalisador da redução de nitrofenol (NPh) para aminofenol (APh) a um custo muito baixo e sem consequências ambientais, uma vez que cada reagente utilizado não polui o ambiente.

Assim, neste estudo, pela primeira vez, o TiO_2 obtido de cinzas volantes de pó de cortiça foi usado como fotocatalisador na redução de NPh.

5.4.2 Metodologia

5.4.2.1 Processos de concentração de esferas de titânio em cinzas de pó de cortiça

Os processos de concentração de esferas de titânio foram realizados na amostra anteriormente identificada com maior potencial (tópico 4.1.5.2), a amostra M1 CE.

No primeiro processo de concentração a amostra foi peneirada a seco em 3 ciclos, a fração inferior a 25 μm foi selecionada para os ensaios de lavagem, daqui em diante identificada como amostra Q1.

O segundo processo de concentração de esferas de titânio, entretanto publicado [77], consiste na preparação de uma solução de água com cinzas volantes de pó de cortiça (razão S/L = 1:6) e seguido de um banho ultrassons durante 1 minuto e lavagem com 10 g de policarboxilato (Calgon) durante 24 horas. Após este procedimento, a solução foi separada via peneiração húmida e a fração inferior a 25 μm recolhida e seca em estufa até peso constante (daqui em diante identificada como amostra Q2). Ambos os processos concentraram as frações inferiores a 25 μm uma vez que foi observado que as esferas de titânio apresentam dimensões, maioritariamente, inferiores a 25 μm [77].

Antes das lavagens ambas as amostras (Q1 e Q2) foram quartilhadas, de forma manual pelo método do cone, de forma a serem obtidas amostras representativas para todas as lavagens.

5.4.2.2 Lavagem dos concentrados de esferas de titânio com HCl

Na lavagem com HCl realizada nas amostras Q1 e Q2, adicionou-se amostra ao HCl (rácio S/L = 1/5), as suspensões resultantes foram agitadas a uma velocidade de 600 rpm à temperatura ambiente durante 24 horas. Na primeira fase (até 10 min de contacto), observou-se a libertação espontânea de produtos gasosos.

Depois disso, as amostras foram lavadas com água e etanol até pH neutro. Os materiais resultantes após a lavagem das amostras Q1 e Q2, foram secos a 60 °C até peso constante e identificados como Q1_HCl e Q2_HCl, respetivamente.

5.4.2.3 Lavagem dos concentrados de esferas de titânio com HF

Neste processo, 1 g de Q2 foi disperso em 5 ml de HF (40 %) e a mistura resultante foi agitada a uma velocidade de 600 rpm à temperatura ambiente durante 5, 15 e 30 minutos. Por fim, o material foi lavado com água e etanol até pH neutro e seco a 60 °C, até peso constante. As amostras foram designadas como Q2_HF_# onde # é o tempo de duração da agitação em minutos.

5.4.2.4 Lavagem sequencial dos concentrados de esferas de titânio com HCl e HF

Na amostra Q2 foram realizadas sequencialmente duas lavagens: efetuou-se a lavagem com HCl e em seguida a lavagem com HF com duração de 15 minutos. No final da lavagem sequencial esta amostra foi identificada como Q2_HCl_HF_15.

5.4.3 Resultados

5.4.3.1 Processos de concentração de esferas de titânio

O procedimento de concentração que resultou na amostra Q1, não introduz novos elementos na amostra, no entanto, é possível observar que o conteúdo em Ti diminuiu 10 % relativamente à amostra M1 CE (Tabela 22) e como tal este procedimento não obteve os resultados pretendidos, isto é, o aumento do conteúdo em Ti. Apesar disso, foi aplicada a lavagem com HCl uma vez que foi observado que esta lavagem aumenta a concentração de Ti na amostra através da remoção de outros elementos, principalmente o Ca [77].

O procedimento de concentração aplicado à amostra Q2 introduz novos elementos na amostra, como o Mg e o Cu, enquanto o Cl é completamente lixiviado. Este procedimento aumentou a concentração de P (481 %), Ti (149 %), Al (118 %), Mn (79 %), S (59 %), Sr (39 %) e Ca (7 %) (Tabela 22). Em oposição verificou-se uma diminuição da concentração de K (72 %), Fe (62 %) e Si (11 %) (Tabela 22). Assim, é possível observar que apesar da introdução de novos elementos (amostra Q2) a concentração de Ti aumenta (cerca de 2,5 vezes).

Tabela 22 Resultados FRXP das amostras de cinzas de cortiça antes e depois dos procedimentos de concentração e das lavagens com ácidos, expresso em %.

Amostra	Elemento %												
	Ca	Si	K	Fe	Al	Ti	Cl	Mg	S	P	Mn	Sr	Cu
M1 CE	52,2	10,7	9,7	5,7	2,7	2,5	10,9	-	3,6	0,8	0,8	0,4	-
Q1	44,8	18,0	11,0	7,1	5,3	2,2	5,0	-	3,2	2,0	1,0	0,4	-
Q2	55,7	9,5	2,7	2,2	5,9	6,1	-	5,2	5,7	4,8	1,4	0,6	0,2
Q1_HCl	1,8	75,6	9,4	3,0	6,1	4,2	-	-	-	-	-	-	-
Q2_HCl	5,4	40,8	5,2	3,5	5,1	39,1	-	-	-	0,7	0,2	-	-
Q2_HF_5	69,4	3,9	1,1	2,8	6,0	6,5	-	8,0	-	0,7	1,0	0,5	-
Q2_HF_15	68,0	2,7	0,9	2,6	6,4	6,2	-	11,0	-	0,7	0,9	0,5	-
Q2_HF_30	69,0	2,5	0,7	2,4	6,6	6,2	-	10,4	-	0,7	0,9	0,5	-
Q2_HCl_HF_15	1,1	15,5	-	3,0	10,4	70,1	-	-	-	-	-	-	-

Os resultados das análises de SEM/EDS realizadas nas amostras Q1 e Q2 corroboram as análises XRF no que se refere à concentração de TiO_2 e às esferas de titânio, destacadas com setas vermelhas nas micrografias SEM/EDS (Fig.61). Visualmente verificou-se que as esferas de titânio apresentam uma quantidade mais elevada na amostra Q2 (7) do que na amostra Q1 (3).

Os espectros EDS Z1 e Z2, respetivamente, para os materiais Q1 e Q2 (Fig. 61) são muito semelhantes e embora o titânio tenha sido a principal contribuição para ambos os espectros, é ainda possível observar Ca, K e outros elementos nas esferas de titânio. Isto deve-se ao fato dos minerais de titânio se encontrarem embebidos numa matriz aluminossilicatada rica em Ca e K.

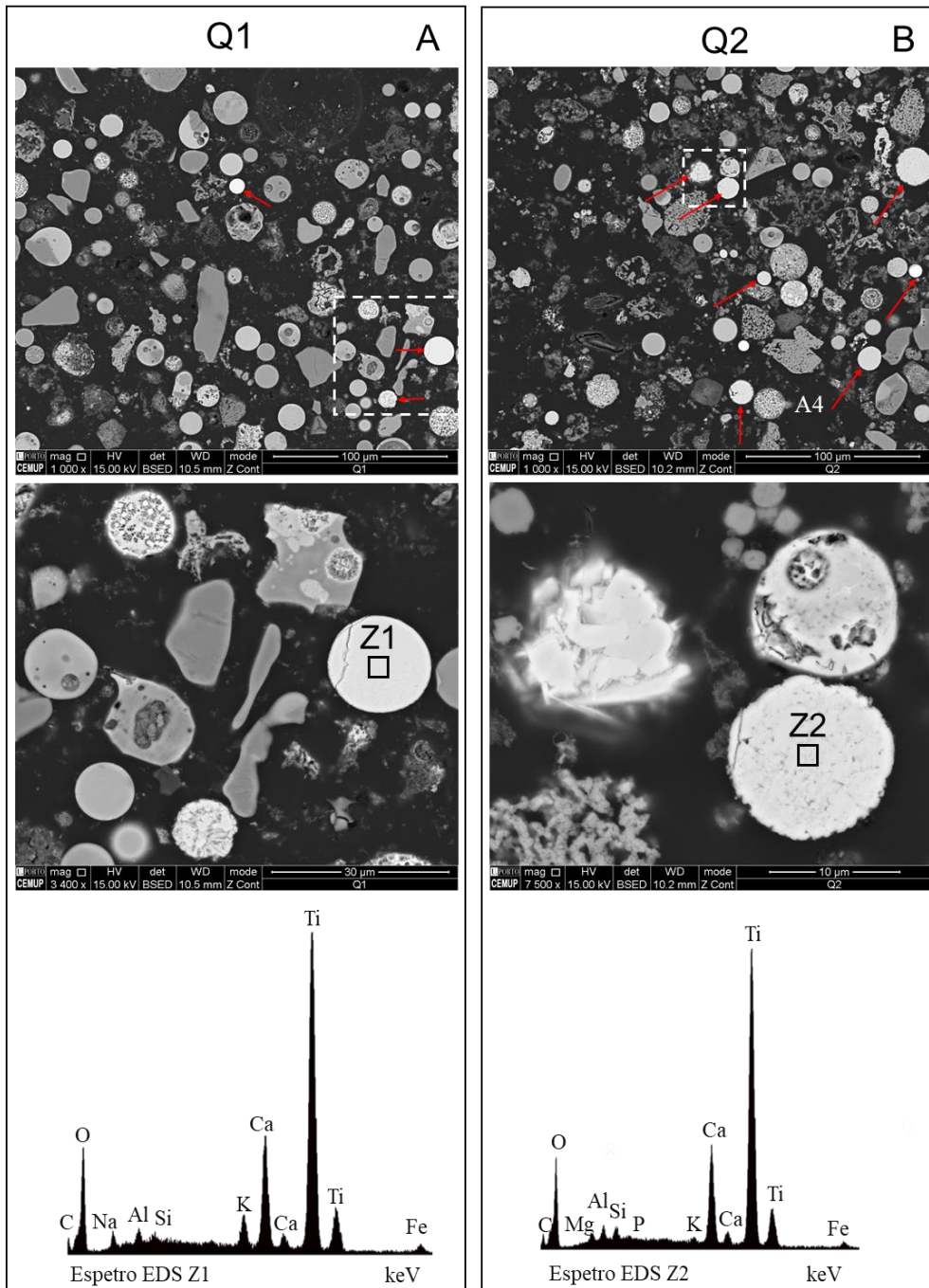


Figura 51 Resultados de SEM/EDS nos bloco polidos das amostras Q1 e Q2: A) Conjunto de imagens com esferas de titânio e espectro EDS Z1 de esfera de titânio da amostra Q1; B) Conjunto de imagens com esferas de titânio e espectro EDS Z2 de esfera de titânio da amostra Q2.

A presença de outros metais na amostra (Q1 e Q2) ou nas esferas de titânio pode ser um impedimento à catálise, pelo que é importante a sua remoção, testada através da lavagem com ácidos.

5.4.3.2 Lavagem dos concentrados de esferas de titânio com HCl

O objetivo de lavar as amostras utilizando HCl e HF era diminuir o número de outros óxidos para aumentar a concentração de TiO_2 e obter uma melhor perceção da capacidade do TiO_2 de catalisar a redução de NPh em APh.

Após a lavagem com HCl (Tabela 22), pudemos observar reduções notáveis na quantidade de Ca nas amostras Q1 (43 %) e Q2 (50 %). Isto pode dever-se ao facto de algum cálcio existir sob a forma de CaCO_3 nas amostras Q1 e Q2 que após o contacto com o HCl, é transformado em CaCl_2 (solúvel de água) e em CO_2 gasoso libertado para a atmosfera (observado como formação de uma “espuma” no início das lavagens).

Em consequência da redução total de outros elementos nas amostras Q1 e Q2, a quantidade de Si e Ti aumenta (57,6 % e 2,0 % para Q1_HCl e de 31,3 e 33,0 % em Q2_HCl, respetivamente).

Os restantes elementos ou foram completamente lixiviados (Cl, Mg, S e Sr) ou a sua quantidade não sofreu grandes alterações (<2,5 %) com exceção da diminuição de P de 4,8 para 0,7 %.

A lavagem da amostra com HCl foi mais eficaz para concentrar Ti na amostra Q2, uma vez que a quantidade de Ti encontrada para a amostra Q2_HCl foi muito maior (9,3 vezes) do que para Q1_HCl. Note-se que o teor inicial de Ti (antes das lavagens) foi quase três vezes maior na amostra Q2 (Tabela 22). Assim, as lavagens com HF apenas foram realizadas na amostra Q2.

5.4.3.3 Lavagem dos concentrados de esferas de titânio com HF

A lavagem com HF foi testada para a amostra Q2, com tempos de agitação de 5, 15 e 30 min, com o principal objetivo de lixiviar o Si. Após a lavagem, a quantidade de Si, K e P diminuiu drasticamente (Tabela 22) e o S foi totalmente lixiviado à semelhança da lavagem com HCl.

Os resultados das análises com FRXT confirmaram que o tempo de contacto do material (amostra Q2) com HF afetou apenas ligeiramente a composição elementar das amostras Q2_HF e a quantidade de titânio manteve-se estável (6,5 e 6,2 % para 5 e 15 minutos, respetivamente).

5.4.3.4 Lavagem sequencial dos concentrados de esferas de titânio com HCl e HF

As lavagens anteriores provaram ser eficientes para remover alguns componentes, alguns deles removidos por qualquer uma das lavagens, no entanto a remoção dos componentes Ca e Mg é exclusiva da lavagem com HCl enquanto de Si e K é exclusivo da lavagem com HF, por isso é importante fazer a lavagem sequencial com o objetivo de isolar o titânio.

Uma vez que o tempo de contacto da lavagem HF quase não influenciou a quantidade de elementos lixiviados, a lavagem sequencial da amostra Q2 foi realizada primeiro com HCl e depois com HF (15 minutos).

Os resultados da lavagem sequencial foram surpreendentemente bons, tendo em conta que a quantidade de titânio aumentou de 6,1% (Q2) para 70,1% (Q2_HCl_HF), a quantidade de silício de 9,5 % (Q2) para 15,5% e a quantidade de alumínio de 5,9% (Q2) para 10,4 %.

Em tendência oposta, a quantidade de cálcio diminuiu de 55,7 % para 1,1 %, e as quantidades de magnésio, de potássio e de fósforo diminuíram, respetivamente, de 5,2 %, 4,8 % e de 2,7 %, para 0%.

Estes resultados são corroborados com os resultados SEM/EDS. Na imagem da amostra Q2_HCl (Fig. 52A) é possível observar uma maior aglomeração de partículas comparativamente com as restantes amostras (Fig. 52B-C), além disso, a esfera de titânio (Fig. 52A1) apresenta pequenas interferências de Ca comparativamente à mesma amostra antes da lavagem com HCl (Fig.51B), no entanto, apresenta outras interferências no seu ambiente, particularmente de Si.

Na imagem da amostra Q2_HF é possível observar menor aglomeração de partículas (Fig. 52B), além disso, a esfera de titânio analisada não contém Si e os cristais de Ti apresentam-se mais destacados (Fig. 52B1).

Nas imagens da amostra Q2HCl_HF 15 min pudemos claramente notar a presença de esferas de titânio sem grandes interferências no seu ambiente (Fig. 52C1), além disso as esferas estão isoladas apesar de se observarem alguns aglomerados em seu redor (Fig. 52C), em oposição à amostra Q2_HCl.

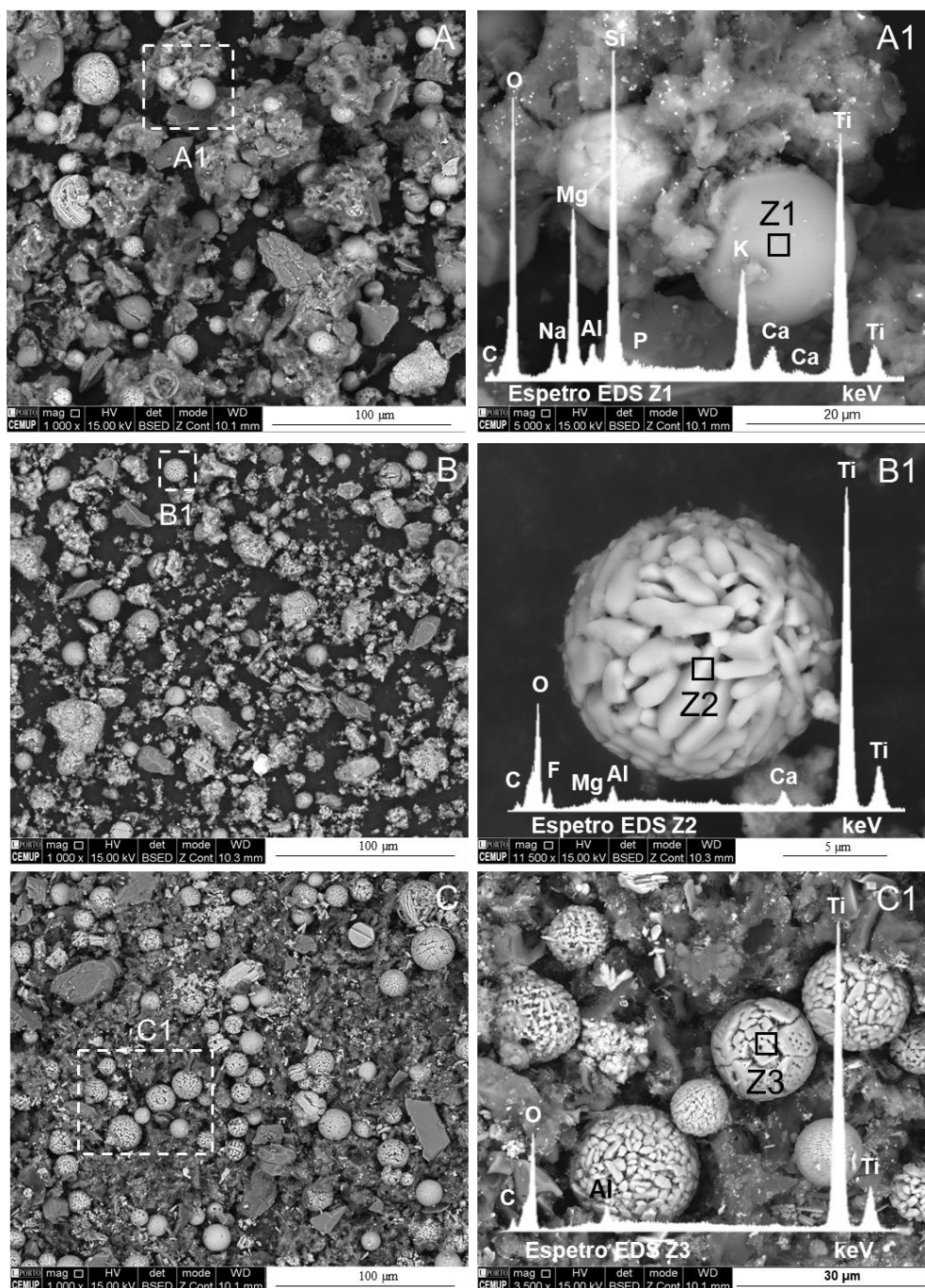


Figura 52 Resultados SEM/EDS dos concentrados de esferas de titânio (amostra Q2) após lavagem com ácidos: A) Vista geral do concentrado de esferas de titânio após lavagem com HCL ($\times 1000$); A1) Ampliação da zona identificada com tracejado a branco na imagem "A" ($\times 5000$) e espectro EDS Z1; B) Vista geral do concentrado de esferas de titânio após lavagem com HF ($\times 1000$); B1) Ampliação da zona identificada com tracejado a branco na imagem "B" ($\times 11\,500$) e espectro EDS Z2; C) Vista geral do concentrado de esferas de titânio após lavagem sequencial (HCL e HF) ($\times 1000$); C1) Ampliação da zona identificada com tracejado a branco na imagem "C" ($\times 3500$) e espectro EDS Z3;

5.4.3.5 Aplicação dos concentrados de esferas de titânio em ensaios de fotocatalise

A aplicação dos concentrados de esferas foi realizada através de uma cooperação com a equipa científica da Sr^a Professora Doutora Cristina Freire do Departamento de Química e Bioquímica da FCUP/REQUIMTE, em particular com a Doutora Iwona Biernacka. Assim, os procedimentos dos ensaios de fotocatalise e os seus resultados serão descritos resumidamente.

Os concentrados de esferas de titânio obtidos neste estudo foram aplicados como catalisadores para a redução de NPh na presença de NaBH_4 , e vários efeitos foram testados. A influência da fonte de luz, nomeadamente a sua ausência, luz solar e luz UV; influência da agitação (condições estáticas vs. Ar borbulhante); influência dos catalisadores (amostras talqual vs. Lavadas).

Influência da fonte de luz

Inicialmente foram efetuados testes de absorção (ensaio 1 e 2) para os materiais Q1 e Q2 e não foi observada a absorção de NPh.

A aplicação da luz solar através do uso da *solar box* revelou que não existem espécies na amostra com a capacidade de catalisar a redução (sendo ativada através da luz solar).

Nos ensaios com luz UV e na ausência de luz a redução do substrato foi catalisada, no entanto, nas amostras lavadas, o efeito da luz UV tornou a reação mais rápida do que na ausência de luz.

Influência da agitação

O ar borbulhante permitiu uma melhor agitação do substrato e, conseqüentemente, este reage mais rapidamente com outros reagentes e chega mais facilmente aos centros ativos, o que é benéfico para a reação uma vez que torna esta mais rápida e eficiente.

Influência dos catalisadores

A amostra com maior concentração de TiO_2 (Q2_HCl) obteve a maior conversão de NPh (60 %) entre as amostras estudadas e superior ao TiO_2 comercial (P25) que obteve uma conversão de 41 % de NPh nas mesmas condições experimentais.

Após estes ensaios, verificou-se que as cinzas de pó de cortiça enriquecidas em esferas de titânio mostraram uma grande capacidade de catalisar a reação e que esta reação aumenta se aumentar a concentração de esferas de titânio, através da lavagem com ácidos (HCl e HF).

Assim, o melhor desempenho das amostras estudadas comparativamente ao TiO_2 comercial indicam que as cinzas de pó de cortiça, após pré-tratamento podem ser uma alternativa aos catalisadores comerciais de TiO_2 .

5.5 Sequestro de CO₂ e estabilização de metais (Pb e Zn) através de cinzas de pó de cortiça

Todos os procedimentos aplicados neste tópico (5.5) foram realizados na *Università degli Studi di Brescia*, Brescia (UNIBS) sob supervisão da Sr^a Professora Doutora Elza Bontempi.

5.5.1 Hipóteses testadas

Os ensaios de carbonatação acelerada (CA) foram realizados com o objetivo de testar a capacidade de sequestrar CO₂ nas cinzas de cortiça e numa mistura de cinzas de cortiça com cinzas de resíduos urbanos (RU).

Os ensaios de carbonatação natural (CN) das misturas de cinzas (cortiça e RU) foram realizados com o objetivo de testar a capacidade das misturas de cinzas no sequestro CO₂, assim como a capacidade das cinzas de cortiça em estabilizar os metais presentes nas cinzas de RU.

5.5.2 Metodologia

5.5.2.1 Preparação de amostras

Primeiro, os materiais magnéticos presentes nas cinzas de fundo (CF) de RU foram removidos com um ímã de ferrite. A amostra de CF de RU foi seca a 105 °C durante cerca de 2 h e seguidamente peneirada para remover as partículas >2 mm. Posteriormente, a amostra foi sucessivamente moída e peneirada para garantir um diâmetro inferior a 106 µm, daqui em diante identificada como CF RU <106.

Em seguida, foram misturadas cinzas volantes (CV) de RU, CF de RU (amostra CF RU <106) e CV de pó de cortiça com a seguinte percentagem de 59,1 %, 9,1 % e 31,8 % (Fig. 53), respetivamente. Finalmente, foi adicionada água ultrapura (obtida num equipamento *Millipore 213 DirectQ-5 TM*, *Millipore S.A.*, Molsheim, França) numa razão líquido-sólido de 0,91 L/kg e misturada durante 10 min, para se obter uma mistura homogénea. As misturas são identificadas como MIX, seguido do código da amostra de cinzas de cortiça utilizada, como por exemplo MIX M1 CD, refere-se à mistura de cinzas de RU (CV e CF) com as cinzas de cortiça, amostra M1 CD. Além desta mistura foram preparadas misturas com as amostras M1 P e LB2 e as cinzas de RU (MIX M1P e MIX LB2, respetivamente) e uma amostra apenas com cinzas de pó de cortiça (M1CD).

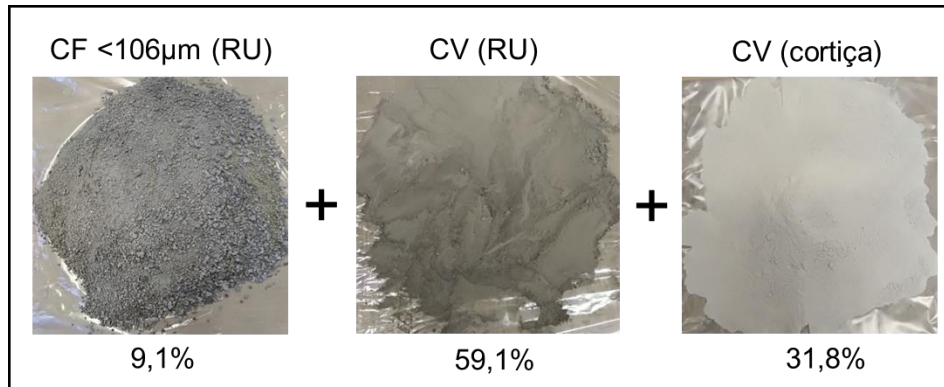


Figura 53 Proporção da mistura de cinzas antes dos ensaios de carbonatação.

5.5.2.2 Carbonatação natural (CN)

As misturas (MIX M1 CD, MIX M1 P e MIX LB2) foram submetidas a dois ensaios de CN de acordo com Assi *et al.* [364]. No primeiro ensaio, a mistura foi mantida à temperatura ambiente durante 1 mês (amostra CNA), enquanto no segundo ensaio a mistura secou durante 4 horas a 120 °C como pré-tratamento (amostra CNB).

5.5.2.3 Carbonatação acelerada (CA)

Foram realizados 9 ensaios de CA, cinco para a amostra MIX M1 CD com a duração de 3, 5, 17, 24, 48 e 72 horas e três para a amostra M1 CD com a duração de 3, 5 e 17 horas. Os ensaios foram realizados com a pressão inicial de CO₂ igual a 15 bar e monitorizada durante o ensaio, como descrito em seguida.

O equipamento experimental para o processo de CA (Fig. 54) é constituído por: (i) 1 cilindro de volume de 75 ml para introdução da amostra, (ii) 1 transmissor de pressão, (iii) 1 encaixe para a ligação com as garrafas (dióxido de carbono ou hélio) ou com a bomba de vácuo, (iv) 1 termopar (precisão de 1,5 °C) colocado em contacto externo com o cilindro da amostra e (v) 1 sistema de aquisição de dados (SAD) ligado a um computador.

A posição da agulha da válvula (ligado/desligado) permite introduzir a amostra, fechar o circuito durante os ensaios e desconectar o cilindro de amostra do circuito de ensaio.

Os principais componentes do ensaio são inteiramente constituídos por aço inoxidável (AISI 304 ou 316L). Os sinais digitais provenientes dos módulos de aquisição são amostrados continuamente (100 amostras com uma frequência de 1 kHz), convertidas para as respetivas quantidades físicas e as médias são registadas em intervalos de 5s. A aplicação utilizada para a aquisição de dados, programada no ambiente LabVIEW®, é também responsável pela monitorização e controlo do sistema.

O conjunto de atividades para cada ensaio pode resumir-se em seis etapas: a) limpeza e preparação do circuito de ensaio; b) teste de fugas; c) introdução e pesagem de materiais; d) introdução e pesagem de CO_2 ; e) medições de pressão e temperatura durante o ensaio de CA; f) pesagem do circuito final.

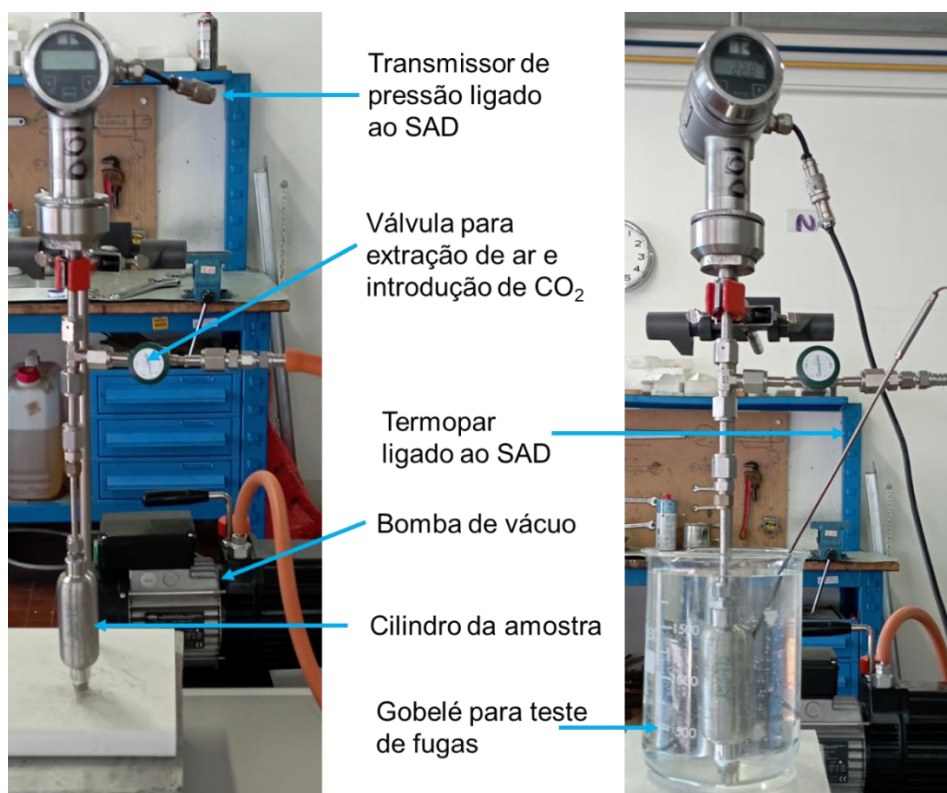


Figura 54 Equipamento experimental utilizado nos ensaios de CA com identificação dos componentes que fazem parte do equipamento experimental.

No início de cada ensaio, o cilindro da amostra e o circuito do ensaio são desmontados, e cada componente é limpo com acetona para garantir a remoção das impurezas e qualquer vestígio de líquidos ou materiais sólidos restantes de experiências anteriores.

O teste de fugas é realizado para o primeiro ensaio, onde o circuito de teste é carregado com hélio a cerca de 20 bar e temperatura ambiente durante um intervalo de tempo superior a 48 horas.

À medida que o cilindro da amostra é aberto para a introdução de materiais em cada ensaio, o teste de fugas é substituído pela medição do peso do circuito de ensaio, utilizando uma balança eletrónica (precisão de 0,1 g), antes e depois do processo de carbonatação, para identificar possíveis fugas de fluido no orifício de abertura de entrada da amostra, isto é, a diferença de peso deve ser zero uma vez que o sistema está fechado.

A mistura é introduzida manualmente no cilindro da amostra utilizando uma pipeta e a massa da amostra inserida é determinada através da diferença de massa no circuito antes e depois da introdução da amostra.

Para avaliar apenas o efeito do dióxido de carbono na amostra, todo o ar dentro do cilindro é retirado com uma bomba de vácuo. Em seguida, o dióxido de carbono (99,99 %) é inserido no cilindro a uma pressão máxima de 15 bar, que corresponde a 1g de CO₂ e a pressão é registada ao longo do ensaio, à temperatura ambiente (25 °C).

Por último, tanto as amostras submetidas ao ensaio de CN como as amostras submetidas ao ensaio de CA foram removidas, secas a 105 °C, e moídas antes da realização da análise de caracterização relatada na secção seguinte. Um resumo dos testes CN e CA é apresentado na tabela 23. A identificação mineralógica e quantificação de fases por DRX nas amostras antes e depois dos ensaios de carbonatação foi realizada conforme o descrito no tópico 3.2.3.6.

Tabela 23 Características dos ensaios de carbonatação natural e carbonatação acelerada.

Amostras	CNA	CNB	CA3	CA5	CA17	CA24	CA48	CA72
Tempo	1 mês	4h	3 horas	5 horas	17 horas	24 horas	48 horas	72 horas
Tipo de carbonatação	Natural	Natural	Acelerada	Acelerada	Acelerada	Acelerada	Acelerada	Acelerada
Pré tratamento no forno (4h a 120°C)	Não	Sim	Não	Não	Não	Não	Não	Não

5.5.2.4 Análise química dos eluatos através de fluorescência de raios X por reflexão total (FRXT)

Os testes de lixiviação foram realizados de acordo com a norma EN 12457-2 (2002) [193], com algumas adaptações, para avaliar os metais pesados nas amostras antes e após a estabilização. Cada amostra seca (20 g) foi misturada com água ultrapura (200 ml) e deixada a misturar à temperatura ambiente durante 2 h, utilizando um agitador magnético. Posteriormente, a filtragem foi efetuada por membranas com poros de 0,45 µm para medir o pH (num equipamento pH Lab Metrohm 827) e analisar quimicamente os eluatos.

A análise química dos eluatos foi efetuada através de FRXT no equipamento S2 Picofox (Bruker AXS Microanálise GmbH, Berlim, Alemanha) equipado com um tubo Mo a funcionar a 50 kV e 750 µA e um detetor de silício.

Para quantificação dos elementos, Pb e Zn, foi utilizado o gálio como padrão interno (Ga-ICP Standard Solution, Fluka, Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, EUA).

Foram preparadas soluções de 1 ml com um peso aproximado de 0,010 g de solução de 100 mg/L de Ga, 0,100 g de eluato e 0,89 g de água ultrapura, a fim de obter uma concentração final de 1 mg/L de Ga. Antes de cada análise de FRXT, foi utilizado um agitador de vórtice com 2500 rpm durante 1 minuto para homogeneizar as amostras.

A amostra para análise foi preparada por deposição, de uma gota de amostra de 10 µL, no centro de um porta amostras de acrílico. De seguida, as gotas foram secas a 50 °C numa placa quente sob um capuz laminar. Os resíduos da amostra foram medidos por irradiação de raio-X durante 600 segundos.

Os espectros FRXT foram analisados com o software instrumental *PICOFOX* versão 2.3.14.0 usando deconvolução de rotina com base em perfis mono-elementares para avaliar as áreas do pico, porém, os elementos químicos com números atômicos inferiores a 19, tais como C, O e Na, não podem ser analisados pela FRXT devido ao seu baixo rendimento de fluorescência [365].

5.5.3 Resultados

5.5.3.1 Composição das cinzas (resíduos urbanos e pó de cortiça)

A composição das cinzas de RU usadas nas misturas foram caracterizadas por Assi et al. (2020) [364], as cinzas de fundo apresentam uma grande quantidade de Ca (79 g/kg) e Fe (29 g/kg); além disso, contém também metais pesados como o Zn (4g/kg), e o Pb (4 g/kg). Comparativamente às CF de RU, as CV de RU contêm igualmente uma elevada quantidade de Ca (69 g/kg), no entanto, o Fe apresenta uma quantidade mais baixa (4 g/kg) e relativamente aos metais pesados, o Zn é mais alto (9 g/kg) e o Pb mais baixo (1 g/kg).

As amostras de cinzas de pó de cortiça usadas nas misturas apresentam maior quantidade de Ca (184-244 g/kg), quantidade semelhante de Fe (11-12 g/kg) e quantidades muito menores de Pb (0,030-0,055 g/kg) e Zn (0,071-0,187 g/kg) do que as cinzas de RU.

A elevada concentração dos metais pesados Pb e Zn, nas cinzas de RU justifica a necessidade da sua estabilização, que poderá ser conseguida através de carbonatação natural com cinzas de pó de cortiça.

5.5.3.2 Carbonatação acelerada

A quantificação de CO₂ sequestrado foi determinada através de três métodos: (i) diferença de pressão do sistema durante o ensaio; (ii) variação da massa antes e após o ensaio e (iii) quantificação das fases pelo refinamento *Rietveld*, antes e depois dos ensaios.

i) Pressão de CO₂

Nas experiências de CA optou-se pela caracterização das amostras extraídas por correspondência com os pontos da figura 55, onde se observa a tendência de diminuição da pressão, devido à ocorrência da carbonatação.

No caso do ensaio de CA da mistura de cinzas (MIX M1CD CA), a pressão apresenta uma queda súbita nas primeiras 3 horas, atingindo cerca de metade da pressão inicial. Após as 3 horas a pressão diminui de forma mais lenta até estabilizar entre as 17 e as 72 horas (Fig. 55A).

O comportamento da queda de pressão, sugere a possível conclusão da reação de carbonatação após 48 horas (valor mínimo de pressão observado), devido ao sequestro da quase totalidade do CO₂ disponível.

Relativamente ao ensaio de CA nas amostras apenas constituídas por cinzas de cortiça (M1 CD CA) (Fig. 55B), a tendência na diminuição da pressão é muito similar ao da mistura de cinzas, no entanto, a descida da pressão nas primeiras 3 h é superior, atingindo mais de metade da pressão inicial.

Após 17 h de ensaio (Fig. 55A), a pressão registada foi inferior ao valor registado nas 48h do ensaio anterior (Fig. 55B), o que indica que as cinzas de cortiça apresentam maior potencial para capturar CO₂ do que a mistura de cinzas de cortiça com cinzas de RU.

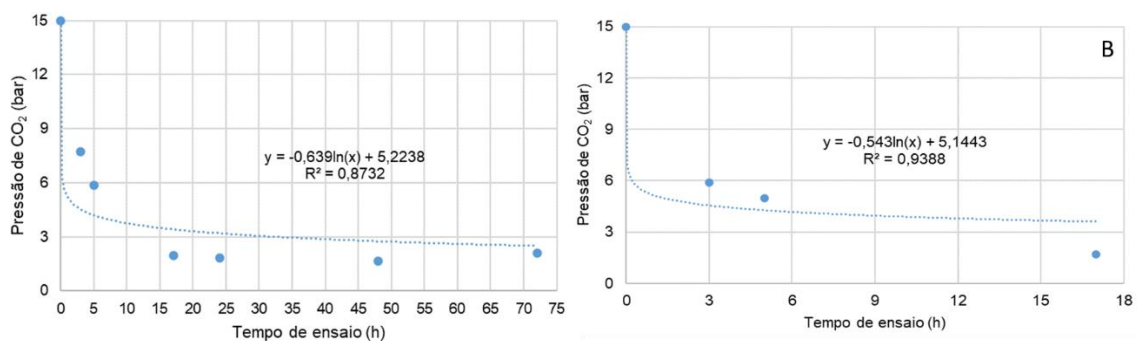


Figura 55 Resultados da oscilação da pressão (bar) durante os ensaios da carbonatação acelerada: A) mistura de cinzas (amostra MIX M1 CD CA); B) cinzas de pó de cortiça (amostra M1 CD CA).

ii) Variação de massa

O rendimento do sequestro de CO₂ pode ser avaliado no final do processo, mesmo que a carbonatação seja interrompida devido à reação com todo o CO₂ disponível, através da diferença de massa do sistema (cilindro com amostra e CO₂) após a introdução de CO₂ e o final dos ensaios.

Através deste método é possível observar que tanto as cinzas de cortiça como a mistura de cinzas apresentam comportamentos semelhantes e em ambos os casos a percentagem de CO₂ sequestrado nas primeiras horas (3 e 5 h) varia entre 62 e 67 % e atinge mais de 90 % do CO₂ inserido, nos dois casos, após 17 horas de ensaio (Fig. 56). No caso da mistura de cinzas o valor máximo foi registado após 48 horas, no entanto, os valores de sequestro de CO₂, após 17 horas são similares o que indica que a reação ocorre em menos de 24 horas.

Comparando os ensaios com cinzas de cortiça com os ensaios de mistura de cinzas, o CO₂ sequestrado no ensaio de 3 horas foi superior na mistura de cinzas, no entanto nos ensaios de 5 e 17 horas as cinzas de cortiça sequestraram mais CO₂ (Fig. 56).

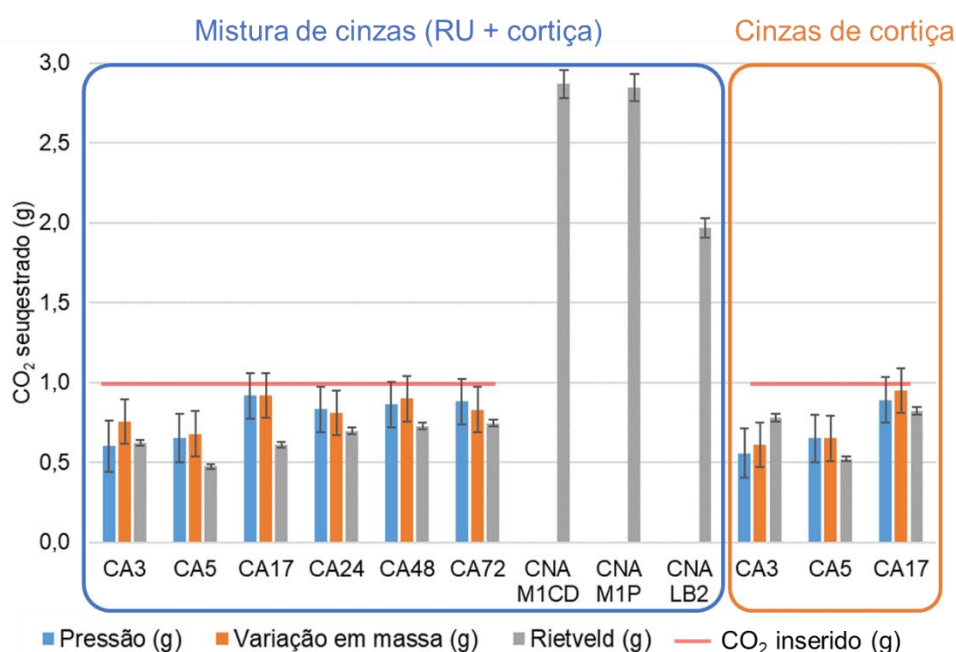


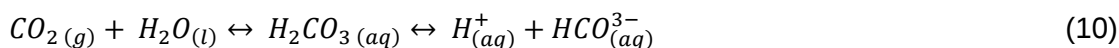
Figura 56 Quantidade de CO₂ sequestrado (g) nos ensaio de CN através do refinamento Rietveld e nos ensaios de CA, através de 3 métodos distintos: i) pressão; ii) variação em massa; iii) refinamento Rietveld.

iii) Refinamento Rietveld

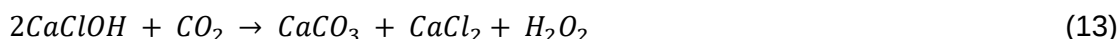
Através da análise DRX e quantificação de fases pelo método *Rietveld* (Tabela 24) é possível observar uma elevada presença de espécies à base de cálcio nas CV de RU, tais como CaClOH (30 %), CaCO₃ (12 %), Ca(OH)₂ (7 %) e Ca(SO)₄ (3 %) e nas cinzas de cortiça CaCO₃ (17 %), Ca(OH)₂ (9 %), Ca(SO)₄ (3 %) e CaTiO₃ (3 %). Relativamente à presença de espécies à base de cálcio, observam-se espécies semelhantes nas duas cinzas, no entanto, nas cinzas de cortiça não se registou a presença de CaClOH e nas CV de RU não se registou a presença de CaTiO₃.

No caso geral das cinzas de biomassa, estas geralmente contêm uma quantidade considerável de CaO livre. Considerando as reações aquosas de carbonatação, a

hidratação do CaO (eq. 8) é uma reação irreversível, seguida da dissolução de Ca(OH)₂ (eq. 9). A reação do dióxido de carbono na água (Eq. 10) disponibiliza iões de carbonato (Eq. 11) para precipitação de carbonato de cálcio (Eq. 12) [366]:



O Ca(OH)₂ pode estar disponível como fase cristalina nas cinzas (de cortiça e de RU) além de também poderem conter CaClOH (cinzas de RU), disponível para a reação de carbonatação de acordo com a equação 13.



É importante salientar que nem todo o cálcio nos resíduos está contido numa fase reativa, pois o CaSO₄ e o CaCO₃ não estão disponíveis para carbonatação. A formação dos polimorfos de carbonatos de cálcio (calcite e vaterite), que contribuem para a reação de carbonatação, tem sido amplamente discutida na literatura e sua formação foi atribuída às condições de crescimento da planta, como o pH ou à relação das concentrações de iões de cálcio e calcite [367].

A partir do refinamento *Rietveld* aplicado às amostras, antes do ensaio, é possível prever a quantidade máxima de CO₂ que deve reagir com CaClOH e Ca(OH)₂, para prever o potencial da capacidade de sequestro de CO₂. Assim, considerando a estequiometria das reações de carbonatação, teoricamente a massa máxima de CO₂ sequestrada nas cinzas de cortiça, é de 2,13 g e nas misturas de cinzas é de 2,08 g.

Os resultados da análise de *Rietveld* (Tabela 24), permitem quantificar a diminuição das principais espécies reativas em termos de reação de carbonatação, que são o hidróxido de cálcio (CaClOH) e a portlandite (Ca(OH)₂), e o aumento das fases de carbonato de cálcio (CaCO₃). Isto confirma ou rejeita a hipótese da ocorrência da reação de carbonatação.

A tendência logarítmica da pressão pode ser, conseqüentemente, convertida na quantidade de carbonato de cálcio cristalizado e, portanto, na quantidade de CO₂ sequestrado, pelo procedimento de refinamento *Rietveld*.

Assim, é razoável supor que a reação continuaria caso mais dióxido de carbono estivesse disponível, isto é corroborado pela presença residual de Ca(OH)_2 (8 %) nos ensaios com cinzas de cortiça e CaClOH (5 %) nos ensaios com mistura de cinzas, mostrando que após 17 e 72 horas, respetivamente, a reação de carbonatação ainda não está concluída.

Esta conclusão é corroborada pelos resultados DRX das amostras submetidas ao ensaio CNA, uma vez que se pode observar a presença de vaterite e um aumento significativo na quantidade de calcite (Tabela 24) relativamente aos ensaios de carbonatação acelerada. Para melhor entender a diferença entre o processo de carbonatação acelerada e natural, o comportamento da amostra MIX M1 CD submetida aos ensaios CA e CNA pode ser discutido.

Em ambos os casos, existe um aumento da calcite, bastante superior no caso do ensaio CNA, no entanto a formação de vaterite apenas se observa após o ensaio CNA. Em particular, a quantidade total de fases de carbonato de cálcio (32%) após o ensaio CNA não pode ser justificada tendo em conta a carbonatação apenas das fases cristalinas Ca(OH)_2 e CaClOH presentes na mistura de cinzas original.

No ensaio CNA, a quantidade de CO_2 sequestrado foi superior a 2,30 g, o que sugere que nas reações naturais de carbonatação também está envolvida a fase amorfa, mesmo que isso não seja evidente até às primeiras 72 h (carbonatação acelerada). Em períodos mais longos pode ocorrer, para as fases amorfas, um mecanismo de carbonatação mais lento como observado em ensaios com a duração de 3 meses em misturas de cinzas de carvão e de resíduos urbanos [368]. Após um mês, a carbonatação natural da mistura (MIX M1 CD) permite o sequestro de cerca de 187 gCO_2/Kg cinzas, valor inferior ao valor observado (270 gCO_2/Kg) nas cinzas de madeira [127] e superior ao valor observado nas cinzas de resíduos urbanos (165 gCO_2/Kg) [369]. No entanto, a quantidade de CO_2 sequestrado nas cinzas de cortiça, através da carbonatação natural, poderá ser superior ao da mistura de cinzas estudada (cortiça e RU), à semelhança dos ensaios de carbonatação acelerada e assim aproximar-se do valor observado para as cinzas de madeira por Vassilev e Vassileva (2020) [127].

Apesar da análise DRX não permitir a avaliação da composição da fase amorfa permite avaliar a carbonatação, considerando a evolução da quantidade de fases cristalinas.

Particularmente, o refinamento *Rietveld* mostra que a diminuição da concentração das fases Ca(OH)_2 e CaClOH corresponde a uma quantidade esperada de calcite formada. Isto parece elucidar o mecanismo de carbonatação, que ocorre nos primeiros tempos

de reação (horas) destas cinzas, que muitas vezes foi atribuída à cristalização da fase amorfa [364, 368].

Tabela 24 Resultados de DRX das cinzas (pó de cortiça e RU) e das misturas de cinzas, antes e após os ensaios de carbonatação, expressos em %.

Amostra	CaO	Ca(OH) ₂	SiO ₂	KCl	CaCO ₃	CaTiO ₃	CaSO ₄	α-Fe ₂ O ₃	CaMg (CO ₃) ₂	NaCl	CaClOH	MgCO ₃	K ₃ PO ₄	α- CaCO ₃	Amorfa
M1 CD	1,0	9,4	12,2	2,5	16,8	2,9	3,3	1,6				3,3			47,1
M1 P	6,7	6,8	10,6	2,9	22,5	4,2	4,1	0,8				1,7			39,6
LB2	1,8	3,4	18,7	<1	22,1	3,1		0,6	1,2						48,4
CV (RU)		5,0	<1	4,0	12,0		5,0	<1		6,0	30,0			<1	38,0
M1CD	CA3		10,4	11,2	2,5	21,6	2,1	2,2	1,2			3,9			44,9
	CA5		10,1	10,4	1,8	19,9	2,4	1,6	0,9			1,8			51,1
	CA17		8,3	9,5	1,9	21,9	1,9	1,9	1,3			1,8			51,5
M1CD + CV (RU) + CF (RU)	Mix	<1	4,6	3,3	3,2	15,6	1,8	3,4	<1	4,6	14,6	2,3			46,2
	CA3			5,2	2,2	19,3	1,8	5,3	<1	1,7	3,5	8,6	3,2	4,2	44,2
	CA5			3,2	2,9	18,4	1,9	5,0	<1	1,8	4,1	8,7	3,2	3,7	46,6
	CA17		2,4	4,7	2,1	19,3	1,5	3,0	<1		2,8	9,0	1,0	3,0	50,9
	CA24			7,0	2,6	19,9	1,7	3,7	<1	2,0	3,6	7,1	3,2	4,6	43,8
	CA48			4,0	2,6	20,1	1,9	5,2	<1	1,5	3,5	8,3	3,0	3,8	45,7
	CA72			2,4	2,4	20,2	1,7	4,5	<1	2,0	3,3	4,8	3,2	4,6	50,5
	CNA			4,5	1,7	30,3	1,4	2,8	<1		2,9	2,9		1,5	50,5
	CNB		4,4	3,0	2,7	13,7	1,5	7,1	<1		3,5	10,0	2,2		51,4
M1P	Mix	<1	4,4	5,2	3,0	15,6	1,5	4,5	<1	4,0	15,6	3,2			42,1
	CNA			4,8	2,1	23,9	1,2	4,2	<1	3,4	3,1	1,6		7,8	47,2
	CNB		<1	4,3	2,9	15,9	1,3	5,8	<1	3,4	9,9	2,3			53,1
LB2	Mix	<1	3,0	4,8	2,8	15,6		2,5	1,0	1,3	3,9	16,0			49,0
	CNA			4,4	2,3	20,2		1,0	1,1	1,5	3,3	4,3		7,1	55,0
	CNB		<1	8,0	2,1	16,5		4,5	1,0	2,5	3,2	10,7			51,1

É evidente que as quantidades iniciais de CaClOH (15 %) e Ca(OH)₂ (5 %) na mistura de cinzas apresentam redução após 5 h, a quantidade de Ca(OH)₂ reduz para zero e a quantidade de CaClOH reduz 68%. Em oposição foi observado um aumento de calcite de 15 % nas primeiras 5 h e de 20 % após 72 h, relativamente à amostra de mistura de cinzas antes do início do ensaio.

Nas cinzas de cortiça a quantidade de Ca(OH)₂ aumenta nas primeiras 3 horas em valor equivalente à diminuição de CaO, relativamente à amostra inicial, devido à reação de hidratação do CaO (eq. 8).

Após o ensaio de 17 h, observa-se a diminuição (12%) de Ca(OH)₂ e o aumento (23 %) de calcite, relativamente à amostra inicial, o que indica que apesar da reação de carbonatação ocorrer, a reação não está completa uma vez que se observa a presença de Ca(OH)₂ na amostra após o ensaio.

Através do refinamento é possível calcular a quantidade de CO₂ sequestrado pela amostra através das fases cristalizadas de carbonato de cálcio. Os resultados (Fig. 56) são muito similares aos resultados obtidos através da diferença de massa do circuito antes e após a reação de carbonatação, especialmente para as misturas de cinzas e aos resultados obtidos através da variação de pressão. Estas observações permitem concluir que estes 3 métodos são eficientes para determinar a quantidade de CO₂ sequestrada nos ensaios de carbonatação acelerada.

No entanto, o erro do método do refinamento *Rietveld* é inferior, uma vez que os erros obtidos nos outros métodos dependem da variação de massa do CO₂ e das várias pesagens (amostra, componentes do ensaio, entre outros) durante o processo o que pode ser facilmente alvo de erros por parte do operador. Assim, o método de cálculo de CO₂ sequestrado através do refinamento *Rietveld* apresenta resultados mais precisos e com maior potencial de repetibilidade

Assim, é possível observar que a quantidade de CO₂ sequestrada aumentou em ambas as cinzas (cortiça ou mistura de cinzas) com o aumento do tempo de ensaio, no entanto, foi inferior à quantidade teórica de sequestro de CO₂ calculada com base na estequiometria das reações o que indica que a reação de carbonatação não está concluída após 17h e 72h para as cinzas de cortiça e para a mistura de cinzas (cortiça e RU), respetivamente.

5.5.3.3 Estabilização de metais através de carbonatação natural

A lixiviação da amostra de CV de RU mostra valores elevados de Pb e Zn (42 e 10 mg/L, respetivamente), enquanto das amostras de CV de pó de cortiça apresentam valores de Pb e Zn inferiores a 0,3 mg/L.

Após a secagem das misturas (MIX M1 CD, MIX M1 P e MIX LB2) durante 4 h a 120 °C (Ensaio CNB), a sua lixiviação mostrou que a concentração de metais pesados nas soluções foi notoriamente reduzida (Tabela 25). A concentração de Pb diminuiu 77, 94 e 97 % e a concentração de Zn 78, 93 e 94 % nas amostras MIX M1 CD, MIX M1 P e MIX LB2, respetivamente.

Tabela 25 Resultados de pH e da concentração de Pb e Zn, determinada através de FRXT, nos eluatos das amostras globais de cinzas volantes de resíduos urbanos e das amostras de misturas de cinzas após ensaios de carbonatação, em mg/L; *realizados de acordo com métodos descritos em 3.2.3.7- Ensaios de lixiviação.

	Amostras	pH	[Pb]	[Zn]		Amostras	pH	[Pb]	[Zn]
globais	RU (CV)	12,30	42,17	9,72	MIX M1 CD	CA3	12,23	5,98	1,25
	M1 CD*	12,91	<0,1	0,26		CA5	12,19	5,74	1,31
	M1 P*	12,82	<0,1	0,20		CA17	12,26	6,79	1,49
	LB2*	12,99	<0,1	0,12		CA72	12,19	6,19	1,44
MIX M1P	CNA	12,14	2,30	1,07	MIX M1 P	CNA	12,18	0,28	0,18
	CNB	11,94	2,51	0,65		CNB	11,17	9,50	2,15
MIX LB2	CNA	12,16	0,78	0,83	MIX LB2	CNA	12,16	0,78	0,83
	CNB	12,22	1,42	0,58		CNB	12,22	1,42	0,58

Após os ensaios de CA, não se observou nenhuma diferença elevada na quantidade de metais nos eluatos da amostra MIX M1 CD, enquanto para o ensaio CNA observa-se uma diminuição elevada, de uma ordem de magnitude, tanto para o Pb (0,28 mg/L) como para o Zn (0,18 mg/L). A maior eficiência na estabilização de metais dos ensaios

CNA deve-se ao fato das reações, de carbonatação e pozolânica, serem mais completas neste ensaio relativamente às restantes, uma vez que a estabilização de metais foi atribuída a estas duas reações [368].

5.5.4 Conclusões

As cinzas de cortiça (amostra M1CD) tem maior potencial para sequestrar CO₂ do que a mistura de cinzas (cortiça + resíduos urbanos) em ensaios de carbonatação acelerada. Estas também mostram elevado potencial na estabilização de metais em cinzas volantes de resíduos urbanos através de carbonatação natural.

A capacidade de sequestro de CO₂ através de carbonatação natural da mistura de cinzas (CV e CF de RU e CV de pó de cortiça) é de 187 g de CO₂ por Kg de mistura de cinzas.

O sequestro de CO₂ e a estabilização de metais através da mistura de cinzas (pó de cortiça e RU) apresentam potencial para serem implementadas a uma escala maior, no entanto, devem ser encontradas cinzas de ambas as origens produzidas com menores distâncias geográficas para evitar a emissão de gases com efeito de estufa no seu transporte.

5.6 Descoloração de águas com cinzas de cortiça: adsorção de dois corantes

5.6.1 Hipóteses testadas

Os ensaios de descoloração de águas foram realizados com o objetivo de testar o potencial das cinzas de pó de cortiça na adsorção de violeta de cristal e azul de metileno em soluções aquosas.

Os ensaios e as respetivas análises foram realizados na Escola de Ciências da Universidade do Minho (polo de Braga), sob orientação da Sr^a Professora Doutora Isabel Neves.

5.6.2 Identificação dos materiais

Para testar a adsorção dos corantes, foram avaliadas duas amostras de cinzas de pó de cortiça tal qual e dois concentrados de cinzas obtidos e caracterizados durante o programa de trabalhos (Tabela 26).

A amostra S1 foi identificada com elevado potencial para neutralizar águas residuais (tópico 4.1.5.4, Tabela 5) e a amostra S2 foi selecionada para testar a influência da lavagem das cinzas com água. As amostras ricas em biochar (S3 e S4), além de terem

sido identificadas com potencial para neutralizar águas residuais (tópico 4.1.5.4, Tabela 5), foram selecionadas para os ensaios de adsorção devido ao seu elevado conteúdo em partículas grandes e porosas, uma vez que estas características potenciam a adsorção de corantes [370].

Tabela 26 Amostras de cinzas de cortiça e compostos utilizados nos ensaios preliminares de adsorção.

Amostras	Corantes
S1 - M1 CD	Violeta de Cristal (VC)
S2 - M1 CD (após 3 lavagens)	
S3 - LV4 > 500 μ m	Azul de Metileno (AM)
S4 - LV4	

O violeta de cristal e o azul de metileno foram os corantes estudados porque são vulgarmente encontrados em efluentes industriais e existem vários estudos acerca da sua adsorção em vários materiais (ex.: [371, 372]).

5.6.3 Ensaios preliminares de adsorção de corantes em amostras de cinzas de pó de cortiça avaliados por observação macroscópica

Foram realizados 6 ensaios preliminares de adsorção com as mesmas condições nas seguintes misturas:

- (i) 25 mg de amostra (S1, S2, S3 e S4) em solução aquosa (250 ml) com violeta de cristal ([VC]= 30 ppm);
- (ii) 25 mg de amostra (S1 e S2) em solução aquosa (250 ml) com azul de metileno ([AC] = 30 ppm);

As misturas foram colocadas numa placa de agitação com velocidade de 200 rpm, durante 1 hora (Fig. 57A). Posteriormente, foram centrifugadas a 6000 rpm durante 20 minutos na centrífugadora *HERMLE Z 300* (Fig. 57C).

Após a centrifugação foi possível observar (observação macroscópica), uma coloração mais transparente nas soluções de violeta de cristal, em especial na amostra S1 (Ex.: Fig. 57B).

Assim, devido aos resultados promissores apresentados na descoloração da solução aquosa com violeta de cristal pela amostra S1, estudou-se a adsorção de VC em diferentes doses da amostra S1.

5.6.4 Descoloração de soluções aquosas com violeta de cristal através de cinzas de pó de cortiça (amostra S1)

5.6.4.1 Curva de calibração do Violeta de Cristal

Para a preparação do padrão de violeta de cristal com concentração de 30 ppm, adicionaram-se 7,5 mg de violeta de cristal a 250 ml de água ultrapura. Os restantes padrões (2, 5, 10, 15 e 25 ppm) foram obtidos após as respetivas diluições do padrão de 30 ppm (Fig. 57D).

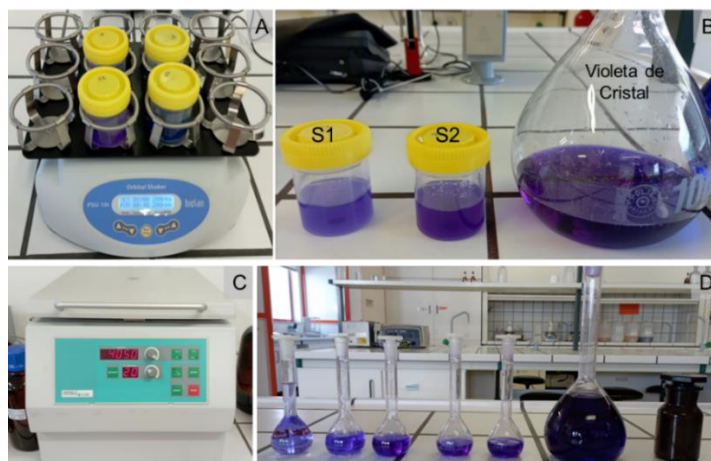


Figura 57 Soluções e equipamentos utilizados nos ensaios de adsorção preliminares: A) Placa de agitação com soluções em agitação; B) Soluções antes e após os ensaios de adsorção com violeta de cristal; C) Centrifugadora; D) Padrões de violeta de cristal usados para a curva de calibração.

Para determinar a concentração de violeta de cristal nas alíquotas após os ensaios de adsorção de VC, determinou-se previamente a reta de calibração (Fig. 58), no espectrofotómetro UV/VIS T70 da *pig instruments*, relacionando a absorbância (590 nm) dos padrões com a sua concentração.

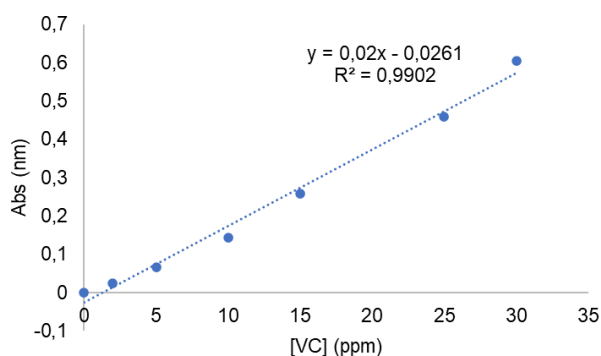


Figura 58 Curva de calibração dos padrões de violeta de cristal.

5.6.4.2 Ensaios de adsorção

No ensaio 1, 2 e 3 adicionaram-se, respetivamente, 25, 50 e 150 mg de amostra (S1) a três soluções aquosas (250 ml cada) com VC (30 ppm). As misturas foram colocadas

numa placa de agitação a 200 rpm, durante 90 (ensaio 1 e 2) e 240 minutos (ensaio 3). Foram retirados 2 ml da solução em agitação aos 5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos nos ensaios 1 e 2 e aos 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos no ensaio 3.

Todas as alíquotas foram centrifugadas a 6000 rpm durante 20 minutos antes da realização da leitura da absorbância (590 nm). As concentrações de violeta de cristal foram determinadas pela equação da reta de calibração através da leitura das absorbâncias dos sobrenadantes obtidos durante os ensaios.

A quantidade de VC adsorvida nas cinzas de cortiça foi calculada através da equação 14:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (14)$$

Onde q_t é a quantidade de adsorção de VC pelas cinzas (mg VC/g cinzas), C_0 é a concentração inicial de VC (ppm), C_t é a concentração de VC (ppm) ao longo do ensaio, V é o volume da solução (L) e m é a massa da amostra de cinzas (g).

A eficiência de adsorção (E) do VC nas cinzas foi determinada com recurso à equação 15:

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (15)$$

Os resultados dos cálculos efetuados através das equações 14 e 15 são apresentados na tabela 27.

5.6.5 Resultados

Nos ensaios com a duração de 90 minutos, a concentração de VC nas soluções aquosas atinge o valor mínimo aos 5 minutos (13,6 e 9,4 ppm para 25 e 50 mg de amostra, respetivamente) (Tabela 27, Fig. 59). Após este tempo, a concentração de VC aumenta em ambas as soluções aquosas, até que atinge valores similares aos 15 minutos (14,6 ppm). Dos 15 aos 30 minutos, a concentração de VC não sofre alterações elevadas, porém, depois deste tempo, há um aumento gradual na concentração do corante até atingir os valores máximos (18,2 e 22,1 ppm para 25 e 50 mg, respetivamente), no final do ensaio (90 minutos) (Tabela 27, Fig. 59).

No ensaio 3, a concentração de VC na solução aquosa atinge o valor mínimo aos 30 minutos (2,055 mg/L) (Tabela 27, Fig. 59). Dos 30 aos 90 minutos a concentração de VC aumenta ligeiramente, porém, depois dos 90 minutos, aumenta de forma mais abrupta até atingir o valor máximo aos 180 minutos. A partir dos 180 minutos, observa-se uma diminuição da concentração de VC até ao final do ensaio (240 minutos), o que

indica que o fenómeno de dessorção de VC na amostra cinzas de cortiça ocorreu entre os 90 e os 180 minutos de ensaio (Tabela 27, Fig. 59).

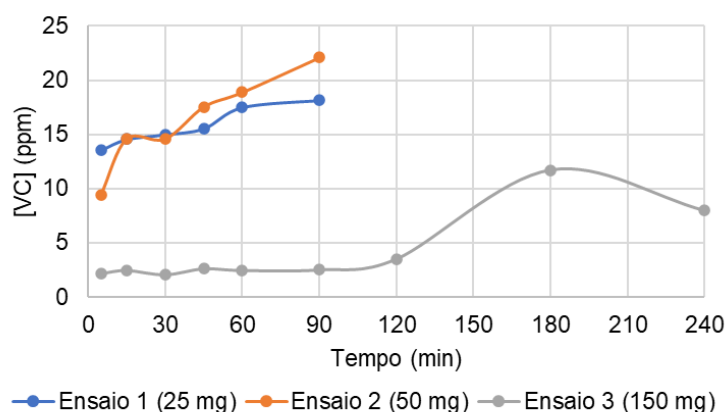


Figura 59 Concentração de violeta de cristal (ppm) nas alíquotas recolhidas durante o ensaio 1, 2 e 3.

Não foram encontrados estudos envolvendo adsorção de corantes em cinzas de cortiça. No entanto, Mall et al. (2006) [373] reportaram a adsorção de VC em cinzas de bagaço e observaram que a remoção do corante (10 ppm) aumentou com a dose de cinzas até um determinado limite (4 g/L). Resultados semelhantes foram observados por Gupta et al. (2005) [374] na adsorção do mesmo corante em cinzas de fundo de resíduos urbanos, isto é, a adsorção de corante ($1,0 \times 10^{-4}$ M) aumentou com a dose de cinzas até um determinado limite (10 g/L).

Tabela 27 Determinação da absorvância (nm), concentração de VC (ppm), quantidade de adsorção de VC pelas cinzas (mg VC/g cinzas) e eficiência da adsorção (%) nos ensaios 1, 2 e 3.

Tempo (min)	Ensaio 1 (25 mg S1)				Ensaio 2 (50 mg S1)				Ensaio 3 (150 mg S1)			
	ABS (nm)	[VC] (ppm)	q_t (mg/kg)	E (%)	ABS (nm)	[VC] (ppm)	q_t (mg/kg)	E (%)	ABS (nm)	[VC] (ppm)	q_t (mg/kg)	E (%)
5	0,245	13,555	164,445	54,815	0,162	9,405	102,973	68,649	0,017	2,155	46,408	92,816
15	0,265	14,556	154,445	51,482	0,266	14,606	76,972	51,315	0,023	2,455	45,908	91,816
30	0,274	15,006	149,945	49,982	0,266	14,606	76,972	51,315	0,015	2,055	46,575	93,150
45	0,285	15,556	144,444	48,148	0,325	17,556	62,222	41,481	0,026	2,605	45,658	91,316
60	0,324	17,506	124,944	41,648	0,352	18,906	55,472	36,981	0,023	2,455	45,908	91,816
90	0,337	18,156	118,443	39,481	0,416	22,106	39,471	26,314	0,024	2,505	45,825	91,650
120	-	-	-	-	-	-	-	-	0,044	3,505	44,158	88,316
180	-	-	-	-	-	-	-	-	0,208	11,705	30,491	60,982
240	-	-	-	-	-	-	-	-	0,133	7,955	36,741	73,482

A reação de adsorção do corante nas cinzas foi muito rápida (menos de 5 minutos), após este momento observou-se dessorção do corante nas cinzas e consequentemente um aumento da concentração de VC nas soluções aquosas. Outros estudos revelam que a adsorção de VC, em diversos materiais é muito rápida e esta situação foi atribuída ao número elevado de espaços livres do adsorvente no início da reação [373, 375].

A quantidade de adsorção (mg VC/g cinzas) aumentou com a diminuição da massa de amostra para a mesma concentração inicial de VC (30 ppm) (Fig. 60A). Assim, aos 5 minutos de ensaio, no ensaio 1 (S1 25 mg) observou-se um aumento de q_t de 37,4% e de 71,8% comparativamente ao ensaio 2 (S1 50 mg) e ao ensaio 3 (S1 150 mg) respetivamente (Fig. 60A).

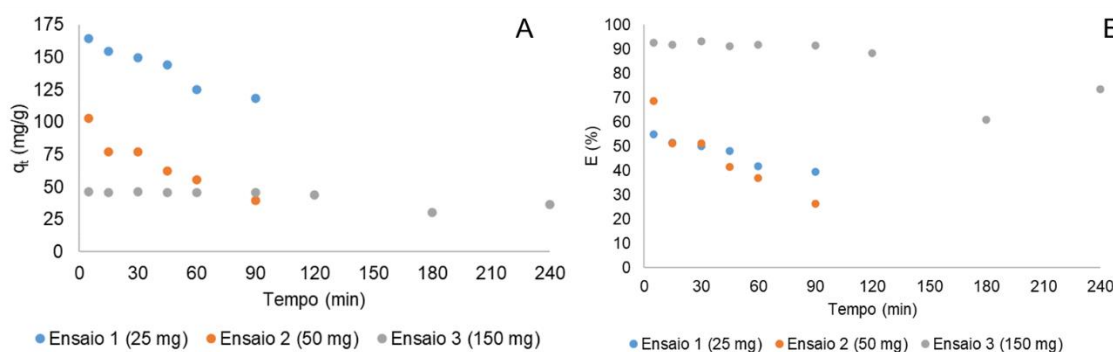


Figura 60 Resultados dos ensaios de adsorção: A) Quantidade de adsorção de VC nas cinzas (mg VC/g cinzas) nos ensaios de adsorção com 25, 50 e 150 mg de cinzas de cortiça (amostra S1); B) Eficiência da adsorção de VC (30 ppm) nas cinzas nos ensaios com 25, 50 e 150 mg de amostra (S1).

A eficiência de adsorção aumentou com o aumento da massa de amostra, assim, nos primeiros 5 minutos observou-se um aumento da eficiência no ensaio 3 de 41% relativamente ao ensaio 1 e de 26% relativamente ao ensaio 2 (Fig. 60B).

Os resultados demonstram uma adsorção forte e extremamente rápida do VC nas cinzas de cortiça (150 mg de amostra): depois de 5 minutos a eficiência da remoção foi de 92,82% aumentando ainda mais para 93,15% após 30 minutos de ensaio (Fig. 60B).

A eficiência da remoção de corante e a quantidade de adsorção aos 5 minutos de ensaio obteve valores muito próximos dos valores máximos (diferença de 0,36%), por essa razão um tempo de contacto de 5 minutos pode ser considerado como o equilíbrio da reação.

Estes resultados estão concordantes com os resultados reportados para a adsorção de azul de metileno (700 ppm) em carvão ativado produzido a partir de pó de cortiça (2 g/L), onde foi observado que o equilíbrio da reação foi atingido aos 5 minutos de ensaio [2]. Assim como, noutro estudo de adsorção de VC em cinzas de carvão (após ativação com NaOH) onde o equilíbrio da reação foi observado aos 10 minutos [375].

Apesar de os resultados serem bastante promissores, a utilização de uma maior quantidade de cinzas e de uma concentração mais elevada de VC podem resultar numa eficiência de adsorção muito próximas dos 100 % como observado noutro estudo de adsorção de VC em cinzas volantes de bagaço (ex.: [373]).

Além disso foi observado que o custo final de adsorventes à base de cinzas de bagaço foi muito reduzido (12 \$ por tonelada) em comparação com o custo dos adsorventes comerciais vulgarmente utilizados (1500 \$ por tonelada) [376]. Assim, as cinzas de cortiça apresentam potencial para ser uma alternativa de baixo custo aos adsorventes comerciais utilizados atualmente.

5.6.6 Conclusões

Os resultados permitem concluir que a remoção de Violeta de Cristal ocorre nos primeiros 5 minutos da reação para todos os ensaios, no entanto, ocorre o fenómeno de dessorção nos minutos seguintes à primeira extração da alíquota, este fenómeno vai ocorrendo até aos 120 minutos e posteriormente volta a ocorrer a adsorção.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que as cinzas de cortiça possuem boa capacidade de adsorção de violeta de cristal e podem ser usadas como uma alternativa de baixo custo para eliminar o violeta de cristal em efluentes industriais. No entanto, são necessários estudos mais prolongados e pormenorizados em escala laboratorial com efluentes industriais reais.

5.7 Lavagem de cinzas de cortiça com água desionizada para avaliar a incorporação de cinzas em tijolos de alvenaria

A amostra M1 CD, foi a escolhida para se realizarem lavagens e testar, de forma preliminar (apenas baseado na resistência dos provetes), a incorporação de cinzas lavadas na introdução de tijolos, devido às conclusões apresentadas anteriormente. Todas as lavagens foram realizadas de acordo com o descrito em 3.2.3.10 (lavagem simples das cinzas de cortiça) para remover os compostos solúveis em água e assim reduzir problemas técnicos e ambientais antes da sua utilização [161].

5.7.1 Determinação da velocidade de agitação de lavagem mais eficiente

As amostras foram lavadas com água ($S/L = 1/20$) durante 60 minutos para testar a eficiência das seguintes velocidades de agitação: 300, 600, 900, 1200 e 1500rpm.

É possível observar que a quantidade de elementos solúveis extraídos depende da velocidade de agitação e assim a quantidade de elementos solúveis aumentou entre as 300rpm (7,88%) e as 900rpm (9,31%) onde atingiu o valor máximo (Fig. 61). A quantidade de elementos solúveis nas amostras lavadas a 300, 600, 1200 e 1500rpm foi menor do que nas amostras lavadas a 900rpm, e por essa razão esta foi a velocidade de agitação utilizada para avaliar os restantes parâmetros (duração do ensaio e o rácio S/L).

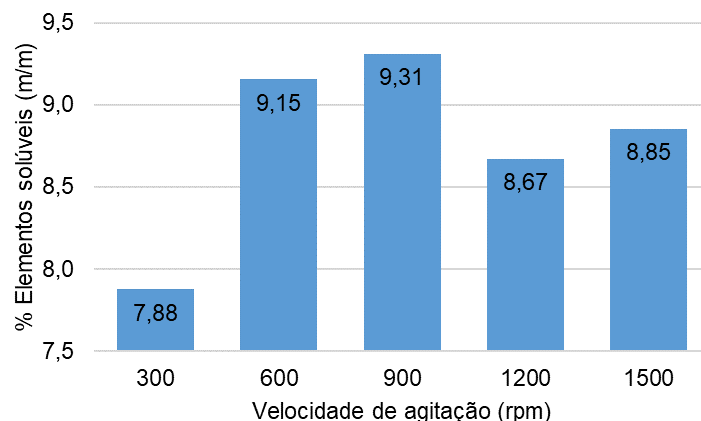


Figura 61 Elementos solúveis extraídos a diferentes velocidades de agitação (rpm), durante 60 minutos com rácio S/L = 1/20.

5.7.2 Determinação do tempo de lavagem mais eficiente

Os tempos de lavagem foram testados, numa primeira abordagem para o rácio sólido-líquido de 1/10 e verifica-se um aumento da quantidade de elementos solúveis com o aumento do tempo de lavagem (Fig. 62). No entanto, o aumento da quantidade de elementos solúveis na lavagem de 60 minutos comparativamente aos 120 minutos (0,02) é muito menor que nos casos anteriores, o que nos leva a concluir que o tempo de 60 minutos parece suficiente para uma lavagem efetiva das cinzas.

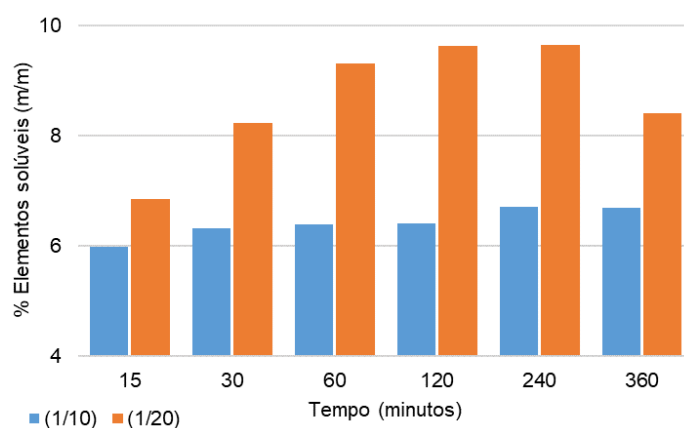


Figura 62 Elementos solúveis extraídos com diferentes tempos de ensaio, a 900 rpm com rácios S/L = 1/10 e 1/20.

No entanto, como o rácio com melhor desempenho foi o rácio 1/20, foi realizada a lavagem para esse rácio durante 15, 30, 60, 120, 240 e 360 minutos e observou-se um aumento da quantidade de elementos solúveis com o aumento do tempo de lavagem. Assim e à semelhança do observado para as lavagens com rácio de 1/10, antes de atingir o valor máximo (240 minutos para o rácio 1/10), o menor aumento da quantidade de elementos solúveis extraídos é no ensaio com a duração de 120 minutos comparativamente aos 60 minutos. Apesar de a quantidade de elementos solúveis extraídos na lavagem de 120 minutos ser superior (0,3%) à lavagem de 60 minutos, o

tempo de 60 minutos é a melhor opção, pois permitirá uma poupança energética com a diminuição de 1 hora de ensaio.

5.7.3 Determinação do rácio (sólido-líquido) de lavagem mais eficiente

Depois de estabelecidas as restantes condições ideais (velocidade e duração de agitação), foi testado o rácio sólido-líquido que permite extrair a maior quantidade de elementos solúveis para uma duração de 60 minutos com velocidade de agitação de 900 rpm (Fig. 63).

Entre os rácios testados (1/5, 1/10, 1/15, 1/16, 1/17, 1/18, 1/19, 1/20 e 1/25), observou-se que a quantidade de elementos solúveis extraído aumentou com o aumento do rácio sólido-líquido e o valor máximo foi registado para o rácio 1/25.

Os maiores aumentos na quantidade de elementos solúveis extraído foi observado entre os rácios 1/5 e 1/10, 1/16 e 1/17 e 1/19 e 1/20. Assim, apesar da maior quantidade de elementos solúveis extraídos ser observado para o rácio 1/25, a diferença entre o rácio 1/20 e 1/25 não é muito elevada (0,63%) e a escolha do rácio 1/20 para os ensaios de lavagem de cinzas poderá levar a uma poupança de água considerável e que é de vital importância na atualidade devido à crescente escassez de água a nível mundial [377].

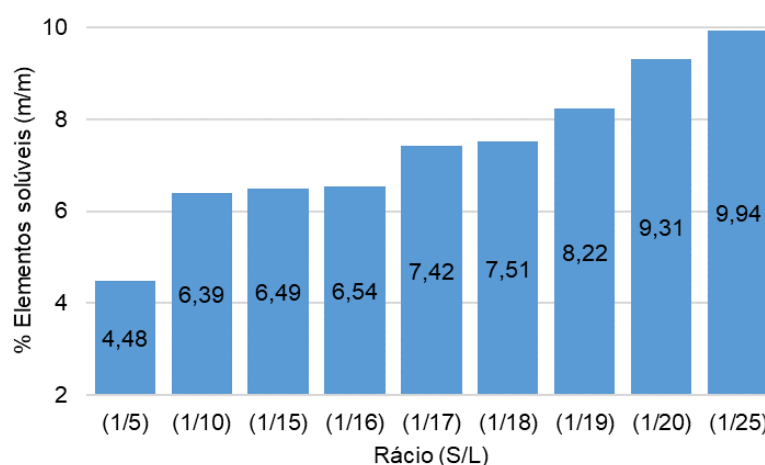


Figura 63 Resultados da lavagem de cinzas de pó de cortiça a 900 rpm durante 60 minutos com diferentes rácios sólido-líquido.

Além dos resultados quantitativos, é possível observar macroscopicamente que as amostras lavadas com rácios diferentes apresentam características visualmente diferentes devido à menor ou maior presença de elementos solúveis (Fig. 64). A amostra lavada com rácio 1/5 apresenta algumas bolhas redondas e placas de maiores dimensões do que a amostra lavada com o rácio 1/10.

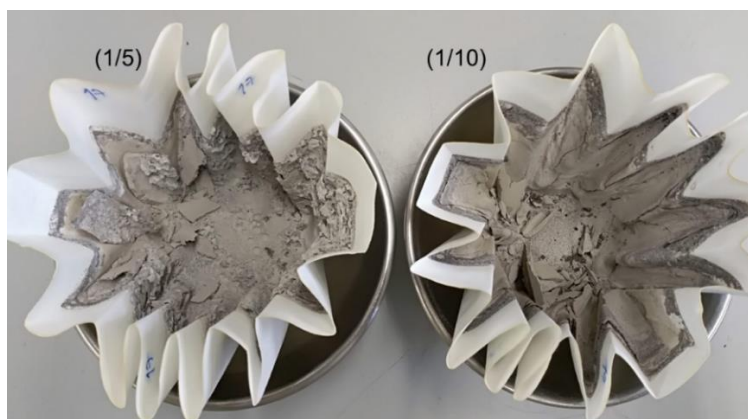


Figura 64 Características visuais das amostras de cinzas de pó de cortiça após lavagem simples com rácios 1/5 e 1/10.

Assim, a lavagem sequencial foi realizada durante 60 minutos a 900 rpm com um rácio sólido-líquido de 1/20.

5.7.4 Lavagem sequencial

A quantidade total de elementos solúveis extraídos, através das 3 lavagens, é 15,74% (Fig. 65), no entanto, diminuiu com o número de lavagens e é possível observar que a primeira lavagem (4,64g) extraí mais elementos solúveis que as lavagens 2 e 3 em conjunto (3,20g).

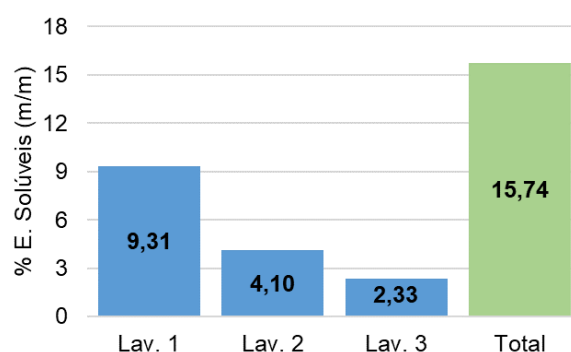


Figura 65 Resultados da extração de elementos solúveis através da lavagem sequencial, em % (m/m).

A condutividade elétrica apresenta uma variação muito reduzida durante as lavagens, no entanto, no final de cada lavagem o valor é ligeiramente superior ao início. De lavagem para lavagem a condutividade elétrica diminuiu, esta diminuição está possivelmente relacionada com a diminuição da quantidade de sais na amostra, corroborando as observações anteriores.

Assim, no final da primeira lavagem a condutividade elétrica apresentou um valor de 14,54 mS/cm e no final da terceira lavagem um valor de 2,14 mS/cm, esta diminuição da condutividade elétrica indica que a quantidade de elementos solúveis nas cinzas após as 3 lavagens é muito reduzida (Tabela 28).

Tabela 28 Resultados de diferença de massa, condutividade elétrica e quantidade de elementos solúveis das amostras de cinzas (M1 CD) antes e depois da lavagem sequencial, unidades indicadas na tabela.

Ensaio	Amostra inicial (g)	Amostra final (g)	C.E. inicial (mS/cm)	C.E. final (mS/cm)	Solúveis (g)	Solúveis (%) ^a
Lavagem 1	49,79	45,15	14,30	14,54	4,64	9,31
Lavagem 2	45,15	43,11	7,94	8,40	2,04	4,10
Lavagem 3	43,11	41,95	1,90	2,14	1,16	2,33

^a a percentagem é calculada sobre a massa da amostra submetida à 1ª lavagem

Estas observações permitem concluir que através da determinação da condutividade elétrica é possível aferir a eficiência das lavagens e como tal a sua determinação pode ser usada como forma de controlo da remoção de elementos solúveis nas cinzas.

5.7.5 Resultados FRXP das antes e após lavagem

As amostras não lavadas, a fração de elementos solúveis e a fração insolúvel (amostras lavadas uma e três vezes), com os parâmetros descritos (60 minutos, 1/20 e 900rpm), foram avaliadas através de FRXP para avaliar as diferenças na composição das cinzas antes e após a lavagem.

Os resultados FRXP das amostras M1 CD antes da lavagem (amostra 1), M1 CD após uma lavagem (amostra 2), M1 CD após 3 lavagens (amostra 3) e o M1 CD sal (amostra 4) foram normalizados de forma a puderem ser comparados.

A concentração de Ca aumenta após a 1ª lavagem, e diminui após a 3ª lavagem, sendo inferior no fim das lavagens comparativamente à amostra inicial (Fig. 66).

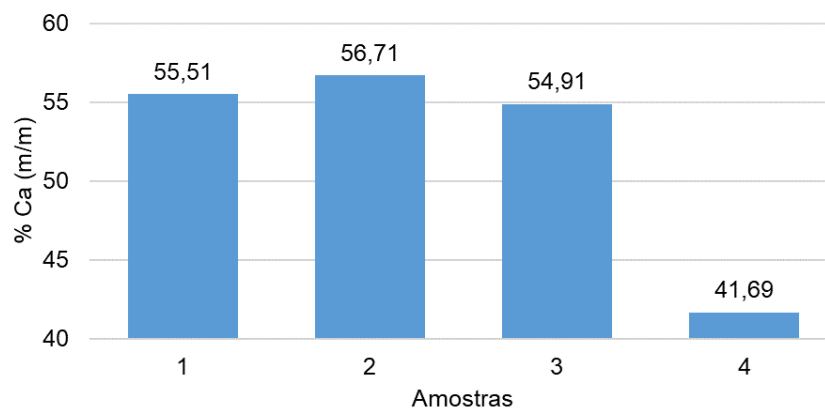


Figura 66 Percentagem de Ca (m/m) nas amostras de cinzas de cortiça antes e depois da lavagem simples.

Observou-se a diminuição dos elementos K e S apenas durante a primeira lavagem com o Ti a apresentar uma distribuição contrária, isto é, aumenta apenas após a 1ª lavagem.

No caso dos elementos Si, Fe, Al, Mn e P, é possível observar que estes elementos aumentam a sua concentração ao longo das 3 lavagens, no caso do Cl observou-se um comportamento contrário, isto é, diminuiu sequencialmente com as lavagens.

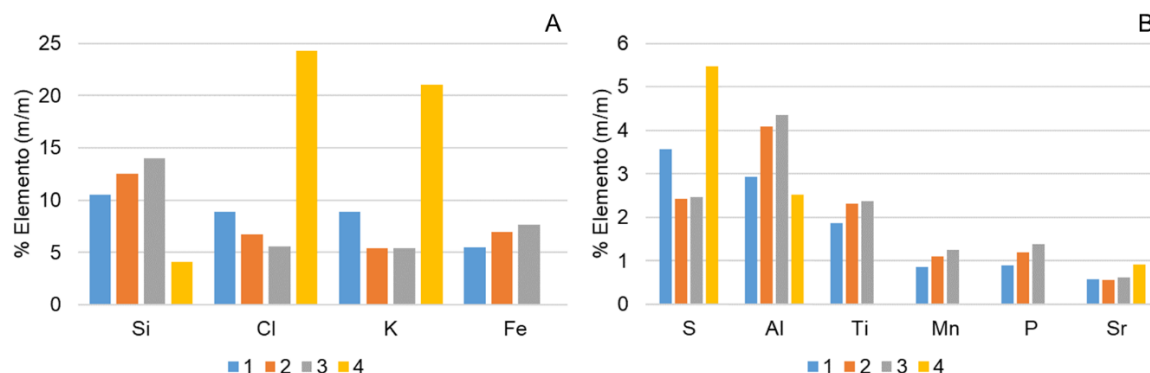


Figura 67 Resultados FRXP das amostras antes e após as lavagens em % (m/m) para os elementos: A) Si, Cl, K e Fe; B) S, Al, Ti, Mn, P e Sr.

Assim a 1ª lavagem mostra-se eficiente na remoção de K e S, no entanto para a remoção de Cl é necessário efetuar mais do que uma lavagem.

A análise da fração de elementos solúveis permite concluir que os elementos Fe, Ti, Mn e P não são lixiviados e permanecem na amostra após as 3 lavagens, além disso é possível observar que a concentração de Cl, K, S e Sr é mais do dobro na fração de elementos solúveis comparativamente à amostra lavada.

5.7.6 Avaliação da resistência pontual de tijolos de alvenaria produzidos com argila e cinzas de pó de cortiça lavadas (cooperação interna)

As cinzas lavadas foram avaliadas em termos de resistência na construção de tijolos de alvenaria no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território (DGAOT), através da cooperação na U.C. Estágio da licenciatura em Ciências e Tecnologia do Ambiente (CTA) da estudante Ana Pires intitulada “*Incorporação de cinzas de pó de cortiça lavadas em argila no fabrico de tijolos*” sob orientação de Renato Guimarães.

Os provetes para a preparação de tijolos foram desenhados e produzidos no DGAOT. Após a produção dos provetes foram realizados tijolos controlo com argila proveniente de uma empresa de Barcelos e tijolos com mistura de cinzas e argila.

Após cozedura a 900 °C, os tijolos controlo e os tijolos com incorporação de 10 e 20% de cinzas de pó de cortiça lavadas, foram submetidos ao teste de carga pontual que consiste na determinação do índice de resistência através do ensaio de carga pontual (“*Point Load Test*”) também conhecido por ensaio *Franklin*.

Os resultados do teste de carga pontual, mostram que os tijolos com incorporação de 10% de cinzas apresentam valores de resistência superiores aos tijolos controlo e os tijolos com incorporação de 20% de cinzas apresentam valores similares aos tijolos controlo.

Assim, apesar de estudos anteriores afirmarem que as cinzas de cortiça não cumprem com as recomendações legislativas, é possível concluir que após pré-tratamento (lavagem simples) a incorporação de 10 e 20% de cinzas não diminuiu a resistência, através do ensaio de carga pontual, nos tijolos efetuados.

A incorporação de cinzas de pó de cortiça lavadas na produção de tijolos de alvenaria pode ser uma abordagem futura, no entanto, é necessário estudar a(s):

- (i) Eficiência da lavagem das cinzas a nível industrial;
- (ii) Elaboração de tijolos de alvenaria com incorporação de cinzas de acordo com as respetivas orientações normativas;
- (iii) Avaliação das características dos tijolos produzidos com cinzas de acordo com as respetivas orientações normativas.

Além disso, de forma a não ser criado um novo resíduo durante a valorização das cinzas de cortiça é necessário avaliar a utilidade da água de lavagem das cinzas, como por exemplo na fertilização de culturas agrícolas, uma vez que os componentes solúveis observados (K, Ca, entre outros) apresentam características teoricamente interessantes na fertilização de solos.

6 Conclusão

O objetivo principal desta tese pretendeu caraterizar o resíduo (cinzas de pó de cortiça) resultante da combustão de pó de cortiça para avaliar a sua aplicação como subproduto em diversas aplicações.

Para atingir estes objetivos, foi realizada uma campanha de amostragem em três unidades de combustão e as cinzas recolhidas foram caraterizadas com o objetivo de antever as soluções de valorização mais adequadas e de avaliar as diferenças nos diferentes locais de recolha. Na unidade de combustão de Mozelos (combustão em grelha), foram realizadas 6 campanhas de amostragem, em diferentes períodos, para avaliar a variação das suas características em função do tempo.

As amostras recolhidas na primeira campanha de amostragem foram caraterizadas com o objetivo de identificar as amostras mais promissoras para fertilizar plantas, sequestrar CO₂, estabilizar metais em cinzas de resíduos urbanos, descolorar águas com violeta de cristal e incorporar em tijolos de alvenaria assim como as amostras mais promissoras para concentrar esferas de titânio, biochar e compostos magnéticos.

As cinzas de pó de cortiça apresentam uma quantidade muito reduzida (<12 %) de partículas que permanecem no ar durante longos períodos (<10 µm), contudo, as cinzas volantes apresentam um volume considerável (>50%) de partículas que podem ser transportadas por suspensão (<100 µm) e que representam um risco no seu manuseamento.

As cinzas de cortiça são muito alcalinas (pH >12), apresentam um elevado teor de cinzas (>60 %) e teor mais reduzido de humidade (<2,25 %), matéria volátil (<26 %) e carbono fixo (<15 %), características comumente observadas noutras cinzas de biomassas lenhosas. Assim como o seu conteúdo em elementos maiores (por ordem decrescente, Ca, K, Al, Mg, Fe e S) menores (P, Na, Ti, Mn e Sr) e traço.

O conteúdo em óxidos principais é dominado pelo SiO₂ (32-66 %) e pelo CaO (18-46 %) e os restantes óxidos apresentam valores inferiores a 10 %. Com base nos óxidos principais realizou-se a classificação em grupos inorgânicos, que permitiu antever as soluções de valorização mais adequadas para cada uma das cinzas, e classificou as cinzas como siálicas (cinzas de fundo da unidade de leito fluidizado) e cálcicas (restantes cinzas estudadas).

A composição mineralógica é dominada pela fase amorfa ($\approx 50\%$), calcite (11-23 %) e quartzo (10-27 %) com teores mais reduzidos de portlandite ($<10\%$), óxido de cálcio ($<7\%$), e com teores residuais ($<5\%$) de: perovskite, anidrite, silvite, hematite, magnesite, wollastonite, dolomite, rútilo e cristobalite.

Os eluatos apresentaram concentrações baixas ou indetetáveis dos metais analisados, com exceção do crómio, no entanto, é a concentração elevada de cloretos que determina em que aterro estas devem ser depositadas, as de Lavre em aterros para resíduos não perigosos e as de Mozelos em aterros para resíduos perigosos.

Porém, foi observado que a lavagem simples das cinzas de cortiça promoveu a remoção dos elementos solúveis (nomeadamente os cloretos) o que pode permitir a deposição em aterros para resíduos inertes.

Em todas as unidades de combustão, as cinzas volantes apresentaram valores superiores de pH, condutividade elétrica, carbono fixo, elementos solúveis e valores inferiores de partículas grosseiras e densas, comparativamente às cinzas de fundo.

Contudo, não se observou um padrão entre as cinzas de fundo e as cinzas volantes de diferentes sistemas de combustão, no que se refere às restantes características estudadas (ex.: óxidos principais, composição mineralógica, composição química elemental). Logo, as características do pó de cortiça e da tecnologia de combustão (grelha ou leito fluidizado) são determinantes nas características das cinzas de cortiça.

Em suma, as cinzas de cortiça apresentam características similares a outras cinzas de biomassa, principalmente cinzas de biomassas lenhosas, nomeadamente, o tamanho de partículas, o pH, as características geoquímicas (ex.: fases minerais, óxidos principais, concentração de elementos, carbono fixo), a quantidade de elementos solúveis, a lixiviação de elementos e a quantidade de fração magnética.

As cinzas (unidade de Mozelos) recolhidas em datas diferentes apresentam variação em todos os parâmetros analisados, o tamanho de partículas apresentou maior variação na fração granulométrica superior a $150\ \mu\text{m}$ ($>110\%$) nas cinzas dos ciclones e na fração granulométrica inferior a $25\ \mu\text{m}$ ($>100\%$) no precipitador eletrostático.

A variação da humidade ($>40\%$) foi superior aos restantes parâmetros que contribuíram para a variação do carbono fixo ($>60\%$), enquanto a fração leve ($>40\%$) apresentou as variações mais elevadas nos ensaios de separação gravimétrica.

Nas cinzas volantes de cortiça da unidade de Mozelos, a humidade apresenta correlações positivas com a quantidade da fração leve e de elementos solúveis e

negativas com a fração densa, assim através da determinação da humidade é possível antever a maior quantidade de elementos solúveis, partículas leves e menor quantidade de partículas densas nas cinzas da unidade de Mozelos.

Uma vez que as cinzas de pó de cortiça recolhidas em diferentes tecnologias de combustão, locais e data de amostragem, apresentam características diferentes, devem ser avaliadas todas as amostras antes de serem aplicadas as soluções de valorização.

A incorporação de doses baixas de cinzas em solos com culturas agrícolas, no tomate (1 %) e na alface (2 %), resultou nos maiores aumentos de biomassa destas plantas relativamente aos ensaios controlo, no entanto, observou-se a diminuição da biomassa do tomate e um menor aumento da biomassa da alface em doses mais altas, 2 e 4 % respetivamente.

Além disso, a incorporação de cinzas de cortiça (2 %) em solos com elevada concentração de Cu mitigou os efeitos adversos induzidos pelo Cu na cultura da alface o que resultou no aumento da biomassa da alface relativamente ao ensaio controlo e no decréscimo dos biomarcadores avaliados (stress oxidativo).

Assim, a adição de cinzas de cortiça não só aumentou a produtividade de culturas (tomate e alface) como mitigou os efeitos adversos da elevada concentração de Cu nos solos com cultura da alface.

O biochar concentra-se maioritariamente nas frações mais grosseiras, assim para a sua concentração foram selecionadas as frações superiores a 75 μm das duas amostras com maior conteúdo em biochar de cada sistema de combustão (grelha e leito fluidizado).

Através dos procedimentos testados (ex: separação granulométrica, seca ou húmida e flutuação) foi possível obter concentrados de biochar com carbono fixo de 25% (combustão em grelha) e 66% (combustão em leito fluidizado) partindo de valores de carbono fixo nas amostras iniciais de 3% e 15% respetivamente.

Os concentrados de biochar mais promissores (carbono fixo = 66%), não apresentaram potencial para a descoloração de águas, no entanto, apresentaram potencial para aumentar a biomassa da cultura do tomate (sozinho) e para mitigar as condições de stress por calor e/ou sal (em combinação com AMF).

As esferas de titânio apresentam dimensões maioritariamente inferiores a 25 μm , assim, foram aplicadas técnicas de desagregação de partículas (ultrassons e lavagem com policarboxilato) e de concentração das partículas inferiores a 25 μm (separação

granulométrica a húmido) na amostra de cinzas de cortiça com maior teor inicial de TiO_2 (2,1%).

O concentrado com mais TiO_2 (6,1 %) foi purificado através de lavagem sequencial com ácidos (HCl e HF) que permitiu obter um concentrado final com 70,1 % de TiO_2 , posteriormente testado em ensaios de fotocatalise.

As cinzas de pó de cortiça enriquecidas em esferas de titânio, apresentaram maior conversão de NPh do que o catalisador comercial de TiO_2 (P25) o que indica que as cinzas de cortiça podem ser uma alternativa de baixo custo ao catalisador comercial.

A quantidade de CO_2 sequestrada nos ensaios de carbonatação acelerada foi superior nas cinzas de cortiça (0,82 g) do que na mistura de cinzas de cortiça e resíduos urbanos (0,75 g). No entanto, nos ensaios de carbonatação natural da mistura de cinzas, devido à maior disponibilidade de CO_2 e à maior duração do ensaio, a quantidade de CO_2 sequestrado foi superior (2,30 g) o que correspondeu a 187 g de CO_2 por kg de mistura de cinzas.

A estabilização de metais nas cinzas de resíduos urbanos através de cinzas de cortiça apresentou resultados bastante animadores e verificou-se uma diminuição elevada tanto de Pb (77-97 %) como de Zn (78-94 %) em todas as amostras testadas.

O sequestro de CO_2 (cinzas de cortiça ou mistura com cinzas de RU) e a estabilização de metais (mistura de cinzas de pó de cortiça e RU) apresentam potencial para serem implementadas à escala industrial, no entanto, devem ser encontradas cinzas de ambas as origens produzidas com menores distâncias geográficas para evitar a emissão de gases com efeito de estufa no seu transporte.

Os ensaios preliminares de descoloração de águas com violeta de cristal mostram que as cinzas volantes de cortiça apresentam potencial para descolorar águas com baixas concentrações (30 ppm) de violeta de cristal nos primeiros 5 minutos de contacto com as soluções aquosas. As cinzas de cortiça apresentaram uma eficiência elevada (>90 %) na remoção de violeta de cristal em soluções aquosas e podem ser consideradas um adsorvente de baixo custo em comparação com os adsorventes comerciais.

Após lavagem com água, as cinzas volantes de cortiça introduzidas na formulação de provetes de tijolo com incorporação de 10 e 20% apresentam valores de resistência pontual superior e similares, respetivamente, em relação aos provetes controlo.

Com base neste estudo existem várias soluções de valorização que podem ser aplicadas às cinzas de cortiça para evitar a sua deposição em aterro. No entanto, antes

de podermos afirmar que estas soluções podem ser implementadas à escala industrial, são necessários estudos mais aprofundados para cada solução apresentada, nomeadamente análise de ciclo de vida dos processos e análise económica.

Assim, numa altura em que a produção deste resíduo tem vindo a aumentar em consequência do aumento da produção de energia (combustão do pó de cortiça) estas soluções podem ser vitais para o aumento da sustentabilidade e da economia circular do setor da cortiça.

7 Trabalho futuro

Após este estudo algumas propostas de trabalho futuro foram formuladas e elas incluem:

- Avaliar a recuperação de elementos traço nas frações magnéticas.
- Avaliar a capacidade do biochar na retenção de água em culturas agrícolas, principalmente em solos porosos.
- Ensaios prolongados de fertilização com cinzas de cortiça nos solos de montado e avaliação dos resultados.
- Testar a fertilização de culturas agrícolas por cinzas de cortiça após carbonatação natural e avaliar a eficiência do sequestro de CO₂ e da fertilização de plantas.
- Avaliar a capacidade das cinzas de cortiça em estabilizar metais em cinzas de resíduos urbanos nacionais.
- Avaliar a capacidade das cinzas em descolar efluentes têxteis industriais contendo violeta de cristal.
- Testar a introdução em materiais cimentícios de cinzas de cortiça após lavagem simples ou após carbonatação natural.
- Testar o potencial de fertirrigação das águas de lavagem das cinzas.
- Análise de ciclo de vida das soluções de valorização apresentadas.

Referências

1. Silva, S.P., Sabino, M.A., Fernandes, E.M., Correlo, V.M., Boesel, L.F., Reis, R.L.: Cork: Properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*. 50, 345–365 (2005). <https://doi.org/10.1179/174328005X41168>
2. Novais, R.M., Caetano, A.P.F., Seabra, M.P., Labrincha, J.A., Pullar, R.C.: Extremely fast and efficient methylene blue adsorption using eco-friendly cork and paper waste-based activated carbon adsorbents. *J Clean Prod*. 197, 1137–1147 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.278>
3. Wang, Q., Lai, Z., Mu, J., Chu, D., Zang, X.: Converting industrial waste cork to biochar as Cu (II) adsorbent via slow pyrolysis. *Waste Management*. 105, 102–109 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.041>
4. Jové, P., Olivella, M.À., Cano, L.: Study of the Variability in Chemical Composition of Bark Layers of *Quercus Suber* L. From Different Production Areas. *Bioresources*. 6, 1806–1815 (2011). <https://doi.org/10.15376/biores.6.2.1806-1815>
5. Pintor, A.M.A., Ferreira, C.I.A., Pereira, J.C., Correia, P., Silva, S.P., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R.: Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water Res*. 46, 3152–3166 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.048>
6. Mestre, A.S., Pires, R.A., Aroso, I., Fernandes, E.M., Pinto, M.L., Reis, R.L., Andrade, M.A., Pires, J., Silva, S.P., Carvalho, A.P.: Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. *Chemical Engineering Journal*. 253, 408–417 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.051>
7. Fernandes, E.M., Correlo, V.M., Chagas, J.A.M., Mano, J.F., Reis, R.L.: Cork based composites using polyolefin's as matrix: Morphology and mechanical performance. *Compos Sci Technol*. 70, 2310–2318 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.09.010>
8. Şen, A., Van Den Bulcke, J., Defoirdt, N., Van Acker, J., Pereira, H.: Thermal behaviour of cork and cork components. *Thermochim Acta*. 582, 94–100 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.03.007>
9. Barberis, A., Dettori, S., Filigheddu, M.R.: Management problems in Mediterranean cork oak forests: Post-fire recovery. *J Arid Environ*. 54, 565–569 (2003). <https://doi.org/10.1006/jare.2002.1079>
10. Pinto-Correia, T., Ribeiro, N., Sá-Sousa, P.: Introducing the montado, the cork and holm oak agroforestry system of Southern Portugal, (2011)

11. Catry, F.X., Branco, M., Sousa, E., Caetano, J., Naves, P., Nóbrega, F.: Presence and dynamics of ambrosia beetles and other xylophagous insects in a Mediterranean cork oak forest following fire. *For Ecol Manage.* 404, 45–54 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2017.08.029>
12. ICNF: 6.º INVENTÁRIO FLORESTAL NACIONAL. (2015)
13. APCOR: Estudo Caracterização Setorial. (2015)
14. APCOR: RELATÓRIO ANUAL DE CARACTERIZAÇÃO DA SITUAÇÃO ECONÓMICO-FINANCEIRA DAS EMPRESAS DO SETOR DA CORTIÇA. (2019)
15. Sudagar, A., Andrejkovičová, S., Patinha, C., Velosa, A., McAdam, A., da Silva, E.F., Rocha, F.: A novel study on the influence of cork waste residue on metakaolin-zeolite based geopolymers. *Appl Clay Sci.* 152, 196–210 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.013>
16. Rives, J., Fernández-Rodríguez, I., Rieradevall, J., Gabarrell, X.: Environmental analysis of the production of champagne cork stoppers. *J Clean Prod.* 25, 1–13 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.001>
17. Ramos, A., Berzosa, J., Clarens, F., Marin, M., Rouboa, A.: Environmental and socio-economic assessment of cork waste gasification: Life cycle and cost analysis. *J Clean Prod.* 249, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119316>
18. Atanes, E., Nieto-Márquez, A., Cambra, A., Ruiz-Pérez, M.C., Fernández-Martínez, F.: Adsorption of SO₂ onto waste cork powder-derived activated carbons. *Chemical Engineering Journal.* 211–212, 60–67 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.043>
19. Cardoso, B., Mestre, A.S., Carvalho, A.P., Pires, J.: Activated carbon derived from cork powder waste by KOH activation: Preparation, characterization, and VOCs adsorption. *Ind Eng Chem Res.* 47, 5841–5846 (2008). <https://doi.org/10.1021/ie800338s>
20. López-Mesas, M., Navarrete, E.R., Carrillo, F., Palet, C.: Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. *Chemical Engineering Journal.* 174, 9–17 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.026>
21. Olivella, M.À., Jové, P., Oliveras, A.: The use of cork waste as a biosorbent for persistent organic pollutants-Study of adsorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 46, 824–832 (2011). <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.579845>
22. Gil, L.: Cork Powder Waste : An overview. *Biomass Bioenergy.* 13, 59–61 (1997)

23. Matos, A.M., Nunes, S., Sousa-Coutinho, J.: Cork waste in cement based materials. *Mater Des.* 85, 230–239 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.082>
24. Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre, A.S., Fonseca, I.M., Carvalho, A.P., Ania, C.O.: Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chemical Engineering Journal.* 163, 249–255 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.058>
25. Telmo, C., Lousada, J.: Heating values of wood pellets from different species. *Biomass Bioenergy.* 35, 2634–2639 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.043>
26. Pereira, R.N., Sousa, A., Gonçalves, A.C.: Energy use of cork residues in the Portuguese cork industry. Presented at the (2017)
27. Demertzi, M., Dias, A.C., Matos, A., Arroja, L.M.: Evaluation of different end-of-life management alternatives for used natural cork stoppers through life cycle assessment. *Waste Management.* 46, 668–680 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.026>
28. Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia: DIRECTIVA 2009/28/CE. (2009)
29. Demirbas, A.: Progress and recent trends in biofuels. *Prog Energy Combust Sci.* 33, 1–18 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.06.001>
30. Demirbas, A.: Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Prog Energy Combust Sci.* 31, 171–192 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.02.002>
31. CEN: EN 14961-1: Solid biofuels - Fuel specifications and classes - Part 1: General requirements. CEN (2010)
32. Jenkins M., B., Bexter L., L., Miles R. Jr., T., Miles R., T.: Combustion Properties of Biomass. *Fuel Processing Technology.* 54, 17–46 (1998)
33. Vassilev, S. v., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G.: An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel.* 89, 913–933 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
34. Vassilev, S. v., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G.: An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel.* 105, 40–76 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>
35. Cruz, N.C., Rodrigues, S.M., Carvalho, L., Duarte, A.C., Pereira, E., Römken, P.F.A.M., Tarelho, L.A.C.: Ashes from fluidized bed combustion of residual forest biomass: recycling to soil as a viable management option. *Environmental Science and Pollution Research.* 24, 14770–14781 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9013-6>

36. Liang, F., Feng, L., Liu, N., He, Q., Ji, L., de Vrieze, J., Yan, S.: An improved carbon fixation management strategy into the crop–soil ecosystem by using biomass ash as the medium. *Environ Technol Innov.* 28, 102839 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102839>
37. Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R.: Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass Bioenergy*. 12, 211–224 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(96\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(96)00051-7)
38. Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Watkins, G.: Comparison of the characteristics of bottom ash and fly ash from a medium-size (32 MW) municipal district heating plant incinerating forest residues and peat in a fluidized-bed boiler. *Fuel Processing Technology*. 90, 871–878 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.013>
39. Tarelho, L.A.C., Teixeira, E.R., Silva, D.F.R., Modolo, R.C.E.: Treatment by leaching of bottom bed ash from biomass combustion in bubbling fluidized bed. *Ash* 2012. 10 (2012)
40. van Loo, S., Koppejan, J.: *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Earthscan, London, UK (2016)
41. Rajamma, R., Ball, R.J., Tarelho, L.A.C., Allen, G.C., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M.: Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *J Hazard Mater*. 172, 1049–1060 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.109>
42. Llorente, M.J.F., García, J.E.C.: Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. *Fuel*. 84, 1893–1900 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.04.010>
43. Ponte-e-Sousa, J.C.A. de C.C. da, Neto-Vaz, A.M.: Cork and metals: a review. *Wood Sci Technol*. 45, 183–202 (2011). <https://doi.org/10.1007/s00226-009-0288-8>
44. Pereira, H.: Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood Sci Technol*. 22, 211–218 (1988). <https://doi.org/10.1007/BF00386015>
45. ROY, M., ROYCHOWDHURY, R., MUKHERJEE, P.: Remediation of Fly Ash Dumpsites Through Bioenergy Crop Plantation and Generation: A Review. *Pedosphere*. 28, 561–580 (2018). [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60033-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60033-5)
46. Costa, V.A.F., Tarelho, L.A.C., Sobrinho, A.: Mass, energy and exergy analysis of a biomass boiler: A portuguese representative case of the pulp and paper industry. *Appl Therm Eng.* 152, 350–361 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.01.033>
47. Ramos, A., Monteiro, E., Silva, V., Rouboa, A.: Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review, (2018)

48. Hu, M., Guo, D., Ma, C., Hu, Z., Zhang, B., Xiao, B., Luo, S., Wang, J.: Hydrogen-rich gas production by the gasification of wet MSW (municipal solid waste) coupled with carbon dioxide capture. *Energy*. 90, 857–863 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.122>
49. Lombardi, L., Carnevale, E., Corti, A.: A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste. *Waste Management*. 37, 26–44 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.010>
50. Rezaiyan, J., Cheremisinoff, N.P.: *Gasification Technologies*. CRC Press (2005)
51. Zhang, L., Xu, C. (Charles), Champagne, P.: Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Convers Manag*. 51, 969–982 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.038>
52. Demirbas, A.: Combustion Systems for Biomass Fuel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 29, 303–312 (2007). <https://doi.org/10.1080/009083190948667>
53. Barbosa, R., Lapa, N., Dias, D., Mendes, B.: Concretes containing biomass ashes: Mechanical, chemical, and ecotoxic performances. *Constr Build Mater*. 48, 457–463 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.031>
54. Freire, M., Lopes, H., Tarelho, L.A.C.: Critical aspects of biomass ashes utilization in soils: Composition, leachability, PAH and PCDD/F. *Waste Management*. 46, 304–315 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.036>
55. Tarelho, L.A.C., Teixeira, E.R., Silva, D.F.R., Modolo, R.C.E., Labrincha, J.A., Rocha, F.: Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor. *Energy*. 90, 387–402 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.036>
56. Rafael, S., Tarelho, L., Monteiro, A., Sá, E., Miranda, A.I., Borrego, C., Lopes, M.: Impact of forest biomass residues to the energy supply chain on regional air quality. *Science of the Total Environment*. 505, 640–648 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.049>
57. Maschowski, C., Kruspan, P., Garra, P., Talib Arif, A., Trouvé, G., Gieré, R.: Physicochemical and mineralogical characterization of biomass ash from different power plants in the Upper Rhine Region. *Fuel*. 258, 116020 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116020>
58. Trivedi, N.S., Mandavgane, S.A., Mehetre, S., Kulkarni, B.D.: Characterization and valorization of biomass ashes. *Environmental Science and Pollution Research*. 23, 20243–20256 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7227-7>

59. Voshell, S., Mäkelä, M., Dahl, O.: A review of biomass ash properties towards treatment and recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 96, 479–486 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.025>
60. Nunes, L.J.R., Matias, J.C.O., Catalão, J.P.S.: Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 53, 235–242 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.053>
61. Belviso, C.: State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues, (2018)
62. Steiner, D., Lanzerstorfer, C.: Investigation of dust resistivity for a fractioned biomass fly ash sample during poor combustion conditions with regard to electrostatic precipitation. *Fuel*. 227, 59–66 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.086>
63. Ukrainczyk, N.: Reuse of Woody Biomass Ash Waste in Cementitious Materials. *Chem Biochem Eng Q*. 30, 137–148 (2016). <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2015.2231>
64. Tosti, L., van Zomeren, A., Pels, J.R., Dijkstra, J.J., Comans, R.N.J.: Assessment of biomass ash applications in soil and cement mortars. *Chemosphere*. 223, 425–437 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.045>
65. Insam, H., Knapp, B.A.: *Recycling of Biomass Ashes*. Springer, Berlin, Heidelberg (2011)
66. Lakusic, S.: Wood biomass ash as a raw material in concrete industry. *Journal of the Croatian Association of Civil Engineers*. 71, 505–514 (2019). <https://doi.org/10.14256/JCE.2546.2018>
67. Pavlíková, M., Zemanová, L., Pokorný, J., Záleská, M., Jankovský, O., Lojka, M., Sedmidubský, D., Pavlík, Z.: Valorization of wood chips ash as an eco-friendly mineral admixture in mortar mix design. *Waste Management*. 80, 89–100 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.004>
68. Vassilev, S. v., Baxter, D., Vassileva, C.G.: An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. *Fuel*. 112, 391–449 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.043>
69. Vassilev, S. v., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., Morgan, T.J.: An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*. 94, 1–33 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.030>
70. Umamaheswaran, K., Batra, V.S.: Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes. *Fuel*. 87, 628–638 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.045>
71. Koukoulzas, N., Ward, C.R., Papanikolaou, D., Li, Z., Ketikidis, C.: Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass-coal mixture derived from circulating

- fluidised bed combustion technology. *J Hazard Mater.* 169, 100–107 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.116>
72. Vassilev, S. v., Baxter, D., Vassileva, C.G.: An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel*. 117, 152–183 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.024>
73. Esteves, T.C., Rajamma, R., Soares, D., Silva, A.S., Ferreira, V.M., Labrincha, J.A.: Use of biomass fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars. *Constr Build Mater.* 26, 687–693 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.075>
74. Girón, R.P., Ruiz, B., Fuente, E., Gil, R.R., Suárez-Ruiz, I.: Properties of fly ash from forest biomass combustion. *Fuel*. 114, 71–77 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.042>
75. Ramos, T., Matos, A.M., Sousa-Coutinho, J.: Strength and durability of mortar using cork waste ash as cement replacement. *Materials Research*. 17, 893–907 (2014). <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000092>
76. Doudart de la Grée, G.C.H., Florea, M.V.A., Keulen, A., Brouwers, H.J.H.: Contaminated biomass fly ashes - Characterization and treatment optimization for reuse as building materials. *Waste Management*. 49, 96–109 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.023>
77. Guimarães, R., Guedes, A., Valentim, B.: Identification and Characterization of Ti-Spheres (Titanspheres) in Cork Powder Fly Ash. *Waste Biomass Valorization*. (2019). <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00609-w>
78. Girón, R.P., Suárez-Ruiz, I., Ruiz, B., Fuente, E., Gil, R.R.: Fly ash from the combustion of forest biomass (*Eucalyptus globulus* bark): Composition and physicochemical properties. *Energy and Fuels*. 26, 1540–1556 (2012). <https://doi.org/10.1021/ef201503u>
79. Lanzerstorfer, C.: Chemical composition and physical properties of filter fly ashes from eight grate-fired biomass combustion plants. *J Environ Sci (China)*. 30, 191–197 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.08.021>
80. Shi, R., Li, J., Jiang, J., Mehmood, K., Liu, Y., Xu, R., Qian, W.: Characteristics of biomass ashes from different materials and their ameliorative effects on acid soils. *J Environ Sci (China)*. 55, 294–302 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.07.015>
81. Barbosa, R., Dias, D., Lapa, N., Lopes, H., Mendes, B.: Chemical and ecotoxicological properties of size fractionated biomass ashes. *Fuel Processing Technology*. 109, 124–132 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.048>
82. Masto, R.E., Sarkar, E., George, J., Jyoti, K., Dutta, P., Ram, L.C.: PAHs and potentially toxic elements in the fly ash and bed ash of biomass fired power plants. *Fuel Processing Technology*. 132, 139–152 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.036>

83. Herck, P. van, Vandecasteele, C.: Evaluation of the use of a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste.
84. Ram, L.C., Masto, R.E.: Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth Sci Rev.* 128, 52–74 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.10.003>
85. Guimarães, R., Guedes, A., Valentim, B.: CHARACTERIZATION, CONCENTRATION OF BIOCHAR AND TITANSPHERES AND HEAVY METALS ASSESSMENT OF QUERCUS SUBER CORK POWDER FLY ASH FRACTIONS. *The Journal of Solid Waste Technology and Management.* 47, 605–618 (2021)
86. Bakisgan, C., Dumanli, A.G., Yürüm, Y.: Trace elements in Turkish biomass fuels: Ashes of wheat straw, olive bagasse and hazelnut shell. *Fuel.* 88, 1842–1851 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.04.027>
87. Vassilev, S. v., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G.: An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel.* 105, 19–39 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.001>
88. Romero, E., Quirantes, M., Nogales, R.: Characterization of biomass ashes produced at different temperatures from olive-oil-industry and greenhouse vegetable wastes. *Fuel.* 208, 1–9 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.133>
89. Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Watkins, G.: Heavy metal concentrations in bottom ash and fly ash fractions from a large-sized (246 MW) fluidized bed boiler with respect to their Finnish forest fertilizer limit values. *Fuel Processing Technology.* 91, 1634–1639 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.06.012>
90. Maeda, N., Katakura, T., Fukasawa, T., Huang, A.N., Kawano, T., Fukui, K.: Morphology of woody biomass combustion ash and enrichment of potassium components by particle size classification. *Fuel Processing Technology.* 156, 1–8 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.09.026>
91. Budhathoki, R., Väisänen, A.: Particle size based recovery of phosphorus from combined peat and wood fly ash for forest fertilization. *Fuel Processing Technology.* 146, 85–89 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.016>
92. Lanzerstorfer, C.: Cyclone fly ash from a grate-fired biomass combustion plant: Dependence of the concentration of various components on the particle size. *Fuel Processing Technology.* 131, 382–388 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.010>

93. Ribeiro, J.P., Tarelho, L., Gomes, A.P.: Incorporation of biomass fly ash and biological sludge in the soil: effects along the soil profile and in the leachate water. *J Soils Sediments*. 18, 2023–2031 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11368-018-1949-8>
94. Ocheцова, P., Tlustos, P., Szakova, J.: Wheat and soil response to wood fly ash application in contaminated soils. *Agron J*. 106, 995–1002 (2014). <https://doi.org/10.2134/agronj13.0363>
95. Arshad, M.A., Soon, Y.K., Azooz, R.H., Lupwayi, N.Z., Chang, S.X.: Soil and Crop Response to Wood Ash and Lime Application in Acidic Soils. *Agron J*. 104, 715–721 (2012). <https://doi.org/10.2134/agronj2011.0355>
96. Maresca, A., Hyks, J., Astrup, T.F.: Recirculation of biomass ashes onto forest soils: ash composition, mineralogy and leaching properties. *Waste Management*. 70, 127–138 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.008>
97. Alvarenga, P., Rodrigues, D., Mourinha, C., Palma, P., de Varennes, A., Cruz, N., Tarelho, L.A.C., Rodrigues, S.: Use of wastes from the pulp and paper industry for the remediation of soils degraded by mining activities: Chemical, biochemical and ecotoxicological effects. *Science of the Total Environment*. 686, 1152–1163 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.038>
98. da Costa, T.P., Quinteiro, P., Tarelho, L.A.C., Arroja, L., Dias, A.C.: Life cycle assessment of woody biomass ash for soil amelioration. *Waste Management*. 101, 126–140 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.006>
99. Saarsalmi, A., Smolander, A., Kukkola, M., Moilanen, M., Saramäki, J.: 30-Year effects of wood ash and nitrogen fertilization on soil chemical properties, soil microbial processes and stand growth in a Scots pine stand. *For Ecol Manage*. 278, 63–70 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2012.05.006>
100. Gómez-Rey, M.X., Madeira, M., Coutinho, J.: Wood ash effects on nutrient dynamics and soil properties under Mediterranean climate. *Ann For Sci*. 69, 569–579 (2012). <https://doi.org/10.1007/s13595-011-0175-y>
101. Mortensen, L.H., Rønn, R., Vestergård, M.: Bioaccumulation of cadmium in soil organisms – With focus on wood ash application, (2018)
102. Demeyer, A., Voundi Nkana, J.C., Verloo, M.G.: Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview.
103. Mercl, F., García-Sánchez, M., Kulhánek, M., Košnář, Z., Száková, J., Tlustoš, P.: Improved phosphorus fertilisation efficiency of wood ash by fungal strains *Penicillium* sp. PK112 and *Trichoderma harzianum* OMG08 on acidic soil. *Applied Soil Ecology*. 147, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2019.09.010>

104. Silva, F.C., Cruz, N.C., Tarelho, L.A.C., Rodrigues, S.M.: Use of biomass ash-based materials as soil fertilisers: Critical review of the existing regulatory framework, (2019)
105. Ondrasek, G., Zovko, M., Kranjčec, F., Savić, R., Romić, D., Rengel, Z.: Wood biomass fly ash ameliorates acidic, low-nutrient hydromorphic soil & reduces metal accumulation in maize. *J Clean Prod.* 283, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124650>
106. Perkiömäki, J., Fritze, H.: Cadmium in upland forests after vitality fertilization with wood ash - A summary of soil microbiological studies into the potential risk of cadmium release. *Biol Fertil Soils.* 41, 75–84 (2005). <https://doi.org/10.1007/s00374-004-0816-5>
107. Lindvall, E., Gustavsson, A.M., Samuelsson, R., Magnusson, T., Palmberg, C.: Ash as a phosphorus fertilizer to reed canary grass: Effects of nutrient and heavy metal composition on plant and soil. *GCB Bioenergy.* 7, 553–564 (2015). <https://doi.org/10.1111/gcbb.12161>
108. Stanek-Tarkowska, J., Czyż, E.A., Pastuszcak, M., Skrobacz, K.: The Impact of Using Different Doses of Biomass Ash on Some Physical Properties of Podzolic Soil under the Cultivation of Winter Oilseed Rape. *Int J Environ Res Public Health.* 19, 6693 (2022). <https://doi.org/10.3390/ijerph19116693>
109. Adotey, N., Harrell, D.L., Weatherford, W.P.: Characterization and Liming Effect of Wood Ash Generated from a Biomass-Fueled Commercial Power Plant. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 49, 38–49 (2018). <https://doi.org/10.1080/00103624.2017.1421643>
110. Tosti, L., van Zomeren, A., Pels, J.R., Comans, R.N.J.: Technical and environmental performance of lower carbon footprint cement mortars containing biomass fly ash as a secondary cementitious material. *Resour Conserv Recycl.* 134, 25–33 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.03.004>
111. Sata, V., Tangpagasit, J., Jaturapitakkul, C., Chindaprasit, P.: Effect of W/B ratios on pozzolanic reaction of biomass ashes in Portland cement matrix. *Cem Concr Compos.* 34, 94–100 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.09.003>
112. Teixeira, E.R., Mateus, R., Camõesa, A.F., Bragança, L., Branco, F.G.: Comparative environmental life-cycle analysis of concretes using biomass and coal fly ashes as partial cement replacement material. *J Clean Prod.* 112, 2221–2230 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.124>
113. Carević, I., Serdar, M., Štirmer, N., Ukrainczyk, N.: Preliminary screening of wood biomass ashes for partial resources replacements in cementitious materials. *J Clean Prod.* 229, 1045–1064 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.321>
114. Alonso, M.M., Gascó, C., Morales, M.M., Suárez-Navarro, J.A., Zamorano, M., Puertas, F.: Olive biomass ash as an alternative activator in geopolymer formation: A study of

- strength, durability, radiology and leaching behaviour. *Cem Concr Compos.* 104, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103384>
115. Teixeira, E.R., Mateus, R., Camões, A., Branco, F.G.: Quality and durability properties and life-cycle assessment of high volume biomass fly ash mortar. *Constr Build Mater.* 197, 195–207 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.173>
 116. Rissanen, J., Giosué, C., Ohenoja, K., Kinnunen, P., Marcellini, M., Letizia Ruello, M., Tittarelli, F., Illikainen, M.: The effect of peat and wood fly ash on the porosity of mortar. *Constr Build Mater.* 223, 421–430 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.228>
 117. Carević, I., Baričević, A., Štirmer, N., Šantek Bajto, J.: Correlation between physical and chemical properties of wood biomass ash and cement composites performances. *Constr Build Mater.* 256, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119450>
 118. Saeli, M., Senff, L., Tobaldi, D.M., Seabra, M.P., Labrincha, J.A.: Novel biomass fly ash-based geopolymeric mortars using lime slaker grits as aggregate for applications in construction: Influence of granulometry and binder/aggregate ratio. *Constr Build Mater.* 227, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.024>
 119. Chaunsali, P., Uvegi, H., Osmundsen, R., Laracy, M., Poinot, T., Ochsendorf, J., Olivetti, E.: Mineralogical and microstructural characterization of biomass ash binder. *Cem Concr Compos.* 89, 41–51 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.02.011>
 120. Novais, R.M., Carvalheiras, J., Senff, L., Labrincha, J.A.: Upcycling unexplored dregs and biomass fly ash from the paper and pulp industry in the production of eco-friendly geopolymer mortars: A preliminary assessment. *Constr Build Mater.* 184, 464–472 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.017>
 121. Bonet-Martínez, E., Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Sánchez-Soto, P.J., Carrasco-Hurtado, B., Castro-Galiano, E.: Manufacture of sustainable clay ceramic composite with composition $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O}$ materials valuing biomass ash from olive pomace. *Mater Lett.* 229, 21–25 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.105>
 122. Nagrockienė, D., Daugėla, A.: Investigation into the properties of concrete modified with biomass combustion fly ash. *Constr Build Mater.* 174, 369–375 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.125>
 123. Omran, A., Soliman, N., Xie, A., Davidenko, T., Tagnit-Hamou, A.: Field trials with concrete incorporating biomass-fly ash. *Constr Build Mater.* 186, 660–669 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.084>

124. Novais, R.M., Buruberri, L.H., Ascensão, G., Seabra, M.P., Labrincha, J.A.: Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity. *J Clean Prod.* 119, 99–107 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.083>
125. Velay-Lizancos, M., Azenha, M., Martínez-Lage, I., Vázquez-Burgo, P.: Addition of biomass ash in concrete: Effects on E-Modulus, electrical conductivity at early ages and their correlation. *Constr Build Mater.* 157, 1126–1132 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.179>
126. Silva, G.J.B., Santana, V.P., Wójcik, M.: Investigation on mechanical and microstructural properties of alkali-activated materials made of wood biomass ash and glass powder. *Powder Technol.* 377, 900–912 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.09.048>
127. Vassilev, S. v., Vassileva, C.G.: Extra CO₂ capture and storage by carbonation of biomass ashes. *Energy Convers Manag.* 204, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112331>
128. Ji, L., Zheng, X., Zhang, L., Feng, L., Li, K., Yu, H., Yan, S.: Feasibility and mechanism of an amine-looping process for efficient CO₂ mineralization using alkaline ashes. *Chemical Engineering Journal.* 430, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133118>
129. Wang, W., Zheng, Y., Liu, X., Wang, P.: Characterization of typical biomass ashes and study on their potential of CO₂ fixation. *Energy and Fuels.* 26, 6047–6052 (2012). <https://doi.org/10.1021/ef300781e>
130. Wang, K., Zhao, P., Guo, X., Han, D., Chao, Y.: High temperature capture of CO₂ on Li₄SiO₄-based sorbents from biomass ashes. *Environ Prog Sustain Energy.* 34, 526–532 (2015). <https://doi.org/10.1002/ep.11986>
131. López, R., Díaz, M.J., González-Pérez, J.A.: Extra CO₂ sequestration following reutilization of biomass ash. *Science of the Total Environment.* 625, 1013–1020 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.263>
132. Sakiewicz, P., Lutyński, M., Sobieraj, J., Piotrowski, K., Miccio, F., Kalisz, S.: Adsorption of CO₂ on In Situ Functionalized Straw Burning Ashes. An Innovative, Circular Economy-Based Concept for Limitation of Industrial-Scale Greenhouse Gas Emission. *Energies (Basel).* 15, (2022). <https://doi.org/10.3390/en15041352>
133. Guo, Y., Tan, C., Sun, J., Li, W., Zhang, J., Zhao, C.: Biomass ash stabilized MgO adsorbents for CO₂ capture application. *Fuel.* 259, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116298>
134. Wang, P., Guo, Y., Zhao, C., Yan, J., Lu, P.: Biomass derived wood ash with amine modification for post-combustion CO₂ capture. *Appl Energy.* 201, 34–44 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.096>

135. Visa, M., Isac, L., Duta, A.: New fly ash TiO₂ composite for the sustainable treatment of wastewater with complex pollutants load. *Appl Surf Sci.* 339, 62–68 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.159>
136. Visa, M.: Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technol.* 294, 338–347 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.019>
137. Chen, X., Si, C., Fatehi, P.: Enhancement in biological treatment of pulping wastewater by fly ash. *Chemosphere.* 210, 1–9 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.160>
138. Sharma, M., Khan, A.A., Puri, S.K., Tuli, D.K.: Wood ash as a potential heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Biomass Bioenergy.* 41, 94–106 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.02.017>
139. Ernst & Young: RELATÓRIO ANUAL CONSOLIDADO 2021 CORTICEIRA AMORIM, S.G.P.S., S.A. (2021)
140. EC, (European Commission): Commission Decision (2000/532/EC) of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and Council Decision 94/904/EC establishing a list of hazardous waste pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on hazardous waste. *Official Journal of the European Communities L 226/3* (2000)
141. Conselho da União Europeia: Directiva 1999/31/CE do Conselho, de 26 de Abril de 1999, relativa à deposição de resíduos em aterros. (1999)
142. European Council: DIRECTIVE 2008/28/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 11 March 2008. (2008)
143. PARLAMENTO EUROPEU E O CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA: REGULAMENTO (UE) 2019/1009 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO. *Jornal Oficial da União Europeia* (2019)
144. Presidência do Conselho de Ministros: Decreto-Lei n. 30/2022, de 11 de abril. (2022)
145. Obernberger, I., Supancic, K.: Possibilities of ash utilisation from biomass combustion plants. To be published in: *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition.* (2009)
146. EC, (European Commission): Guidance Document on the Interpretation of Key Provisions of Directive 2008/98/EC on Waste. European Commission, Brussels (2012)

147. McKay, H., Wilder, M., Curnow, P., Fitz-Gerald, L.: Policy profile: The application of waste legislation to bio-energy. *European Environment*. 16, 368–375 (2006). <https://doi.org/10.1002/eet.435>
148. Reichel, P.: Tunnel spoil: Tipping or the end of the definition as waste. *Geomechanics and Tunneling*. 7, 419–427 (2014). <https://doi.org/10.1002/geot.201400045>
149. Pesonen, J., Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Illikainen, M.: Co-granulation of bio-ash with sewage sludge and lime for fertilizer use. *J Environ Chem Eng*. 4, 4817–4821 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.035>
150. Hansen, M., Kepfer-Rojas, S., Bjerager, P.E.R., Holm, P.E., Skov, S., Ingerslev, M.: Effects of ash application on nutrient and heavy metal fluxes in the soil and soil solution in a Norway spruce plantation in Denmark. *For Ecol Manage*. 424, 494–504 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2018.05.005>
151. Kuba, T., Tschöll, A., Partl, C., Meyer, K., Insam, H.: Wood ash admixture to organic wastes improves compost and its performance. *Agric Ecosyst Environ*. 127, 43–49 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.agee.2008.02.012>
152. Koivula, N., Räikkönen, T., Urpilainen, S., Ranta, J., Hänninen, K.: Ash in composting of source-separated catering waste. *Bioresour Technol*. 93, 291–299 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.10.025>
153. Fernández-Delgado Juárez, M., Gómez-Brandón, M., Insam, H.: Merging two waste streams, wood ash and biowaste, results in improved composting process and end products. *Science of The Total Environment*. 511, 91–100 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.037>
154. Kurola, J.M., Arnold, M., Kontro, M.H., Talves, M., Romantschuk, M.: Wood ash for application in municipal biowaste composting. *Bioresour Technol*. 102, 5214–5220 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.092>
155. Bougnom, B.P., Knapp, B.A., Elhottová, D., Koubová, A., Etoa, F.X., Insam, H.: Designer compost with biomass ashes for ameliorating acid tropical soils: Effects on the soil microbiota. *Applied Soil Ecology*. 45, 319–324 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2010.05.009>
156. Bougnom, B.P., Mair, J., Etoa, F.X., Insam, H.: Composts with wood ash addition: A risk or a chance for ameliorating acid tropical soils? *Geoderma*. 153, 402–407 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.09.003>
157. Dvořák, K., Kulísek, K., Gazdič, D.: The FBC Ash as a Hydraulic Ingredient of Hydraulic Lime. In: *Procedia Engineering*. pp. 264–269. Elsevier Ltd (2017)

158. Park, N.D., Michael Rutherford, P., Thring, R.W., Helle, S.S.: Wood pellet fly ash and bottom ash as an effective liming agent and nutrient source for rye grass (*Lolium perenne* L.) and oats (*Avena sativa*). *Chemosphere*. 86, 427–432 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.052>
159. James, A.K., Thring, R.W., Helle, S., Ghuman, H.S.: Ash management review-applications of biomass bottom ash, (2012)
160. Galvan, R., F., Barranco, V., Galvan, J.C., Batlle, Sebastian FeliuFajardo, S., García: The Influence of Potentially Toxic Elements on Soil Biological and Chemical Properties. In: *Metals in Soil - Contamination and Remediation*. p. 13 (2016)
161. Vassilev, S. v., Vassileva, C.G., Baxter, D.: Trace element concentrations and associations in some biomass ashes. *Fuel*. 129, 292–313 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.001>
162. Kindtler, N.L., Ekelund, F., Rønn, R., Kjøller, R., Hovmand, M., Vestergård, M., Christensen, S., Johansen, J.L.: Wood ash effects on growth and cadmium uptake in *Deschampsia flexuosa* (Wavy hair-grass). *Environmental Pollution*. 249, 886–893 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.098>
163. Fritze, H., Perkiömiikk, J., Pefinen, T., Pennanen, T., Romantschuk, M., Karp, M., Yrj, K.: Cadmium and Ash Effects A Microcosmos Study on the Effects of Cd-containing Wood Ash on the Coniferous Humus Fungal Community and the Cd Bioavailability.
164. Cruz-Paredes, C., Wallander, H., Kjøller, R., Rousk, J.: Using community trait-distributions to assign microbial responses to pH changes and Cd in forest soils treated with wood ash. *Soil Biol Biochem*. 112, 153–164 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.05.004>
165. Norström, S.H., Bylund, D., Vestin, J.L.K., Lundström, U.S.: Initial effects of wood ash application to soil and soil solution chemistry in a small, boreal catchment. *Geoderma*. 187–188, 85–93 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.04.011>
166. Panagos, P., van Liedekerke, M., Yigini, Y., Montanarella, L.: Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. *J Environ Public Health*. 2013, 1–11 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/158764>
167. Reuter, H.I., Rodriguez Lado, L., Hengl, T., Montanarella, L.: Continental-scale digital Soil Mapping using European Soil Profile Data: Soil pH. (2008)
168. Dědina, M., Jarošíková, A., Plíva, P., Dubský, M.: The Effect of Ash Admixture on Compost Quality and Availability of Nutrients. *Sustainability (Switzerland)*. 14, (2022). <https://doi.org/10.3390/su14031640>

169. Albuquerque, A.R.L., Merino, A., Angélica, R.S., Omil, B., Paz, S.P.A.: Performance of ash from Amazonian biomasses as an alternative source of essential plant nutrients: An integrated and eco-friendly strategy for industrial waste management in the lack of raw fertilizer materials. *J Clean Prod.* 360, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132222>
170. Modak, A., Jana, S.: Advancement in porous adsorbents for post-combustion CO₂ capture, (2019)
171. Dong, F., Kirk, D.W., Tran, H.: Biomass ash alkalinity reduction for land application via CO₂ from treated boiler flue gas. *Fuel.* 136, 208–218 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.059>
172. Zevenhoven, R., Teir, S., Eloneva, S.: Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy.* 33, 362–370 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.11.005>
173. Yan, J., Zhao, C., Wang, P., Lu, P.: STUDIES ON SEVERAL FLY ASHES AND THEIR MODIFIED MATERIALS FOR CO₂ CAPTURE. (2017)
174. Lee, J.W., Hawkins, B., Day, D.M., Reicosky, D.C.: Sustainability: the capacity of smokeless biomass pyrolysis for energy production, global carbon capture and sequestration. *Energy Environ Sci.* 3, 1695 (2010). <https://doi.org/10.1039/c004561f>
175. Fernández Bertos, M., Li, X., Simons, S.J.R., Hills, C.D., Carey, P.J.: Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂. *Green Chem.* 6, 428–436 (2004). <https://doi.org/10.1039/B401872A>
176. Nyambura, M.G., Mugera, G.W., Felicia, P.L., Gathura, N.P.: Carbonation of brine impacted fractionated coal fly ash: Implications for CO₂ sequestration. *J Environ Manage.* 92, 655–664 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.008>
177. Tamilselvi Dananjayan, R.R., Kandasamy, P., Andimuthu, R.: Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration. *J Clean Prod.* 112, 4173–4182 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.145>
178. Park, S., Kim, M., Lim, Y., Yu, J., Chen, S., Woo, S.W., Yoon, S., Bae, S., Kim, H.S.: Characterization of rare earth elements present in coal ash by sequential extraction. *J Hazard Mater.* 402, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123760>
179. Presidência do Conselho de Ministros: Decreto-Lei n. 102-D/2020, de 10 de dezembro. (2020)
180. EN 15149: Solid biofuels - Determination of particle size distribution – Part 2: Vibrating screen method using sieve apertures of 3,15 mm and below. (2010)

181. BS EN 15933: BS EN 15933:2012 - Sludge, treated biowaste and soil-Determination of pH. (2012)
182. ISO 11722: Solid mineral fuels — Hard coal — Determination of moisture in the general analysis test sample by drying in nitrogen. International Standard Organization (2013)
183. ISO 1171: Solid mineral fuels — Determination of ash. International Standard Organization (2010)
184. ISO 562: Hard coal and coke — Determination of volatile matter. International Standard Organization (2010)
185. ISO 17246: Coal — Proximate analysis, (2005)
186. Norrish, K., Hutton, J.T.: An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim Cosmochim Acta*. 33, 431–453 (1969). [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90126-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90126-4)
187. Percival, L.M.E., Witt, M.L.I., Mather, T.A., Hermoso, M., Jenkyns, H.C., Hesselbo, S.P., Al-Suwaidi, A.H., Storm, M.S., Xu, W., Ruhl, M.: Globally enhanced mercury deposition during the end-Plinian extinction and Toarcian OAE: A link to the Karoo-Ferrar Large Igneous Province. *Earth Planet Sci Lett*. 428, 267–280 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.06.064>
188. Font, E., Adatte, T., Sial, A.N., de Lacerda, L.D., Keller, G., Punekar, J.: Mercury anomaly, deccan volcanism, and the end-cretaceous mass extinction. *Geology*. 44, 171–174 (2016). <https://doi.org/10.1130/G37451.1>
189. Zintwana, M.P., Cawthorn, R.G., Ashwal, L.D., Roelofse, F., Cronwright, H.: Mercury in the Bushveld Complex, South Africa, and the Skaergaard Intrusion, Greenland. *Chem Geol*. 320–321, 147–155 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.06.001>
190. ISO: ISO 7404-2:2009 - Methods for the petrographic analysis of coals — Part 2: Methods of preparing coal samples. (2009)
191. Valentim, B., Hower, J.C., Guedes, A., Flores, D.: SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND ENERGY-DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY OF LOW-SULFUR COAL FLY ASH. *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 10, 147–166 (2009). <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2011001526>
192. Doebelin, N., Kleeberg, R.: Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J Appl Crystallogr*. 48, 1573–1580 (2015). <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
193. EN 12457-2: Characterisation of waste — Leaching —Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio

- of 10l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction). (2002)
194. ISO 5667-3: Water Quality-Sampling-Part 3: Guidance on the Preservation and Handling of Samples. (2003)
 195. Shukla, M., Arya, S.: DETERMINATION OF CHLORIDE ION(Cl-) CONCENTRATION IN GANGA RIVER WATER BY MOHR METHOD AT KANPUR, INDIA. *Green Chemistry & Technology Letters*. 4, 06–08 (2018). <https://doi.org/10.18510/gctl.2018.412>
 196. Chandler, A.J., Eighmy, T.T., Hartlén, J., Hjelm, O., Kosson, D.S., Sawell, S.E., van der Sloot, H.A., Vehlow, J.: *Municipal solid waste incinerators residues*. Elsevier (1997)
 197. Vassilev, S. v., Braekman-Danheux, C., Laurent, P.: Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste. *Fuel Processing Technology*. 59, 95–134 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00017-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00017-X)
 198. Filgueiras, A. v., Lavilla, I., Bendicho, C.: Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*. 4, 823–857 (2002). <https://doi.org/10.1039/b207574c>
 199. Wang, X.-S., Qin, Y., Chen, Y.-K.: Heavy metals in urban roadside soils, part 1: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning. *Environmental Geology*. 50, 1061–1066 (2006). <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0278-1>
 200. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION: BS EN 450-1:2012: Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria. (2012)
 201. Singh, S., Ram, L.C., Masto, R.E., Verma, S.K.: A comparative evaluation of minerals and trace elements in the ashes from lignite, coal refuse, and biomass fired power plants. *Int J Coal Geol*. 87, 112–120 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.05.006>
 202. Chimenos, J.M., Segarra, M., Fernández, M.A., Espiell, F.: Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *J Hazard Mater*. 64, 211–222 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00246-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00246-5)
 203. Lima, A.T., Ottosen, L.M., Pedersen, A.J., Ribeiro, A.B.: Characterization of fly ash from bio and municipal waste. *Biomass Bioenergy*. 32, 277–282 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.09.005>
 204. Zaeni, A., Bandyopadhyay, S., Yu, A., Rider, J., Sorrell, C.S., Dain, S., Blackburn, D., White, C.: Colour control in fly ash as a combined function of particle size and chemical composition. *Fuel*. 89, 399–404 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.07.006>

205. Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C., Crowley, D.: Biochar effects on soil biota - A review. *Soil Biol Biochem.* 43, 1812–1836 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>
206. Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.K., Yang, J.E., Ok, Y.S.: Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour Technol.* 118, 536–544 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042>
207. Singh, S., Ram, L.C., Sarkar, A.K.: The Mineralogical Characteristics of the Ashes Derived from the Combustion of Lignite, Coal Washery Rejects, and Mustard Stalk. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 35, 2072–2085 (2013). <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.533331>
208. Etiégni, L., Campbell, A.G.: Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresour Technol.* 37, 173–178 (1991). [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(91\)90207-Z](https://doi.org/10.1016/0960-8524(91)90207-Z)
209. Rönkkömäki, H., Pöykiö, R., Nurmesniemi, H., Popov, K., Merisalu, E., Tuomi, T., Välimäki, I.: Particle size distribution and dissolution properties of metals in cyclone fly ash. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 5, 485–494 (2008)
210. Rhoades, J.D.: *Methods of Soil Analysis.* Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI, USA (1996)
211. Fahimi, A., Bontempi, E., Fiameni, L., Guedes, A., Guimarães, R., Moreira, K., Santos, A.C., Valentim, B., Predeanu, G., Bălănescu, M., Olgun, H., Boiron, M.C., Cathelineau, M.: Incineration of Aviary Manure: The Case Studies of Poultry Litter and Laying Hens Manure. *Waste Biomass Valorization.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01739-4>
212. Soong, Y., Schoffstall, M.R., Gray, M.L., Knoer, J.P., Champagne, K.J., Jones, R.J., Fauth, D.J.: Dry beneficiation of high loss-on-ignition fly ash. *Sep Purif Technol.* 26, 177–184 (2002). [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00162-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00162-9)
213. Badenhorst, C.J., Wagner, N.J., Valentim, B.R. v, Viljoen, K.S., Santos, A.C., Guedes, A.: Separation of Unburned Carbon from Coal Conversion Ash: Development and Assessment of a Dry Method. (2019). <https://doi.org/10.4177/CCGP-D-19-00002.1>
214. Badenhorst, C., Santos, C., Lázaro-Martínez, J., Bialecka, B., Cruceru, M., Guedes, A., Guimarães, R., Moreira, K., Predeanu, G., Suárez-Ruíz, I., Cameán, I., Valentim, B., Wagner, N.: Assessment of graphitized coal ash char concentrates as a potential synthetic graphite source. *Minerals.* 10, 1–28 (2020). <https://doi.org/10.3390/min10110986>

215. Tan, Z., Lagerkvist, A.: Phosphorus recovery from the biomass ash: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15, 3588–3602 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.05.016>
216. Kim, J.K., Kim, S.C.: Tribo-Electrostatic Beneficiation of Fly Ash for Ash Utilization. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 18, 531–538 (2001). <https://doi.org/10.1007/BF02698302>
217. Vassilev, S. v., Vassileva, C.G.: Water-Soluble Fractions of Biomass and Biomass Ash and Their Significance for Biofuel Application, (2019)
218. Reinmöller, M., Schreiner, M., Guhl, S., Neuroth, M., Meyer, B.: Ash behavior of various fuels: The role of the intrinsic distribution of ash species. *Fuel*. 253, 930–940 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.036>
219. Nepomnyashchikh, A.I., Shalaev, A.A., Sizova, T.Yu., Paklin, A.S., Sapozhnikov, A.N., Pavlova, L.A.: Onset Temperatures and Kinetics of Quartz Glass Crystallization. *Crystallography Reports*. 63, 290–294 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1063774518020153>
220. Li, L., Yu, C., Bai, J., Wang, Q., Luo, Z.: Heavy metal characterization of circulating fluidized bed derived biomass ash. *J Hazard Mater*. 233–234, 41–47 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.053>
221. Itskos, G., Koukouzas, N., Vasilatos, C., Megremi, I., Moutsatsou, A.: Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the different particle-size-fractions of fly ash. *J Hazard Mater*. 183, 787–792 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.095>
222. Cheah, C.B., Ramli, M.: The implementation of wood waste ash as a partial cement replacement material in the production of structural grade concrete and mortar: An overview. *Resour Conserv Recycl*. 55, 669–685 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.02.002>
223. Berra, M., Mangialardi, T., Paolini, A.E.: Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials. *Constr Build Mater*. 76, 286–296 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052>
224. Teixeira, E.R., Camões, A., Branco, F.G.: Valorisation of wood fly ash on concrete. *Resour Conserv Recycl*. 145, 292–310 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.028>
225. Prasara-A, J., Gheewala, S.H.: Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. *J Clean Prod*. 167, 1020–1028 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.042>
226. Koukouzas, N., Hämäläinen, J., Papanikolaou, D., Tourunen, A., Jäntti, T.: Mineralogical and elemental composition of fly ash from pilot scale fluidised bed combustion of lignite,

- bituminous coal, wood chips and their blends. *Fuel*. 86, 2186–2193 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.036>
227. Mu, Y., Saffarzadeh, A., Shimaoka, T.: Influence of ignition process on mineral phase transformation in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash: Implications for estimating loss-on-ignition (LOI). *Waste Management*. 59, 222–228 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.028>
228. Vassilev, S. v., Vassileva, C.G.: Contents and associations of rare earth elements and yttrium in biomass ashes. *Fuel*. 262, 116525 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116525>
229. Asquer, C., Cappai, G., Carucci, A., de Gioannis, G., Muntoni, A., Piredda, M., Spiga, D.: Biomass ash characterisation for reuse as additive in composting process. *Biomass Bioenergy*. 123, 186–194 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.03.001>
230. Rajamma, R., Senff, L., Ribeiro, M.J., Labrincha, J.A., Ball, R.J., Allen, G.C., Ferreira, V.M.: Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials. *Compos B Eng*. 77, 1–9 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.019>
231. Silva, T.H., Lara, L.F.S., Silva, G.J.B., Provis, J.L., Bezerra, A.C.S.: Alkali-activated materials produced using high-calcium, high-carbon biomass ash. *Cem Concr Compos*. 132, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104646>
232. Alavi-Borazjani, S.A., Tarelho, L.A. da C., Capela, M.I.: Addition of biomass ash as a promising strategy for high-value biohythane production from the organic fraction of municipal solid waste. *Biomass Bioenergy*. 159, 106392 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106392>
233. de Souza, D.J., Antunes, L.R., Sanchez, L.F.M.: The evaluation of Wood Ash as a potential preventive measure against alkali-silica reaction induced expansion and deterioration. *J Clean Prod*. 358, 131984 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131984>
234. Konen, M.E., Jacobs, P.M., Burras, C.L., Talaga, B.J., Mason, J.A.: Equations for Predicting Soil Organic Carbon Using Loss-on-Ignition for North Central U.S. Soils. *Soil Science Society of America Journal*. 66, 1878–1881 (2002). <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1878>
235. Hoogsteen, M.J.J., Lantinga, E.A., Bakker, E.J., Groot, J.C.J., Tittonell, P.A.: Estimating soil organic carbon through loss on ignition: effects of ignition conditions and structural water loss. *Eur J Soil Sci*. 66, 320–328 (2015). <https://doi.org/10.1111/ejss.12224>

236. Wang, L., Jin, Y., Nie, Y.: Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca. *J Hazard Mater.* 174, 334–343 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.055>
237. Santisteban, J.I., Mediavilla, R., López-Pamo, E., Dabrio, C.J., Blanca Ruiz Zapata, M., José Gil García, M., Castaño, S., Martínez-Alfaro, P.E.: Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? *J Paleolimnol.* 32, 287–299 (2004). <https://doi.org/10.1023/B:JOPL.0000042999.30131.5b>
238. Vemic, M., Bordas, F., Guibaud, G., Joussein, E., Labanowski, J., Lens, P.N.L., van Hullebusch, E.D.: Mineralogy and metals speciation in Mo rich mineral sludges generated at a metal recycling plant. *Waste Management.* 38, 303–311 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.021>
239. Shathika Sulthana Begum, B., Gandhimathi, R., Ramesh, S.T., Nidheesh, P. v.: Utilization of textile effluent wastewater treatment plant sludge as brick material. *J Mater Cycles Waste Manag.* 15, 564–570 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0139-4>
240. Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Kuokkanen, T., Rämö, J.: Chemical sequential extraction of heavy metals and sulphur in bottom ash and in fly ash from a pulp and paper mill complex. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy.* 26, 389–399 (2008). <https://doi.org/10.1177/0734242X07079051>
241. Scheepers, G.P., du Toit, B.: Potential use of wood ash in South African forestry: a review. *Southern Forests: a Journal of Forest Science.* 78, 255–266 (2016). <https://doi.org/10.2989/20702620.2016.1230716>
242. Wang, G., Shen, L., Sheng, C.: Characterization of Biomass Ashes from Power Plants Firing Agricultural Residues. *Energy & Fuels.* 26, 102–111 (2012). <https://doi.org/10.1021/ef201134m>
243. Wang, S., Miller, A., Llamazos, E., Fonseca, F., Baxter, L.: Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties. *Fuel.* 87, 365–371 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.026>
244. Gumisiriza, R., Hawumba, J.F., Okure, M., Hensel, O.: Biomass waste-to-energy valorisation technologies: a review case for banana processing in Uganda. *Biotechnol Biofuels.* 10, 11 (2017). <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0689-5>
245. Supancic, K., Obernberger, I., Kienzl, N., Arich, A.: Conversion and leaching characteristics of biomass ashes during outdoor storage - Results of laboratory tests. *Biomass Bioenergy.* 61, 211–226 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.014>
246. Modolo, R.C.E., Senff, L., Ferreira, V.M., Tarelho, L.A.C., Moraes, C.A.M.: Fly ash from biomass combustion as replacement raw material and its influence on the mortars

- durability. *J Mater Cycles Waste Manag.* 20, 1006–1015 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0662-9>
247. Pöykiö, R., Rönkkömäki, H., Nurmesniemi, H., Perämäki, P., Popov, K., Välimäki, I., Tuomi, T.: Chemical and physical properties of cyclone fly ash from the grate-fired boiler incinerating forest residues at a small municipal district heating plant (6 MW). *J Hazard Mater.* 162, 1059–1064 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.140>
248. Steenari, B.-M., Karlsson, L.G., Lindqvist, O.: Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration. *Biomass Bioenergy.* 16, 119–136 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(98\)00070-1](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(98)00070-1)
249. Pöykiö, R., Rönkkömäki, H., Nurmesniemi, H., Perämäki, P., Popov, K., Välimäki, I., Tuomi, T.: Chemical and physical properties of cyclone fly ash from the grate-fired boiler incinerating forest residues at a small municipal district heating plant (6MW). *J Hazard Mater.* 162, 1059–1064 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.140>
250. Narodoslawsky, M., Obernberger, I.: From waste to raw material—the route from biomass to wood ash for cadmium and other heavy metals. *J Hazard Mater.* 50, 157–168 (1996). [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(96\)01785-2](https://doi.org/10.1016/0304-3894(96)01785-2)
251. Ingerslev, M., Hansen, M., Pedersen, L.B., Skov, S.: Effects of wood chip ash fertilization on soil chemistry in a Norway spruce plantation on a nutrient-poor soil. *For Ecol Manage.* 334, 10–17 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2014.08.034>
252. Huang, H., Campbell, A.G., Folk, R., Mahler, R.L.: Wood ash as a soil additive and liming agent for wheat: Field studies. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 23, 25–33 (1992). <https://doi.org/10.1080/00103629209368567>
253. Holmberg, S.L., Lind, B.B., Claesson, T.: Chemical composition and leaching characteristics of granules made of wood ash and dolomite. *Environmental Geology.* 40, 1–10 (2000). <https://doi.org/10.1007/PL00013327>
254. Etiegni, L., Mahler, R.L., Campbell, A.G., Shafii, B.: Evaluation of wood ash disposal on agricultural land. II. Potential toxic effects on plant growth. *Commun Soil Sci Plant Anal.* 22, 257–267 (1991). <https://doi.org/10.1080/00103629109368413>
255. Rudnick, R.L., Gao, S.: Composition of the Continental Crust. In: *Treatise on Geochemistry.* pp. 1–51. Elsevier (2014)
256. Vassilev, S. v., Vassileva, C.G.: Composition, properties and challenges of algae biomass for biofuel application: An overview. *Fuel.* 181, 1–33 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.106>
257. Blengini, G.A., Latunussa, C.E.L., Eynard, U., Torres de Matos, C., Wittmer, D., Georgitzikis, K., Pavel, C., Carrara, S., Mancini, L., Unguru, M., Blagoeva, D., Mathieux,

- F., Pennington, D.: Study on the EU's list of Critical Raw Materials - Final Report (2020). (2020)
258. Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M.: Recycling of rare earths: A critical review. *J Clean Prod.* 51, 1–22 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
259. Fiameni, L., Fahimi, A., Marchesi, C., Sorrentino, G.P., Zanoletti, A., Moreira, K., Valentim, B., Predeanu, G., Depero, L.E., Bontempi, E.: Phosphorous and Silica Recovery from Rice Husk Poultry Litter Ash: A Sustainability Analysis Using a Zero-Waste Approach. *Materials.* 14, 6297 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14216297>
260. Fiameni, L., Assi, A., Fahimi, A., Valentim, B., Moreira, K., Predeanu, G., Slăvescu, V., Vasile, B.Ş., Nicoară, A.I., Borgese, L., Boniardi, G., Turolla, A., Canziani, R., Bontempi, E.: Simultaneous amorphous silica and phosphorus recovery from rice husk poultry litter ash. *RSC Adv.* 11, 8927–8939 (2021). <https://doi.org/10.1039/D0RA10120F>
261. Perämäki, S.E., Tiihonen, A.J., Väisänen, A.O.: Occurrence and recovery potential of rare earth elements in Finnish peat and biomass combustion fly ash. *J Geochem Explor.* 201, 71–78 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.03.002>
262. Jyothi, R.K., Thenepalli, T., Ahn, J.W., Parhi, P.K., Chung, K.W., Lee, J.Y.: Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. *J Clean Prod.* 267, 122048 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122048>
263. Costa, T.B. da, Silva, M.G.C. da, Vieira, M.G.A.: Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: a review with recent studies and promising approaches in column applications. *Journal of Rare Earths.* 38, 339–355 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.06.001>
264. Cruz, N.C., Silva, F.C., Tarelho, L.A.C., Rodrigues, S.M.: Critical review of key variables affecting potential recycling applications of ash produced at large-scale biomass combustion plants. *Resour Conserv Recycl.* 150, 104427 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104427>
265. Meij, R.: Trace element behavior in coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology.* 39, 199–217 (1994). [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)90180-5](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)90180-5)
266. Bachmaier, H., Kuptz, D., Hartmann, H.: Wood Ashes from Grate-Fired Heat and Power Plants: Evaluation of Nutrient and Heavy Metal Contents. *Sustainability.* 13, 5482 (2021). <https://doi.org/10.3390/su13105482>
267. Steenari, B.M., Lindqvist, O.: Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil. *Biomass Bioenergy.* 13, 39–50 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)00024-X](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00024-X)

268. Demirbaş, A.: Heavy Metal Contents of Fly Ashes from Selected Biomass Samples. *Energy Sources*. 27, 1269–1276 (2005). <https://doi.org/10.1080/009083190519384>
269. Mahmoudkhani, M., Richards, T., Theliander, H.: Sustainable Use of Biofuel by Recycling Ash to Forests: Treatment of Biofuel Ash. *Environ Sci Technol*. 41, 4118–4123 (2007). <https://doi.org/10.1021/es062079z>
270. Lin, C.-L., Yeh, T.Y.: Heavy metals distribution characteristics in different particle size of bottom ash after agglomeration/defluidization at various fluidization parameters. *Biomass Bioenergy*. 34, 428–437 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.12.006>
271. Nurmesniemi, H., Mänskinen, K., Pöykiö, R., Dahl, O.: Forest fertilizer properties of the bottom ash and fly ash from a large-sized (115 MW) industrial power plant incinerating wood-based biomass residues. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 47, 43–52 (2012)
272. Nurmesniemi, H., Mäkelä, M., Pöykiö, R., Mänskinen, K., Dahl, O.: Comparison of the forest fertilizer properties of ash fractions from two power plants of pulp and paper mills incinerating biomass-based fuels. *Fuel Processing Technology*. 104, 1–6 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.012>
273. Jaworek, A., Czech, T., Sobczyk, A.T., Krupa, A.: Properties of biomass vs. coal fly ashes deposited in electrostatic precipitator. *J Electrostat*. 71, 165–175 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2013.01.009>
274. Demeyer, A., Voundi Nkana, J.C., Verloo, M.G.: Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresour Technol*. 77, 287–295 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00043-2)
275. Steenari, B.-M., Lindqvist, O.: Stabilisation of biofuel ashes for recycling to forest soil. *Biomass Bioenergy*. 13, 39–50 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)00024-X](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00024-X)
276. Steenari, B.-M., Karlfeldt Fedje, K.: Addition of kaolin as potassium sorbent in the combustion of wood fuel – Effects on fly ash properties. *Fuel*. 89, 2026–2032 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.02.006>
277. Humphreys, G.S., Raven, M.D., Field, R.J.: Wood-ash stone in *Angophora costata* (Gaertn.) J.Britt. following Sydney bushfires. *Aust For*. 67, 39–43 (2004). <https://doi.org/10.1080/00049158.2004.10676204>
278. Steenari, B.-M., Lindqvist, O.: Fly ash characteristics in co-combustion of wood with coal, oil or peat. *Fuel*. 78, 479–488 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00177-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00177-X)
279. Modolo, R.C.E., Tarelho, L.A.C., Teixeira, E.R., Ferreira, V.M., Labrincha, J.A.: Treatment and use of bottom bed waste in biomass fluidized bed combustors. *Fuel Processing Technology*. 125, 170–181 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.040>

280. Olanders, B., Steenari, B.-M.: Characterization of ashes from wood and straw. *Biomass Bioenergy*. 8, 105–115 (1995). [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00004-Q](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00004-Q)
281. Holmberg, S., Claesson, T.: Mineralogy of granulated wood ash from a heating plant in Kalmar, Sweden. *Environmental Geology*. 40, 820–828 (2001). <https://doi.org/10.1007/s002540100261>
282. Carević, I., Štirmer, N., Trkmić, M., Kostanić Jurić, K.: Leaching Characteristics of Wood Biomass Fly Ash Cement Composites. *Applied Sciences*. 10, 8704 (2020). <https://doi.org/10.3390/app10238704>
283. Sano, T., Miura, S., Furusawa, H., Kaneko, S., Yoshida, T., Nomura, T., Ohara, S.: Composition of inorganic elements and the leaching behavior of biomass combustion ashes discharged from wood pellet boilers in Japan. *Journal of Wood Science*. 59, 307–320 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10086-013-1337-3>
284. Steenari, B.-M., Karlfeldt Fedje, K.: Addition of kaolin as potassium sorbent in the combustion of wood fuel – Effects on fly ash properties. *Fuel*. 89, 2026–2032 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.02.006>
285. Cornelis, G., Johnson, C.A., Gerven, T. van, Vandecasteele, C.: Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry*. 23, 955–976 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.02.001>
286. Vamvuka, D., Zografos, D.: Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. *Fuel*. 83, 2051–2057 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.04.012>
287. Bridgwater, A.V.: Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*. 91, 87–102 (2003). [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)
288. van der Drift, A., van Doorn, J., Vermeulen, J.W.: Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification. *Biomass Bioenergy*. 20, 45–56 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00045-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00045-3)
289. Tillman, D.A.: Biomass cofiring: the technology, the experience, the combustion consequences. *Biomass Bioenergy*. 19, 365–384 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00049-0](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00049-0)
290. Nielsen, H.P., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., Baxter, L.L.: The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Prog Energy Combust Sci*. 26, 283–298 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00003-4)
291. Jones, J.M., Pourkashanian, M., Williams, A., Hainsworth, D.: A comprehensive biomass combustion model. *Renew Energy*. 19, 229–234 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(99\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(99)00036-1)

292. Dayton, D.C., Jenkins, B.M., Turn, S.Q., Bakker, R.R., Williams, R.B., Belle-Oudry, D., Hill, L.M.: Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion. *Energy & Fuels*. 13, 860–870 (1999). <https://doi.org/10.1021/ef980256e>
293. Raveendran, K.: Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. *Fuel*. 77, 769–781 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00246-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00246-9)
294. Ghetti, P., Ricca, L., Angelini, L.: Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*. 75, 565–573 (1996). [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00296-0](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00296-0)
295. Wang, S.: Cofired biomass fly ashes in mortar: Reduction of Alkali Silica Reaction (ASR) expansion, pore solution chemistry and the effects on compressive strength. *Constr Build Mater*. 82, 123–132 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.021>
296. Paris, J.M., Roessler, J.G., Ferraro, C.C., DeFord, H.D., Townsend, T.G.: A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. *J Clean Prod*. 121, 1–18 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.013>
297. Pesonen, J., Kuokkanen, T., Rautio, P., Lassi, U.: Bioavailability of nutrients and harmful elements in ash fertilizers: Effect of granulation. *Biomass Bioenergy*. 100, 92–97 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.019>
298. Haglund, N.: Guideline for Classification of Ash from Solid Biofuels and Peat Utilised for Recycling and Fertilizing in Forestry and Agriculture. (2008)
299. Tan, K., Qin, Y., Du, T., Li, L., Zhang, L., Wang, J.: Biochar from waste biomass as hygroscopic filler for pervious concrete to improve evaporative cooling performance. *Constr Build Mater*. 287, 123078 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123078>
300. Nabeela, F., Murad, W., Khan, I., Mian, I.A., Rehman, H., Adnan, M., Azizullah, A.: Effect of wood ash application on the morphological, physiological and biochemical parameters of *Brassica napus* L. *Plant Physiology and Biochemistry*. 95, 15–25 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2015.06.017>
301. Meyers, N.L., Kopecky, M.J.: Industrial wood ash as a soil amendment for crop production. *Tappi J*. 81, 123–130 (1998)
302. Etiegni, L., Campbell, A.G., Mahler, R.L.: Evaluation of wood ash disposal on agricultural land. I. Potential as a soil additive and liming agent. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 22, 243–256 (1991). <https://doi.org/10.1080/00103629109368412>
303. Azhar, N., Hussain, M.: Influence of lead on growth and nutrient accumulation in canola (*Brassica napus* L.) cultivars. (2011)

304. Parekh, D., Puranik, R.M., Srivastava, H.S.: Inhibition of Chlorophyll Biosynthesis by Cadmium in Greening Maize Leaf Segments. *Biochemie und Physiologie der Pflanzen*. 186, 239–242 (1990). [https://doi.org/10.1016/S0015-3796\(11\)80078-8](https://doi.org/10.1016/S0015-3796(11)80078-8)
305. Adekayode, F., Olojugba, M.: The utilization of wood ash as manure to reduce the use of mineral fertilizer for improved performance of maize (*Zea mays* L.) as measured in the chlorophyll content and grain yield. *Journal of Soil Science and Environmental Management*. 1, (2010)
306. Pant, P.P., Tripathi, A.K., Dwivedi, V.: Effect of Heavy Metals on Some Biochemical Parameters of Sal (*Shorea robusta*) Seedling at Nursery Level, Doon Valley, India. *J Agric Sci (Belihuloya)*. 2, 45–51 (2011). <https://doi.org/10.1080/09766898.2011.11884667>
307. Lai, H.-Y., Chen, S.-W., Chen, Z.-S.: Pot Experiment to Study the Uptake of Cd and Pb by Three Indian Mustards (*Brassica Juncea*) Grown in Artificially Contaminated Soils. *Int J Phytoremediation*. 10, 91–105 (2008). <https://doi.org/10.1080/15226510801913397>
308. Kirbag, S.: Effects of copper on chlorophyll, proline, protein and abscisic acid level of sunflower (*Helianthus annuus* L.) seedlings. *J Environ Biol*. (2007)
309. Assche, F., Clijsters, H.: Effects of metals on enzyme activity in plants. *Plant Cell Environ*. 13, 195–206 (1990). <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1990.tb01304.x>
310. Küpper, H., Küpper, F., Spiller, M.: Environmental relevance of heavy metal-substituted chlorophylls using the example of water plants. *J Exp Bot*. 47, 259–266 (1996). <https://doi.org/10.1093/jxb/47.2.259>
311. Kim, M.J., Moon, Y., Tou, J.C., Mou, B., Waterland, N.L.: Nutritional value, bioactive compounds and health benefits of lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Journal of Food Composition and Analysis*. 49, 19–34 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2016.03.004>
312. Cobb, G.P., Sands, K., Waters, M., Wixson, B.G., Dorward-King, E.: Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. *Environ Toxicol Chem*. 19, 600–607 (2000). <https://doi.org/10.1002/etc.5620190311>
313. Adriano, D.C.: Cooper. In: *Trace Elements in Terrestrial Environments*. pp. 219–261. Springer New York, New York, NY (2001)
314. Rombel-Bryzek, A., Rajfur, M., Zhuk, O.: The Impact of Copper Ions on Oxidative Stress in Garden Cress *Lepidium sativum*. *Ecological Chemistry and Engineering S*. 24, 627–636 (2017). <https://doi.org/10.1515/eces-2017-0041>
315. Yang, D., Guo, Z., Green, I.D., Xie, D.: Effect of cadmium accumulation on mineral nutrient levels in vegetable crops: potential implications for human health. *Environmental Science and Pollution Research*. 23, 19744–19753 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7186-z>

316. Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N.K., Dumat, C., Rashid, M.I.: Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere*. 178, 513–533 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074>
317. Yruela, I.: Copper in plants: acquisition, transport and interactions. *Functional Plant Biology*. 36, 409 (2009). <https://doi.org/10.1071/FP08288>
318. Adrees, M., Ali, S., Rizwan, M., Ibrahim, M., Abbas, F., Farid, M., Zia-ur-Rehman, M., Irshad, M.K., Bharwana, S.A.: The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 22, 8148–8162 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4496-5>
319. Gajewska, E., Skłodowska, M.: Differential effect of equal copper, cadmium and nickel concentration on biochemical reactions in wheat seedlings. *Ecotoxicol Environ Saf*. 73, 996–1003 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.02.013>
320. Choudhary, S.P., Oral, H.V., Bhardwaj, R., Yu, J.-Q., Tran, L.-S.P.: Interaction of Brassinosteroids and Polyamines Enhances Copper Stress Tolerance in *Raphanus Sativus*. *J Exp Bot*. 63, 5659–5675 (2012). <https://doi.org/10.1093/jxb/ers219>
321. Mostofa, M.G., Hossain, M.A., Fujita, M., Tran, L.-S.P.: Physiological and biochemical mechanisms associated with trehalose-induced copper-stress tolerance in rice. *Sci Rep*. 5, 11433 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep11433>
322. Hasanuzzaman, M., Nahar, K., Hossain, Md., Mahmud, J., Rahman, A., Inafuku, M., Oku, H., Fujita, M.: Coordinated Actions of Glyoxalase and Antioxidant Defense Systems in Conferring Abiotic Stress Tolerance in Plants. *Int J Mol Sci*. 18, 200 (2017). <https://doi.org/10.3390/ijms18010200>
323. Demidchik, V.: Mechanisms of oxidative stress in plants: From classical chemistry to cell biology. *Environ Exp Bot*. 109, 212–228 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2014.06.021>
324. Abdelrahman, M., Abdel-Motaal, F., El-Sayed, M., Jogaiah, S., Shigyo, M., Ito, S., Tran, L.-S.P.: Dissection of *Trichoderma longibrachiatum*-induced defense in onion (*Allium cepa* L.) against *Fusarium oxysporum* f. sp. *cepa* by target metabolite profiling. *Plant Science*. 246, 128–138 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2016.02.008>
325. Mittler, R.: Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance. *Trends Plant Sci*. 7, 405–410 (2002). [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(02\)02312-9](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(02)02312-9)
326. Yamane, K., Kawasaki, M., Taniguchi, M., Miyake, H.: Differential effect of NaCl and polyethylene glycol on the ultrastructure of chloroplasts in rice seedlings. *J Plant Physiol*. 160, 573–575 (2003). <https://doi.org/10.1078/0176-1617-00948>

327. Xu, P.-L., Guo, Y.-K., Bai, J.-G., Shang, L., Wang, X.-J.: Effects of long-term chilling on ultrastructure and antioxidant activity in leaves of two cucumber cultivars under low light. *Physiol Plant.* 132, 467–478 (2008). <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.2007.01036.x>
328. Liu, Z.-J., Guo, Y.-K., Bai, J.-G.: Exogenous Hydrogen Peroxide Changes Antioxidant Enzyme Activity and Protects Ultrastructure in Leaves of Two Cucumber Ecotypes Under Osmotic Stress. *J Plant Growth Regul.* 29, 171–183 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00344-009-9121-8>
329. Huang, Y.-W., Zhou, Z.-Q., Yang, H.-X., Wei, C.-X., Wan, Y.-Y., Wang, X.-J., Bai, J.-G.: Glucose application protects chloroplast ultrastructure in heat-stressed cucumber leaves through modifying antioxidant enzyme activity. *Biol Plant.* 59, 131–138 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10535-014-0470-1>
330. Arora, P., Bhardwaj, R., Kanwar, M.K.: Effect of 24-epibrassinolide on growth, protein content and antioxidative defense system of *Brassica juncea* L. subjected to cobalt ion toxicity. *Acta Physiol Plant.* 34, 2007–2017 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11738-012-1002-2>
331. Ding, Y., Feng, R., Wang, R., Guo, J., Zheng, X.: A dual effect of Se on Cd toxicity: evidence from plant growth, root morphology and responses of the antioxidative systems of paddy rice. *Plant Soil.* 375, 289–301 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11104-013-1966-8>
332. Lin, R., Wang, X., Luo, Y., Du, W., Guo, H., Yin, D.: Effects of soil cadmium on growth, oxidative stress and antioxidant system in wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.). *Chemosphere.* 69, 89–98 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.041>
333. Shah, K., Kumar, R.G., Verma, S., Dubey, R.S.: Effect of cadmium on lipid peroxidation, superoxide anion generation and activities of antioxidant enzymes in growing rice seedlings. *Plant Science.* 161, 1135–1144 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0168-9452\(01\)00517-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9452(01)00517-9)
334. Rombel-Bryzek, A., Rajfur, M., Zhuk, O.: The Impact of Copper Ions on Oxidative Stress in Garden Cress *Lepidium sativum*. *Ecological Chemistry and Engineering S.* 24, 627–636 (2017). <https://doi.org/10.1515/eces-2017-0041>
335. Heath, R.L., Packer, L.: Photoperoxidation in isolated chloroplasts. *Arch Biochem Biophys.* 125, 189–198 (1968). [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(68\)90654-1](https://doi.org/10.1016/0003-9861(68)90654-1)
336. Alexieva, V., Sergiev, I., Mapelli, S., Karanov, E.: The effect of drought and ultraviolet radiation on growth and stress markers in pea and wheat. *Plant Cell Environ.* 24, 1337–1344 (2001). <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.2001.00778.x>

337. Sierra Aragón, M., Nakamaru, Y.M., García-Carmona, M., Martínez Garzón, F.J., Martín Peinado, F.J.: The role of organic amendment in soils affected by residual pollution of potentially harmful elements. *Chemosphere*. 237, 124549 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124549>
338. Shabbir, Z., Sardar, A., Shabbir, A., Abbas, G., Shamshad, S., Khalid, S., Natasha, Murtaza, G., Dumat, C., Shahid, M.: Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. *Chemosphere*. 259, 127436 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127436>
339. JARVIS, S.C., WHITEHEAD, D.C.: THE INFLUENCE OF SOME SOIL AND PLANT FACTORS ON THE CONCENTRATION OF COPPER IN PERENNIAL RYEGRASS. *Plant Soil*. 60, 275–286 (1981)
340. Gharbi, F., Rejeb, S., Ghorbal, M.H., Morel, J.L.: Plant Response to Copper Toxicity as Affected by Plant Species and Soil Type. *J Plant Nutr*. 28, 379–392 (2005). <https://doi.org/10.1081/PLN-200049147>
341. Ali, S., Shahbaz, M., Shahzad, A.N., Khan, H.A.A., Anees, M., Haider, M.S., Fatima, A.: Impact of copper toxicity on stone-head cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata*) in hydroponics. *PeerJ*. 3, e1119 (2015). <https://doi.org/10.7717/peerj.1119>
342. Kopittke, P.M., Menzies, N.W.: Effect of Cu Toxicity on Growth of Cowpea (*Vigna unguiculata*). *Plant Soil*. 279, 287–296 (2006). <https://doi.org/10.1007/s11104-005-1578-z>
343. Feigl, G., Kumar, D., Lehotai, N., Pető, A., Molnár, Á., Rácz, É., Ördög, A., Erdei, L., Kolbert, Z., Laskay, G.: Comparing the effects of excess copper in the leaves of *Brassica juncea* (L. Czern) and *Brassica napus* (L.) seedlings: Growth inhibition, oxidative stress and photosynthetic damage. *Acta Biol Hung*. 66, 205–221 (2015). <https://doi.org/10.1556/018.66.2015.2.7>
344. Karmous, I., Bellani, L.M., Chaoui, A., el Ferjani, E., Muccifora, S.: Effects of copper on reserve mobilization in embryo of *Phaseolus vulgaris* L. *Environmental Science and Pollution Research*. 22, 10159–10165 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4208-1>
345. Mwamba, T.M., Li, L., Gill, R.A., Islam, F., Nawaz, A., Ali, B., Farooq, M.A., Lwalaba, J.L., Zhou, W.: Differential subcellular distribution and chemical forms of cadmium and copper in *Brassica napus*. *Ecotoxicol Environ Saf*. 134, 239–249 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.08.021>
346. Mostofa, M.G., Hossain, M.A., Fujita, M., Tran, L.-S.P.: Physiological and biochemical mechanisms associated with trehalose-induced copper-stress tolerance in rice. *Sci Rep*. 5, 11433 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep11433>

347. Islam, F., Yasmeen, T., Ali, Q., Mubin, M., Ali, S., Arif, M.S., Hussain, S., Riaz, M., Abbas, F.: Copper-resistant bacteria reduces oxidative stress and uptake of copper in lentil plants: potential for bacterial bioremediation. *Environmental Science and Pollution Research*. 23, 220–233 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5354-1>
348. Moravcová, Š., Tůma, J., Dučaiová, Z.K., Waligórski, P., Kula, M., Saja, D., Słomka, A., Bąba, W., Libik-Konieczny, M.: Influence of salicylic acid pretreatment on seeds germination and some defence mechanisms of *Zea mays* plants under copper stress. *Plant Physiology and Biochemistry*. 122, 19–30 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2017.11.007>
349. Hossain, M.A., Hasanuzzaman, M., Fujita, M.: Up-regulation of antioxidant and glyoxalase systems by exogenous glycinebetaine and proline in mung bean confer tolerance to cadmium stress. *Physiology and Molecular Biology of Plants*. 16, 259–272 (2010). <https://doi.org/10.1007/s12298-010-0028-4>
350. Mostofa, M.G., Fujita, M.: Salicylic acid alleviates copper toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings by up-regulating antioxidative and glyoxalase systems. *Ecotoxicology*. 22, 959–973 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10646-013-1073-x>
351. Mostofa, M.G., Seraj, Z.I., Fujita, M.: Exogenous sodium nitroprusside and glutathione alleviate copper toxicity by reducing copper uptake and oxidative damage in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings. *Protoplasma*. 251, 1373–1386 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00709-014-0639-7>
352. Fariduddin, Q., Khan, T.A., Yusuf, M.: Hydrogen peroxide mediated tolerance to copper stress in the presence of 28-homobrassinolide in *Vigna radiata*. *Acta Physiol Plant*. 36, 2767–2778 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11738-014-1647-0>
353. Panda, S.K.: Impact of copper on reactive oxygen species, lipid peroxidation and antioxidants in *Lemna minor*. *Biol Plant*. 52, 561–564 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10535-008-0111-7>
354. Gong, Q., Wang, L., Dai, T., Zhou, J., Kang, Q., Chen, H., Li, K., Li, Z.: Effects of copper on the growth, antioxidant enzymes and photosynthesis of spinach seedlings. *Ecotoxicol Environ Saf*. 171, 771–780 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.016>
355. Nazir, F., Hussain, A., Fariduddin, Q.: Hydrogen peroxide modulate photosynthesis and antioxidant systems in tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants under copper stress. *Chemosphere*. 230, 544–558 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.001>
356. Hossain, Md.S., Abdelrahman, M., Tran, C.D., Nguyen, K.H., Chu, H.D., Watanabe, Y., Hasanuzzaman, M., Mohsin, S.M., Fujita, M., Tran, L.-S.P.: Insights into acetate-mediated copper homeostasis and antioxidant defense in lentil under excessive copper stress.

- Environmental Pollution. 258, 113544 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113544>
357. Shahid, M., Pourrut, B., Dumat, C., Nadeem, M., Aslam, M., Pinelli, E.: Heavy-Metal-Induced Reactive Oxygen Species: Phytotoxicity and Physicochemical Changes in Plants. Presented at the (2014)
358. Kapoor, D., Singh, S., Kumar, V., Romero, R., Prasad, R., Singh, J.: Antioxidant enzymes regulation in plants in reference to reactive oxygen species (ROS) and reactive nitrogen species (RNS). Plant Gene. 19, 100182 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.plgene.2019.100182>
359. Tian, X., Zahid, M., Li, J., Sun, W., Niu, X., Zhu, Y.: Pd/Mo₂N-TiO₂ as efficient catalysts for promoted selective hydrogenation of 4-nitrophenol: A green bio-reducing preparation method. J Catal. 391, 190–201 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.08.027>
360. Ren, Z.-H., Li, H.-T., Gao, Q., Wang, H., Han, B., Xia, K.-S., Zhou, C.-G.: Au nanoparticles embedded on urchin-like TiO₂ nanosphere: An efficient catalyst for dyes degradation and 4-nitrophenol reduction. Mater Des. 121, 167–175 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.064>
361. Chishti, A.N., Ma, Z., Liu, Y., Chen, M., Gautam, J., Guo, F., Ni, L., Diao, G.: Synthesis of highly efficient and magnetically separable Fe₃O₄@C-TiO₂-Ag catalyst for the reduction of organic dyes and 4-nitrophenol. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 631, 127694 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127694>
362. Marco, I. de, Caballero, B., Torres, A., Laresgoiti, M.F., Chomón, M.J., Cabrero, M.A.: Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 77, 817–824 (2002). <https://doi.org/10.1002/jctb.636>
363. Misra, M., Chowdhury, S.R., Lee, T. il: Sunlight driven decomposition of toxic organic compound, coumarin, p-nitrophenol, and photo reduction of Cr(VI) ions, using a bridge structure of Au@CNT@TiO₂ nanocomposite. Appl Catal B. 272, 118991 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118991>
364. Assi, A., Bilo, F., Zanoletti, A., Ponti, J., Valsesia, A., la Spina, R., Zacco, A., Bontempi, E.: Zero-waste approach in municipal solid waste incineration: Reuse of bottom ash to stabilize fly ash. J Clean Prod. 245, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118779>
365. Colombi, P., Agnihotri, D.K., Asadchikov, V.E., Bontempi, E., Bowen, D.K., Chang, C.H., Depero, L.E., Farnworth, M., Fujimoto, T., Gibaud, A., Jergel, M., Krumrey, M., Lafford, T.A., Lamperti, A., Ma, T., Matyi, R.J., Meduna, M., Milita, S., Sakurai, K., Shabel'Nikov, L., Ulyanenko, A., van der Lee, A., Wiemer, C.: Reproducibility in X-ray reflectometry: Results from the first world-wide round-robin experiment. J Appl Crystallogr. 41, 143–152 (2008). <https://doi.org/10.1107/S0021889807051904>

366. Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G., Kuusik, R., Maroto-Valer, M.M.: A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chem. Soc. Rev.* 43, 8049–8080 (2014). <https://doi.org/10.1039/C4CS00035H>
367. Oral, Ç.M., Ercan, B.: Influence of pH on morphology, size and polymorph of room temperature synthesized calcium carbonate particles. *Powder Technol.* 339, 781–788 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.066>
368. Assi, A., Federici, S., Bilo, F., Zacco, A., Depero, L.E., Bontempi, E.: Increased Sustainability of Carbon Dioxide Mineral Sequestration by a Technology Involving Fly Ash Stabilization. *Materials.* 12, 2714 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12172714>
369. Sorrentino, G.P., Zanoletti, A., Ducoli, S., Zacco, A., Iora, P., Invernizzi, C.M., di Marcoberardino, G., Depero, L.E., Bontempi, E.: Accelerated and natural carbonation of a municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash mixture: Basic strategies for higher carbon dioxide sequestration and reliable mass quantification. *Environ Res.* 217, 114805 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114805>
370. Aigbe, U.O., Ukhurebor, K.E., Onyancha, R.B., Osibote, O.A., Darmokoesoemo, H., Kusuma, H.S.: Fly ash-based adsorbent for adsorption of heavy metals and dyes from aqueous solution: a review. *Journal of Materials Research and Technology.* 14, 2751–2774 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.140>
371. Vyavahare, G., Jadhav, P., Jadhav, J., Patil, R., Aware, C., Patil, D., Gophane, A., Yang, Y.H., Gurav, R.: Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity. *J Clean Prod.* 207, 296–305 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.193>
372. Pang, X., Sellaoui, L., Franco, D., Netto, M.S., Georgin, J., Luiz Dotto, G., Abu Shayeb, M.K., Belmabrouk, H., Bonilla-Petriciolet, Adrian., Li, Z.: Preparation and characterization of a novel mountain soursop seeds powder adsorbent and its application for the removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal.* 391, 123617 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123617>
373. Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K.: Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments.* 69, 210–223 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>
374. Gupta, V.K., Ali, I., Saini, V.K., van Gerven, T., van der Bruggen, B., Vandecasteele, C.: Removal of Dyes from Wastewater Using Bottom Ash. *Ind Eng Chem Res.* 44, 3655–3664 (2005). <https://doi.org/10.1021/ie0500220>
375. Bertolini, T.C.R., Izidoro, J.C., Magdalena, C.P., Fungaro, D.A.: Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Zeolites from Coal Fly and Bottom Ashes. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry.* 5, (2013)

376. Gupta, V.K., Suhas: Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J Environ Manage.* 90, 2313–2342 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
377. Stringer, L.C., Mirzabaev, A., Benjaminsen, T.A., Harris, R.M.B., Jafari, M., Lissner, T.K., Stevens, N., Tirado-von der Pahlen, C.: Climate change impacts on water security in global drylands. *One Earth.* 4, 851–864 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2021.05.010>

Anexos

Anexo I - Atlas de observações do pó de cortiça e das suas cinzas através de SEM/EDS

Estampa 1: Pó de cortiça da unidade de Mozelos como recebido:

A - Vista geral da amostra ($\times 100$) com medição de algumas partículas de maiores dimensões e identificação de espectros EDS Z1 e Z3.

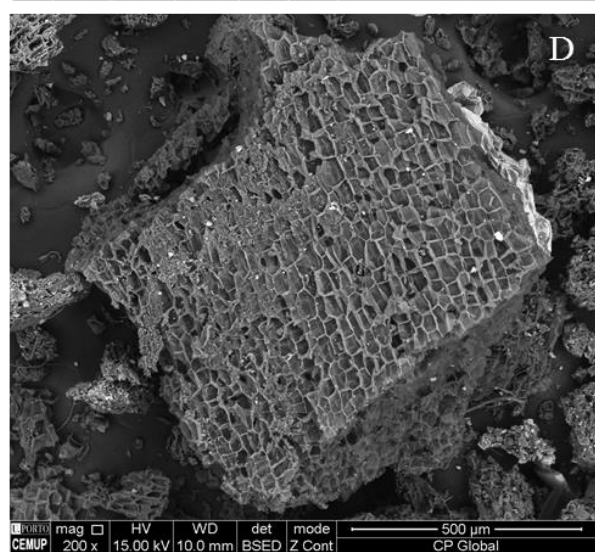
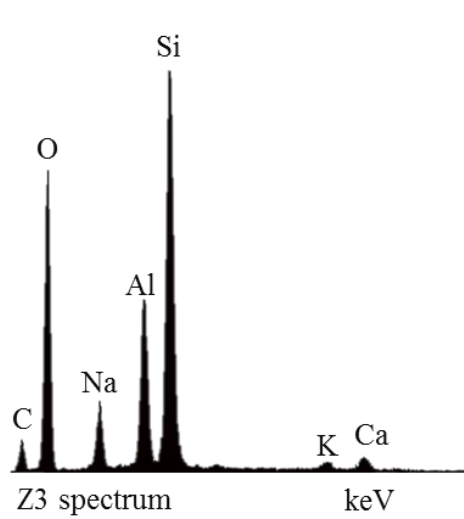
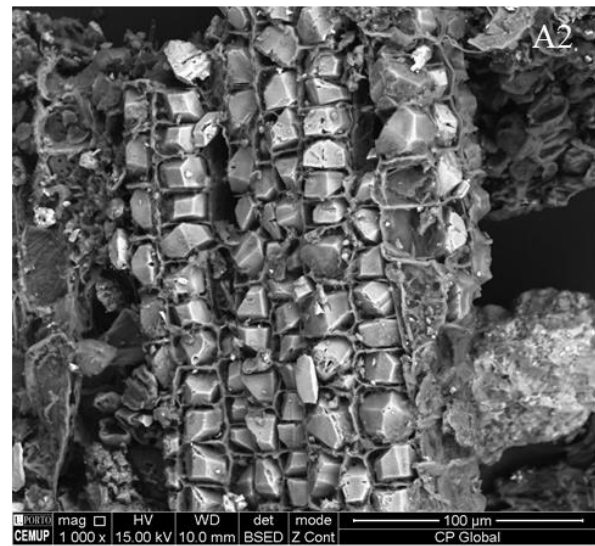
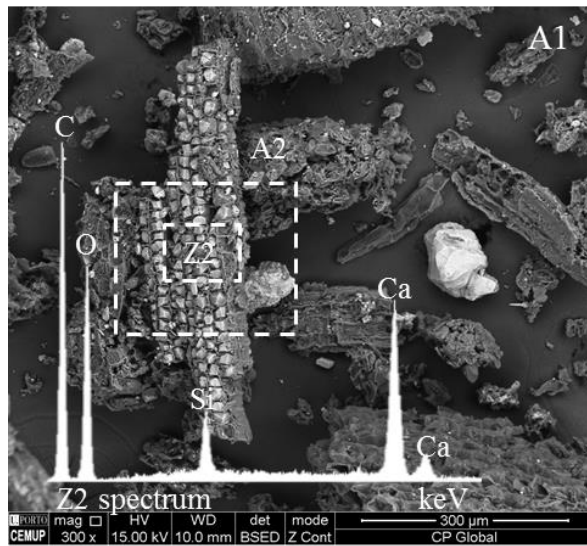
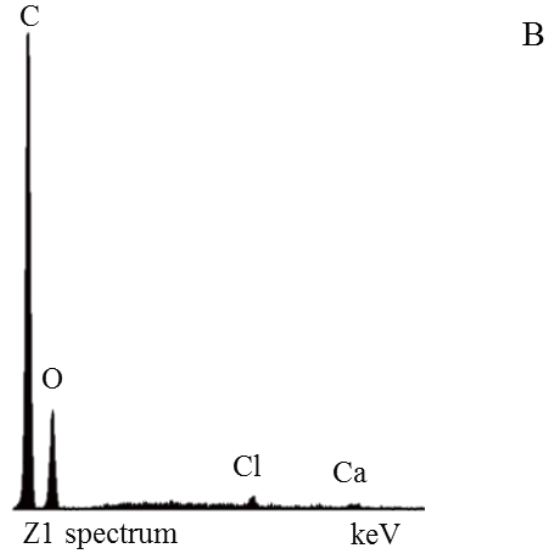
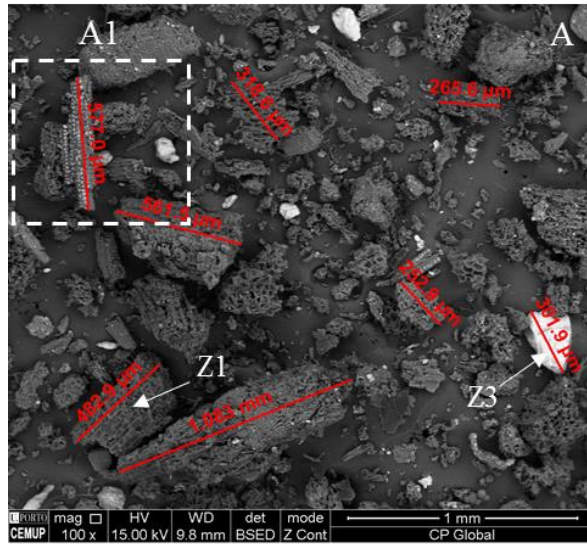
B - Espectro EDS Z1 de partícula rica em carbono identificada em “A”.

A1 - Ampliação do retângulo tracejado em “A” com partícula de silicato de Cálcio e carbono ($\times 300$).

A2 - Ampliação do retângulo tracejado em “A1” ($\times 1000$).

C - Espectro EDS Z3 de aluminossilicato identificado em “A”.

D - Exemplo de partícula de “grandes” dimensões e rica em carbono ($\times 200$).



**Estampa 2: Pó de cortiça da unidade de Mozelos calcinado em laboratório a 950
°C:**

A - Vista geral da amostra (×200) com medição de algumas partículas e identificação de espectros EDS Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5.

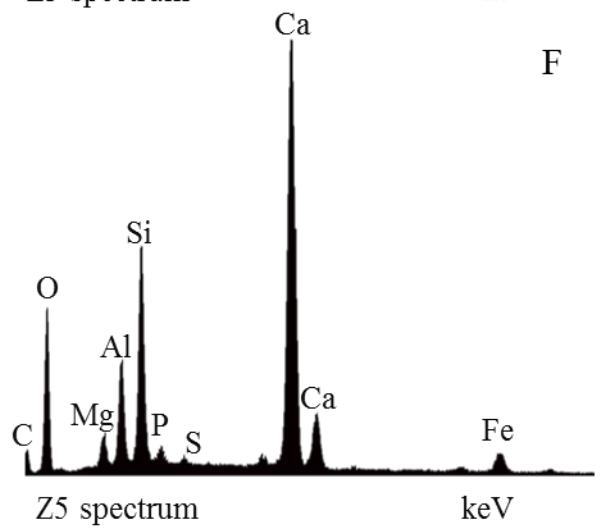
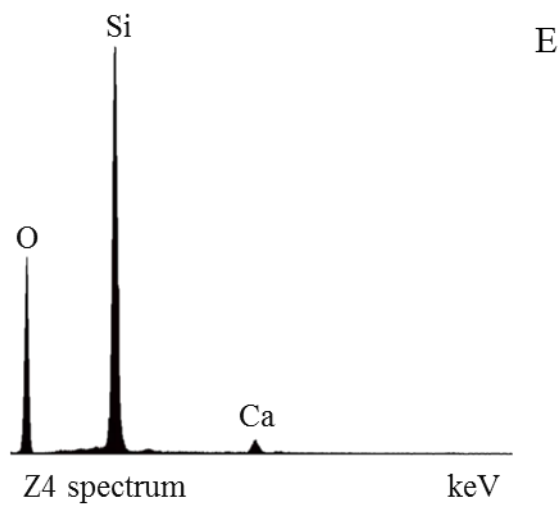
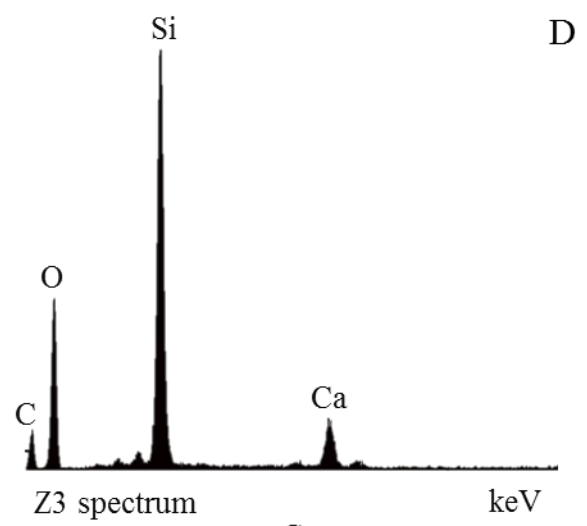
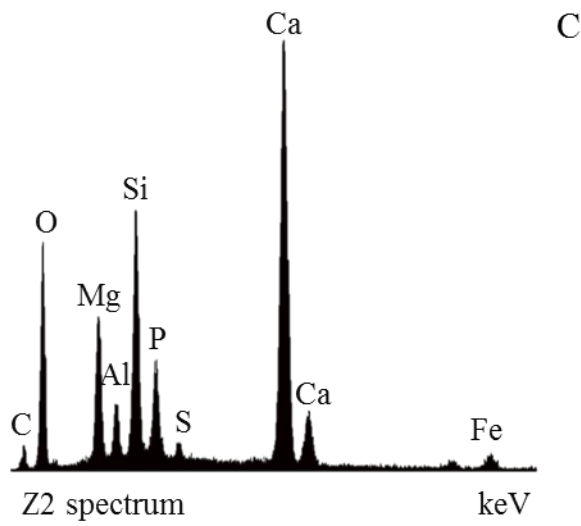
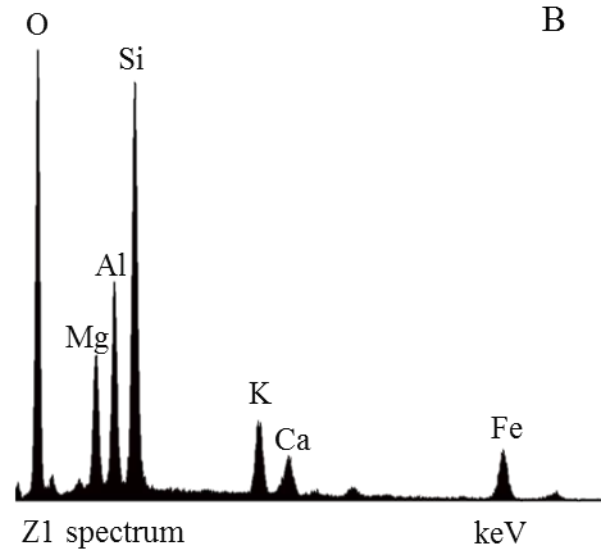
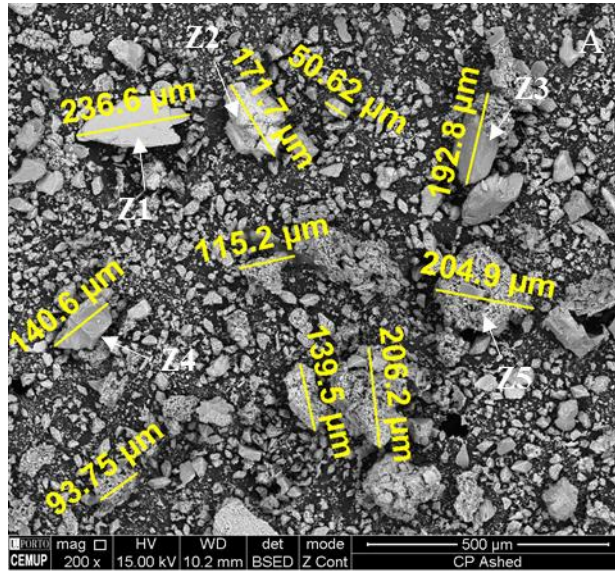
B - Espectro EDS Z1 de Aluminossilicato com Mg, K, Ca e Fe.

C - Espectro EDS Z2 de aluminossilicato de cálcio com Mg, P, S e Fe.

D - Espectro EDS Z3 de silicato de cálcio.

E - Espectro EDS Z4 de silicato de cálcio.

F - Espectro EDS Z5 de aluminossilicato de cálcio com Mg, P, S e Fe.



Estampa 3: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da direita:

A – Vista geral da amostra (×75).

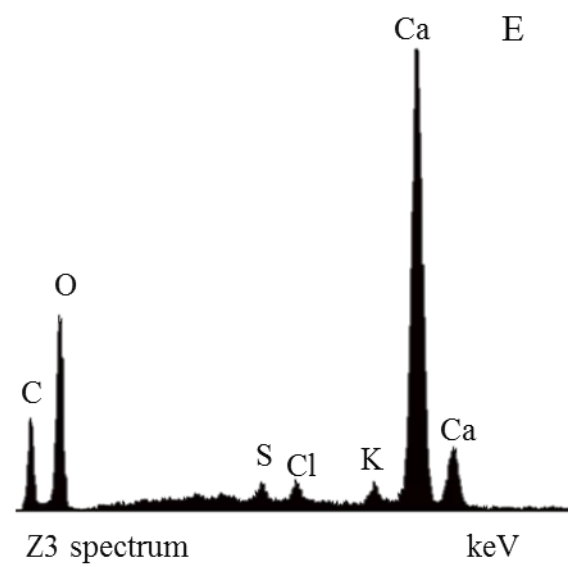
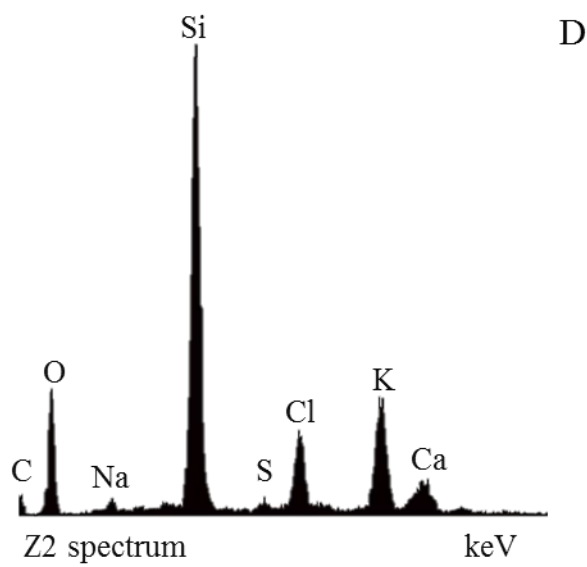
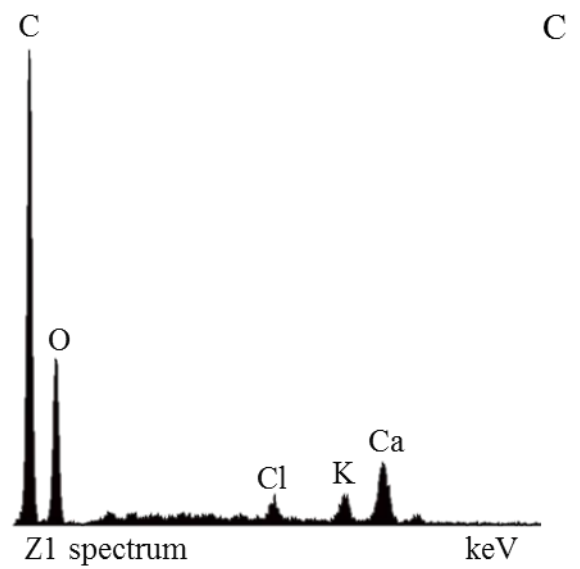
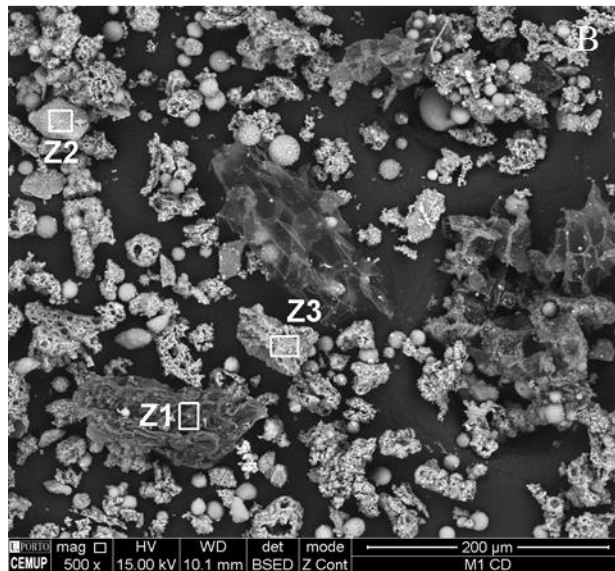
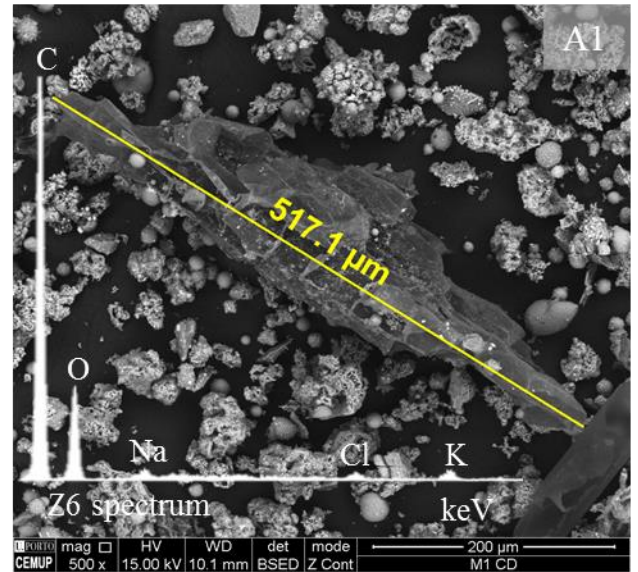
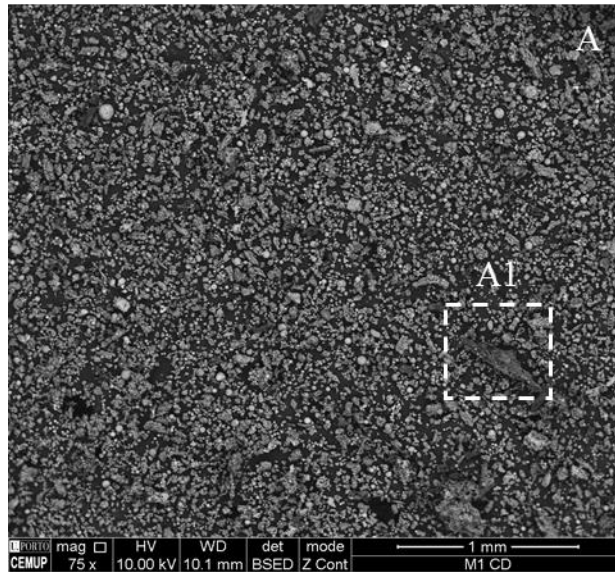
A1 – Ampliação do retângulo tracejado em “A” com medição de partícula de Char (×500).

B – Ampliação (×500) da amostra de cinzas volantes com identificação de espectros EDS Z1, Z2 e Z3.

C – Espectro EDS Z1 de Partícula de Char com Ca, K e Cl.

D – Espectro EDS Z2 de silicato com Cl, K e Ca.

E – Espectro EDS Z3 de relíquia de cálcio.



Estampa 4: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda:

A – Vista geral da amostra (×75)

B – Ampliação (×500) da amostra de cinzas volantes com medição de partículas e identificação de espectros EDS Z1, Z2, Z3.

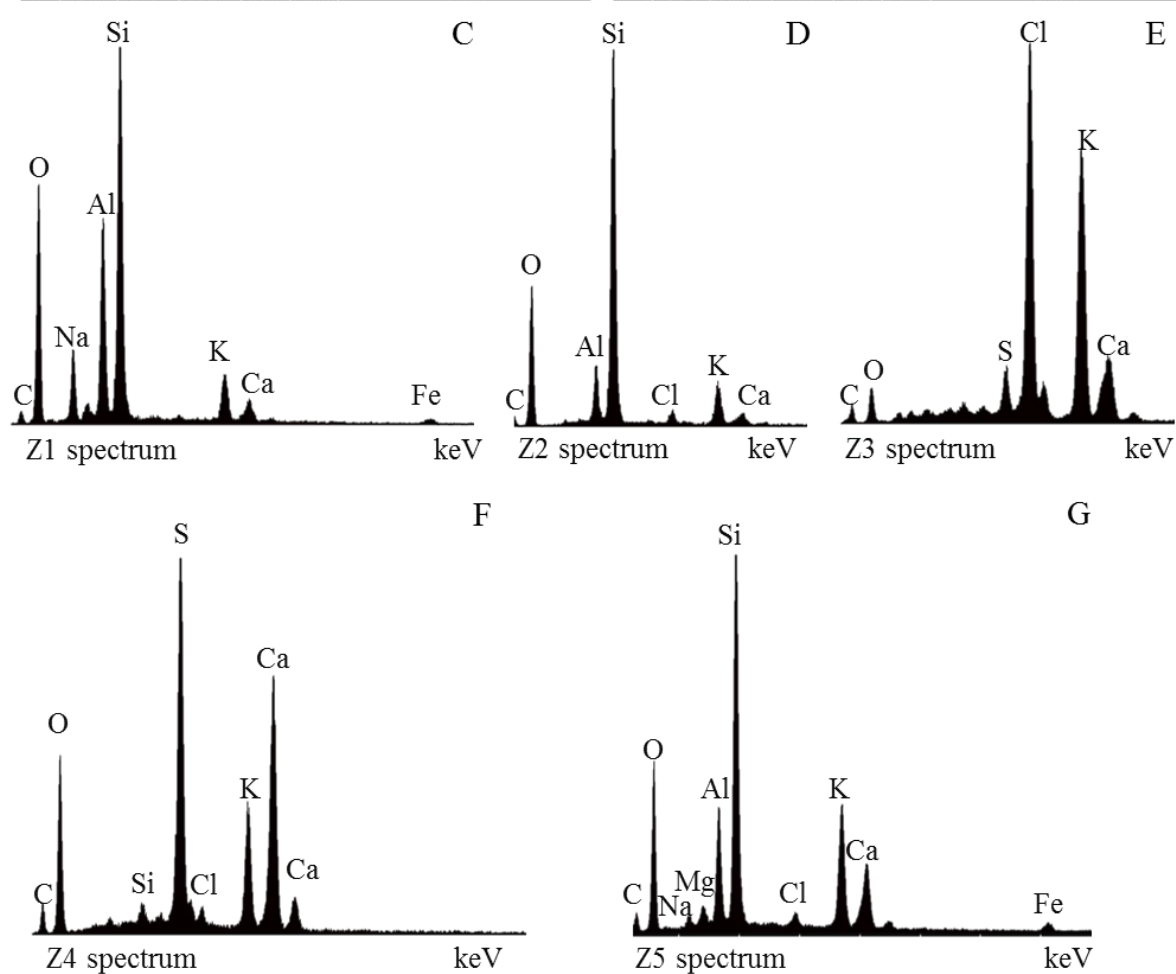
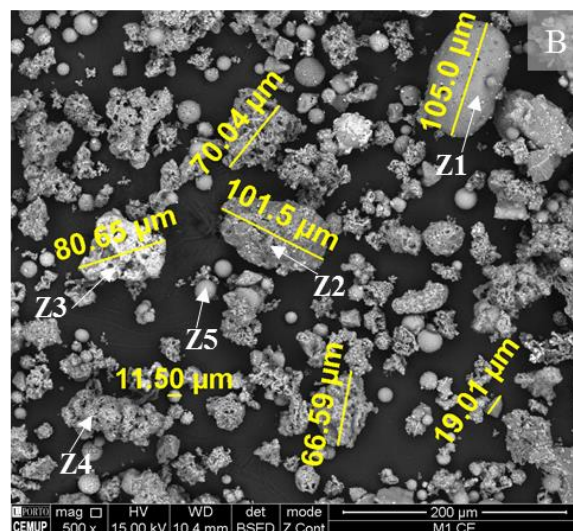
C – Espectro EDS Z1 de aluminossilicato com Na, Ca, K e Fe.

D – Espectro EDS Z2 de aluminossilicato com Cl, K e Ca.

E – Espectro EDS Z3 de partícula de cloreto de potássio com S e Ca.

F – Espectro EDS Z4 de Sulfato de cálcio com K, Si e Cl.

G – Espectro EDS Z5 de aluminossilicato com Cl, K Ca, Na, Mg e Fe.



Estampa 4 (continuação): Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda:

H – Ampliação de “aglomerado de esferas” (×750)

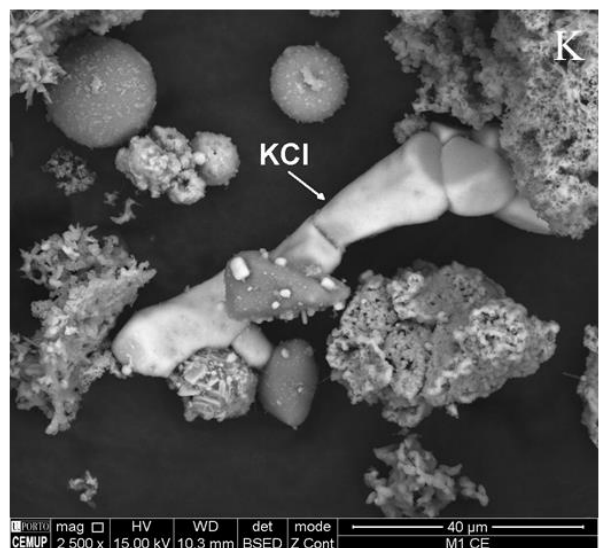
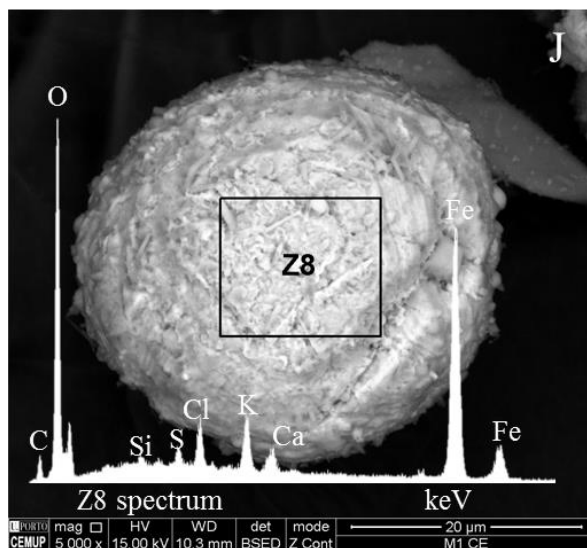
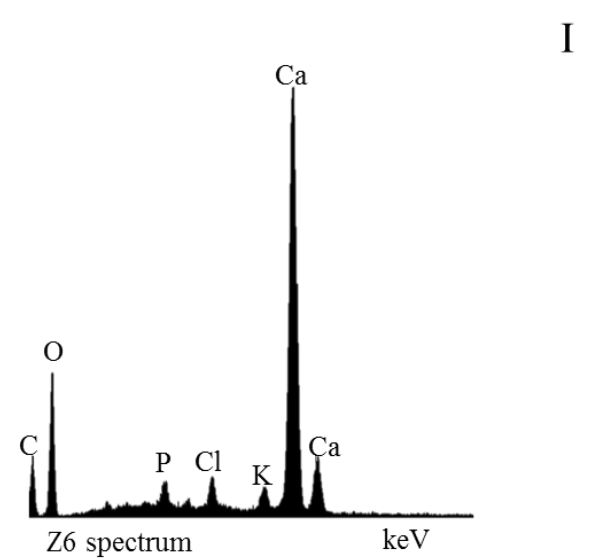
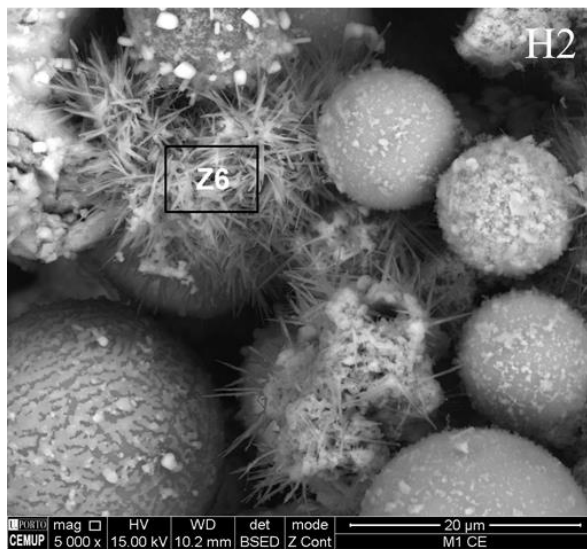
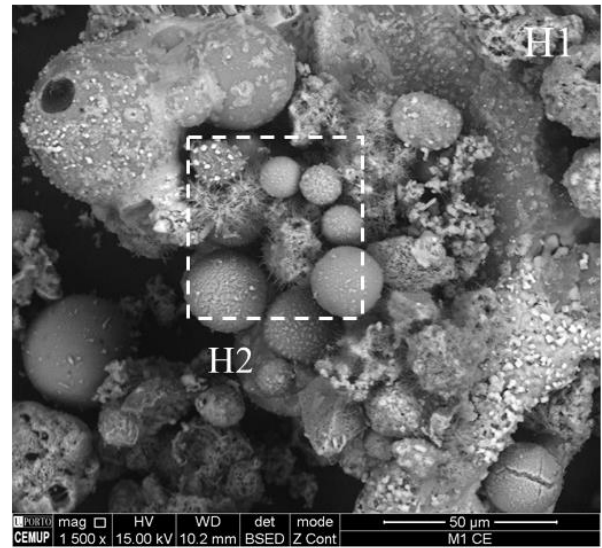
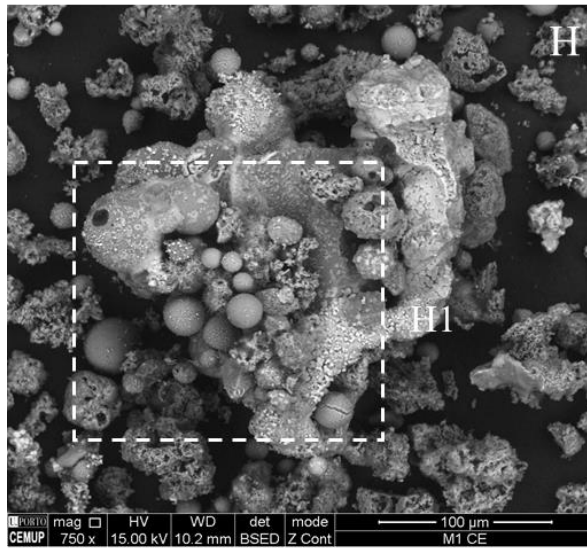
H1 – Ampliação do retângulo tracejado em “H” com destaque para esferas (×1500).

H2 – Ampliação do retângulo tracejado em “H1” com identificação de espectro EDS Z6.

I – Espectro EDS Z6 de relíquia de cálcio com P, Cl e K.

J – Exemplo de Ferrosfera (×5000)

K – Exemplo de partícula de cloreto de potássio (×2500)



Estampa 5: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no permutador:

A – Vista geral da amostra ($\times 75$)

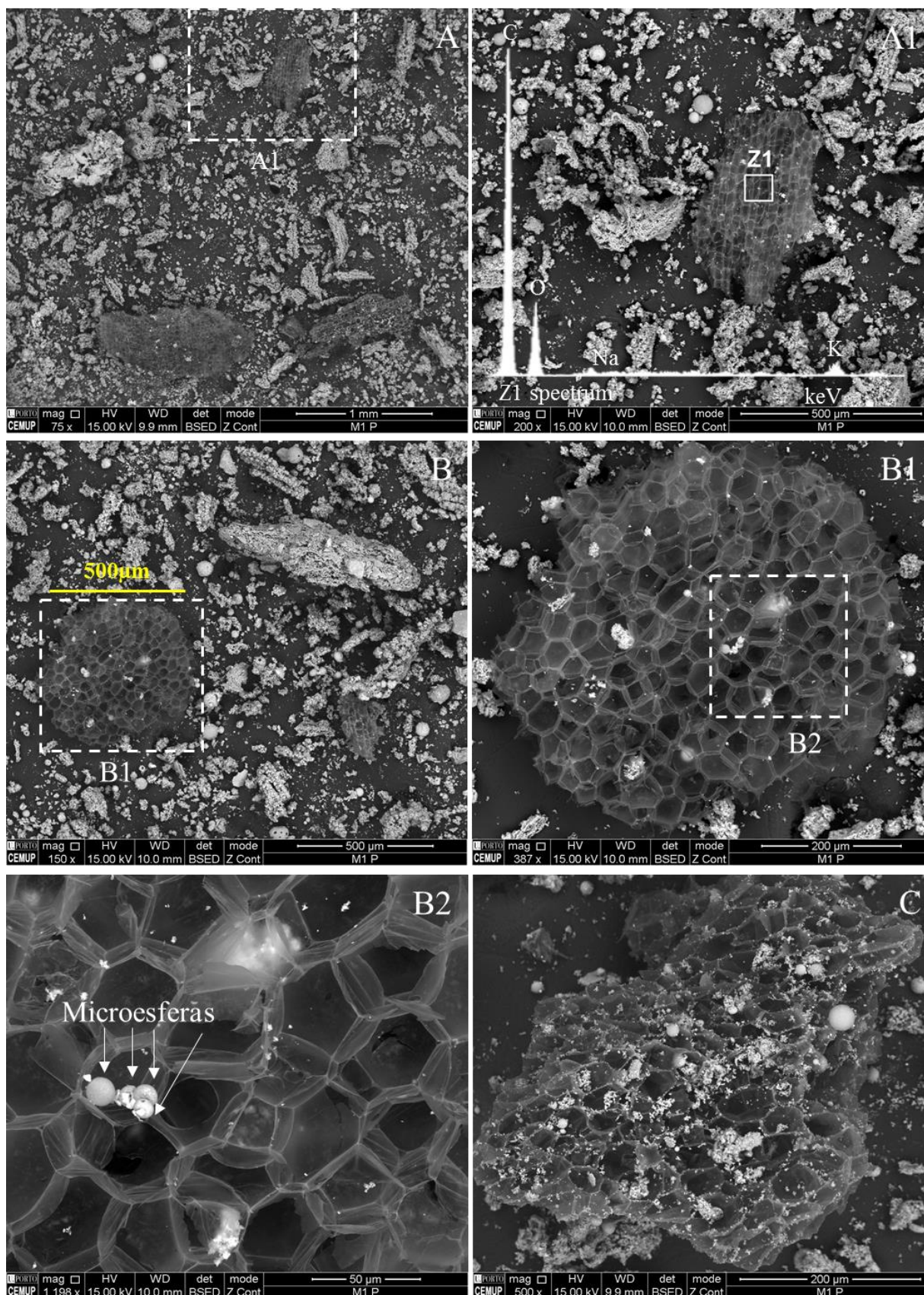
A1 – Ampliação do retângulo tracejado em “A” com partícula de Char ($\times 200$) e respetivo Espectro EDS Z1.

B – Vista geral de amostra de cinzas recolhidas no precipitador com destaque para partícula de char com raio $>500\mu\text{m}$ ($\times 150$).

B1 – Ampliação do retângulo tracejado em “B” com partícula de Char ($\times 387$).

B2 – Ampliação do retângulo tracejado em “B1” com destaque para algumas das microesferas presentes na partícula ($\times 1198$).

C – Partícula de char com esferas e possivelmente algum cálcio ($\times 500$).



**Estampa 6: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda
(Fração leve após flutuação com água):**

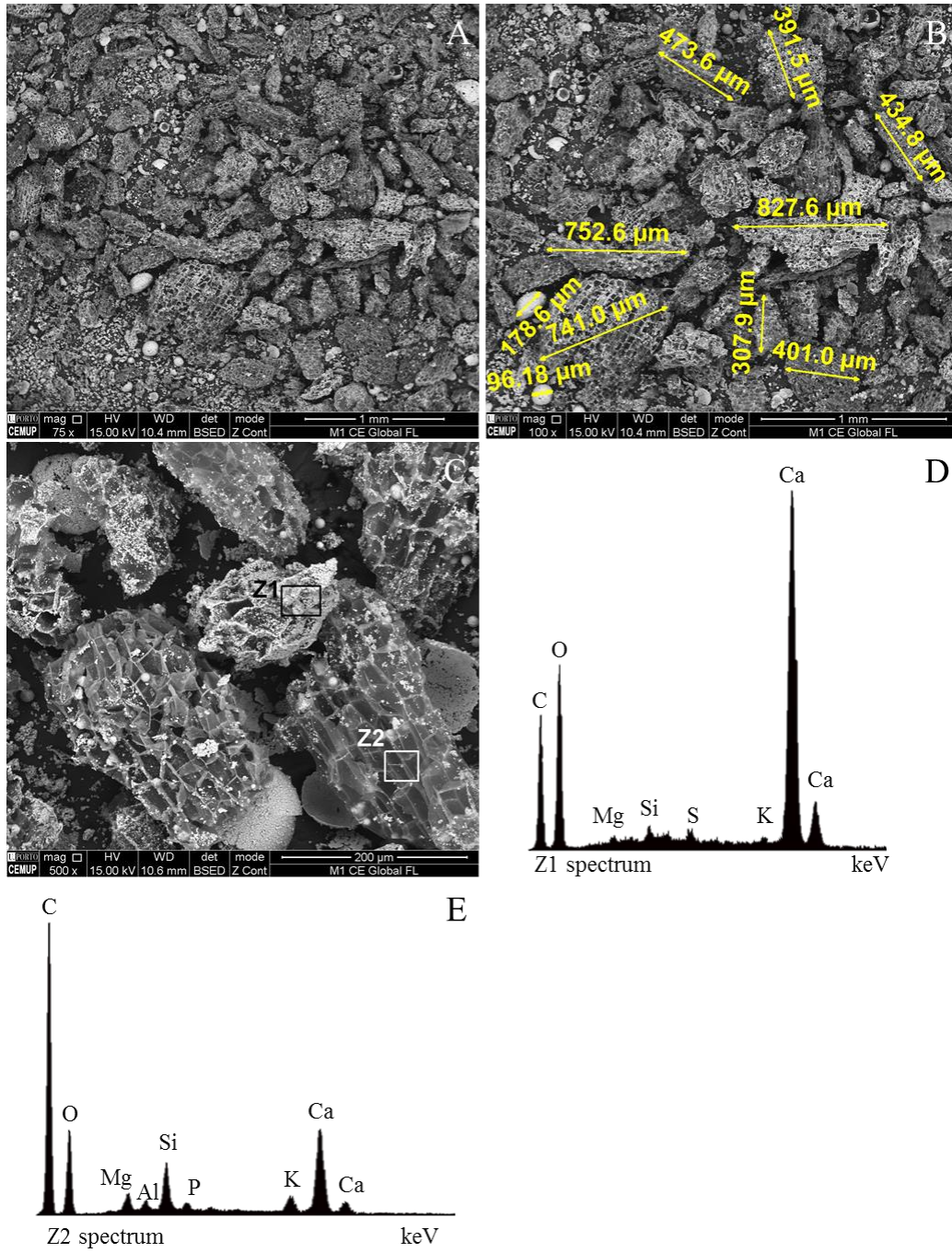
A - Vista geral da amostra (×75).

B - Medição de algumas partículas (×100).

C – Ampliação de partículas (×500) e identificação espectro EDS Z1 e Z2.

D – Espectro EDS Z1 de partícula cálcio com Mg, Al, Si, S e K.

E – Espectro EDS Z2 de partícula de char com Ca, Mg, Al, Si, P e K.



**Estampa 7: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda
(Fração insolúvel após lavagem simples com água):**

A – Vista geral da amostra (×100)

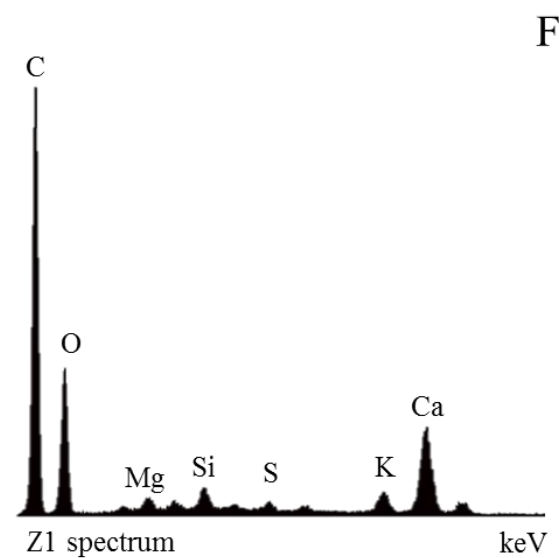
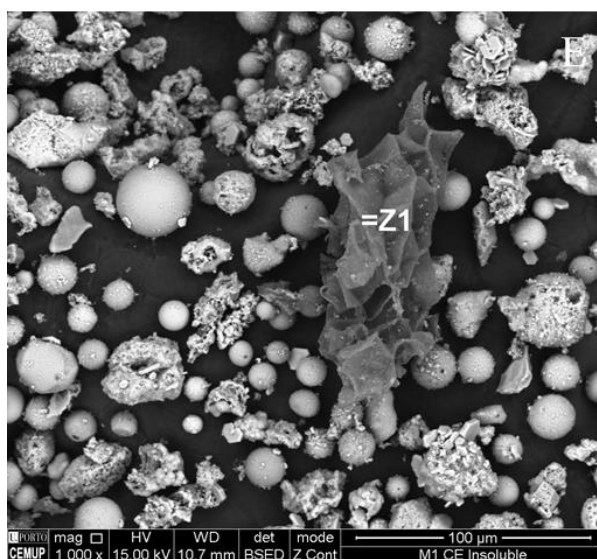
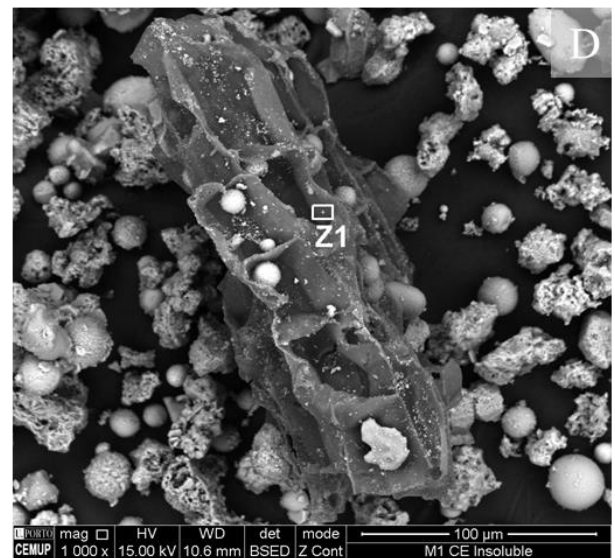
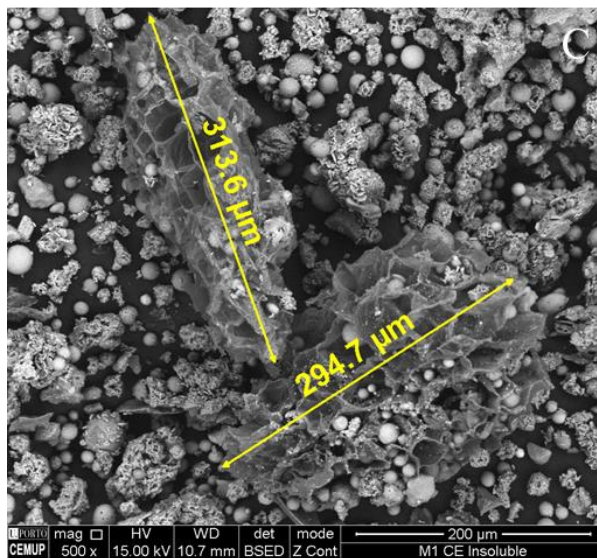
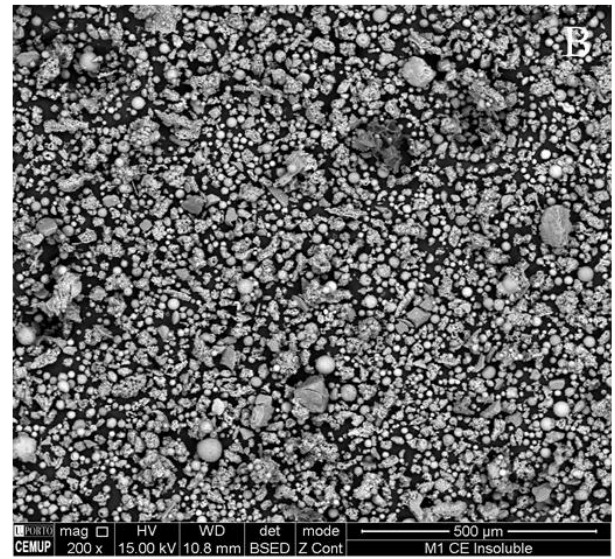
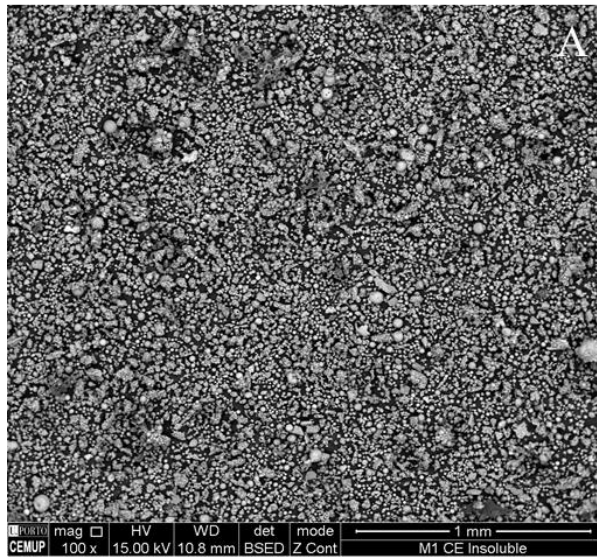
B – Vista geral da amostra (×200).

C – Medição de duas partículas de char (×500).

D – Exemplo de partícula de char com identificação de espectro EDS Z1 (×1000)

E – Exemplo de partícula de char com espectro igual a EDS Z1 (×1000)

F – Espectro EDS Z1 de partícula de char com Ca, Mg, K, Si e S.



**Estampa 8: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda
(Fração solúvel após lavagem simples com água):**

A – Vista geral da amostra (×75) e identificação de espectros EDS Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5

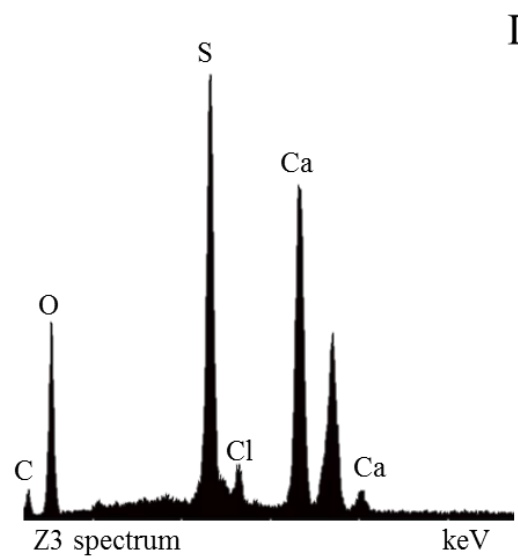
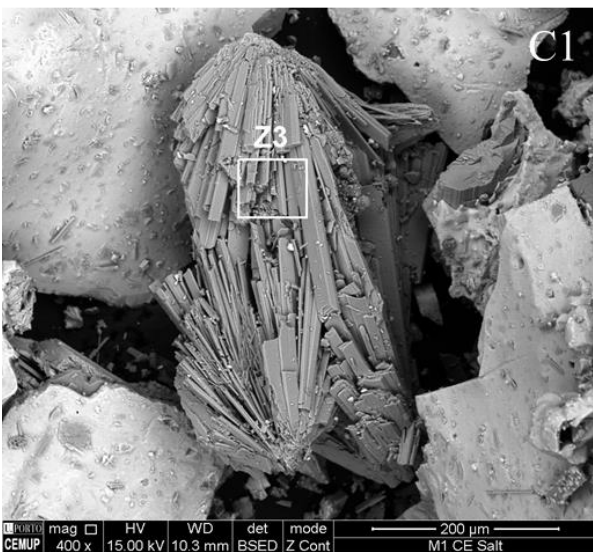
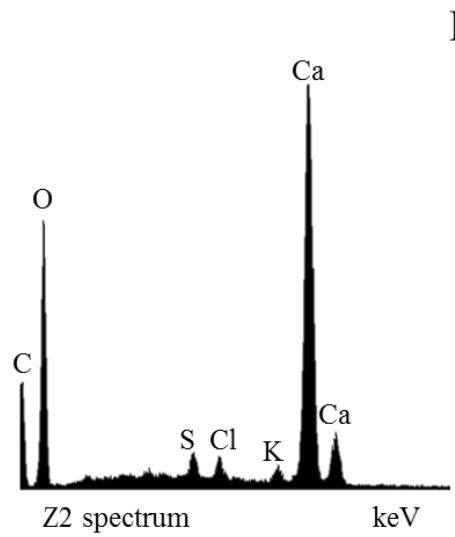
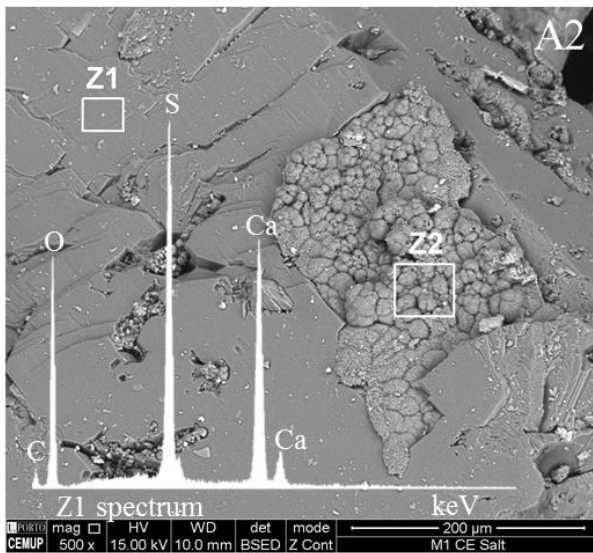
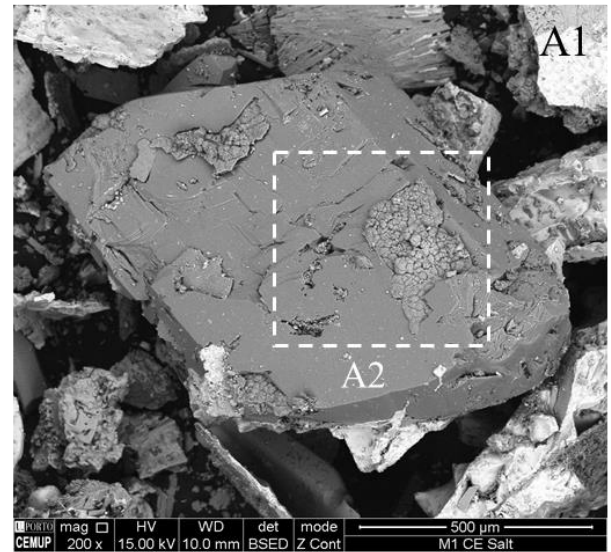
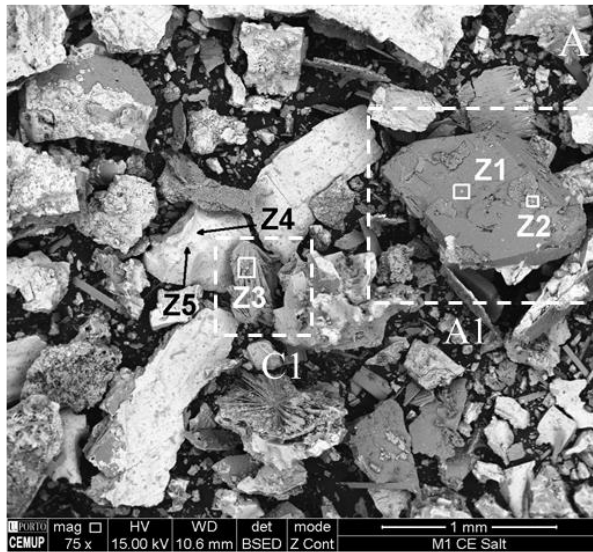
A1 – Ampliação do retângulo tracejado em “A” (×200).

A1 – Ampliação do retângulo tracejado em “A1” (×500) e espectro EDS Z1 de sulfato de cálcio.

B – Espectro EDS Z2 de carbonato de cálcio.

C – Ampliação do retângulo tracejado em “A2” (×400) e identificação de espectro EDS Z3.

D – Espectro EDS Z3 de partícula de sulfato de cálcio.



Estampa 8 (continuação): Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda (Fração solúvel após lavagem simples com água):

E – Vista geral da amostra (×1000), identificação de espectros EDS Z4 e Z5 e espectro EDS Z4 de cloreto de potássio.

F – Espectro EDS Z5 de sulfato de cálcio com K e Cl.

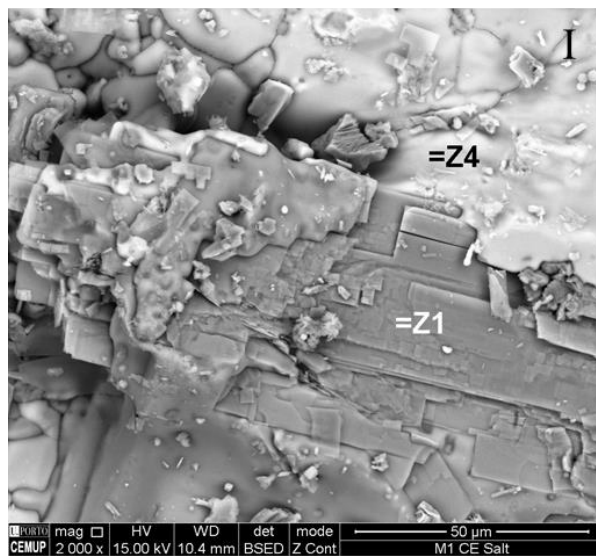
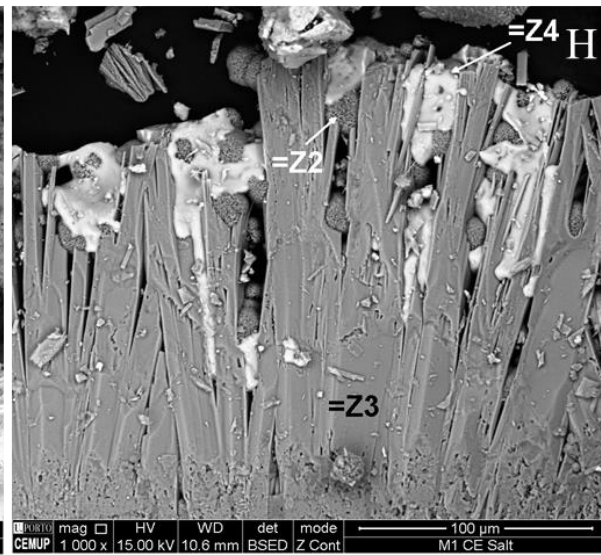
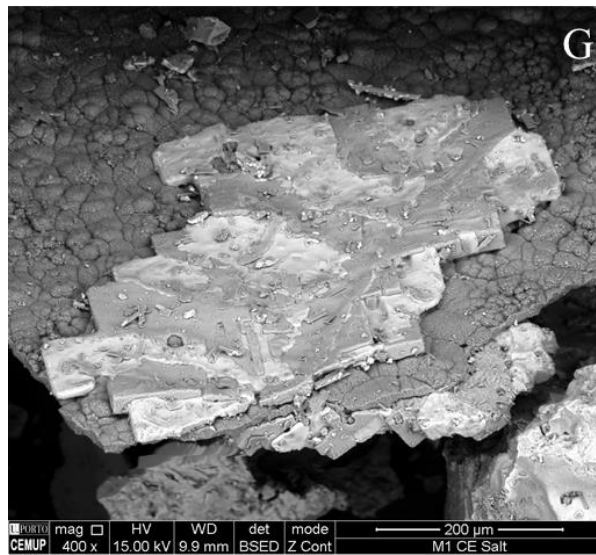
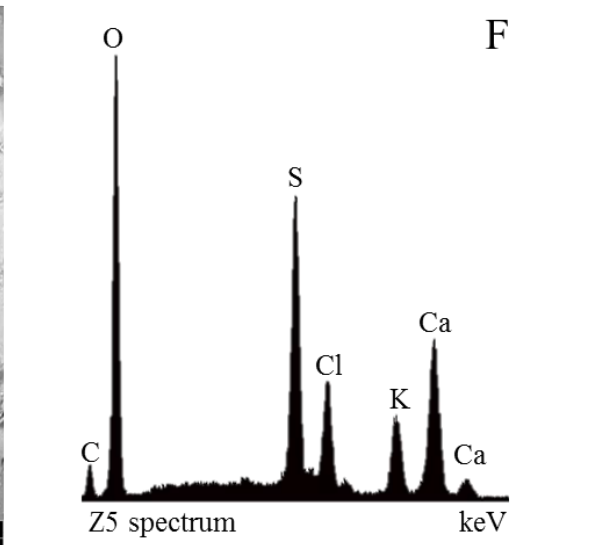
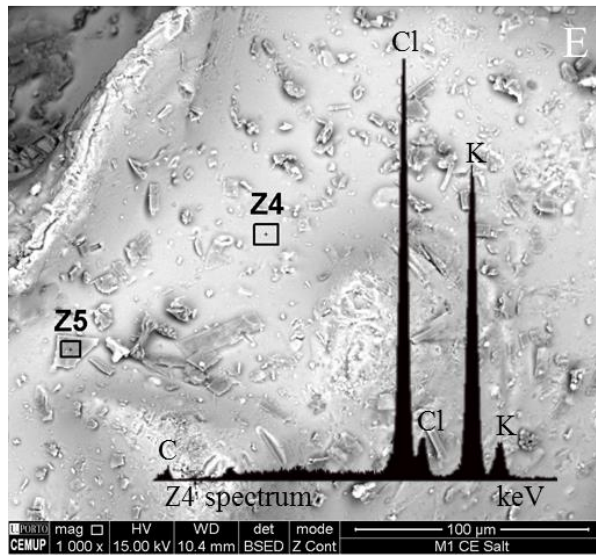
G – Ampliação de “placa” de cloreto de potássio (×400).

A1 – Ampliação do retângulo tracejado em “A1” (×500) e espectro EDS Z1 de sulfato de cálcio.

H – Ampliação de amostra (×1000) e identificação de espectro EDS Z2, Z3 e Z4.

H – Ampliação de amostra (×2000) e identificação de espectro EDS Z1 e Z4.

J – Ampliação de amostra (×2000) e identificação de espectro EDS Z2 e Z4.



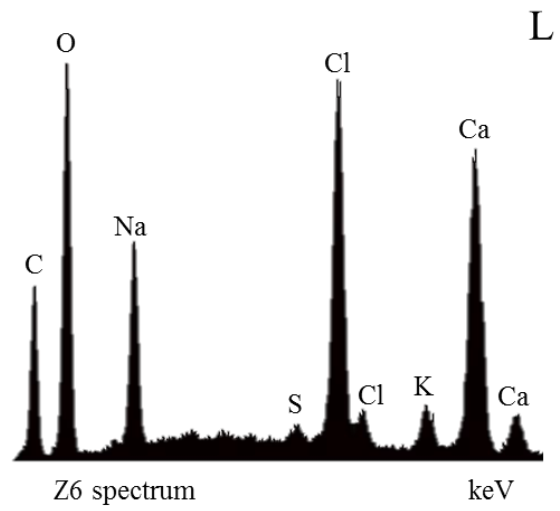
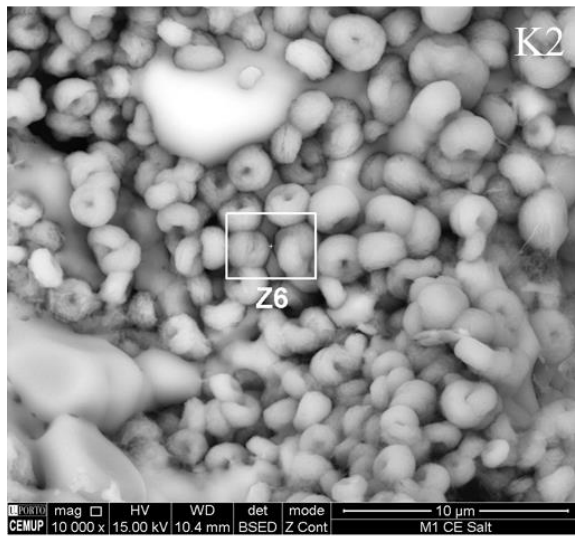
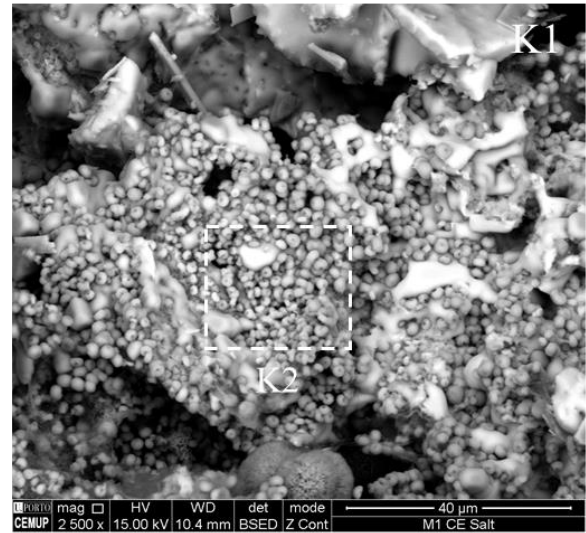
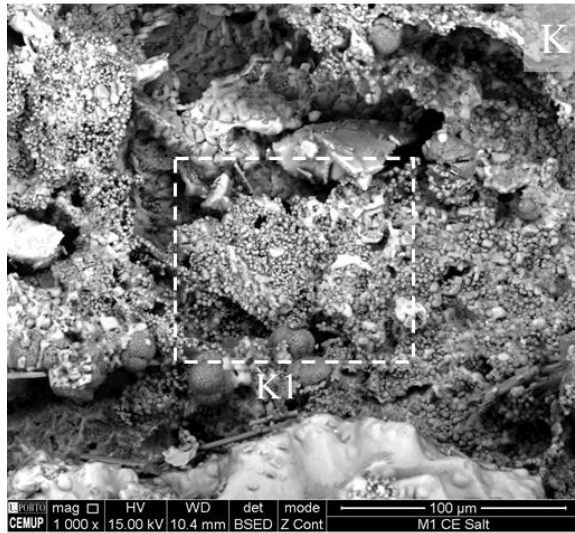
Estampa 8 (continuação): Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda (Fração solúvel após lavagem simples com água):

K – Ampliação da amostra ($\times 1000$).

K1 – Ampliação do retângulo tracejado em “K” ($\times 2500$).

K2 – Ampliação do retângulo tracejado em “K1” ($\times 10\,000$) e identificação de espectro EDS Z6.

L – Espectro EDS Z6 de cloreto de cálcio.



**Estampa 9: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda
(Fracção >75 µm):**

A – Vista geral da amostra (×75) e identificação de espectro EDS Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5.

B – Espectro EDS Z1 de partícula de char com Ca.

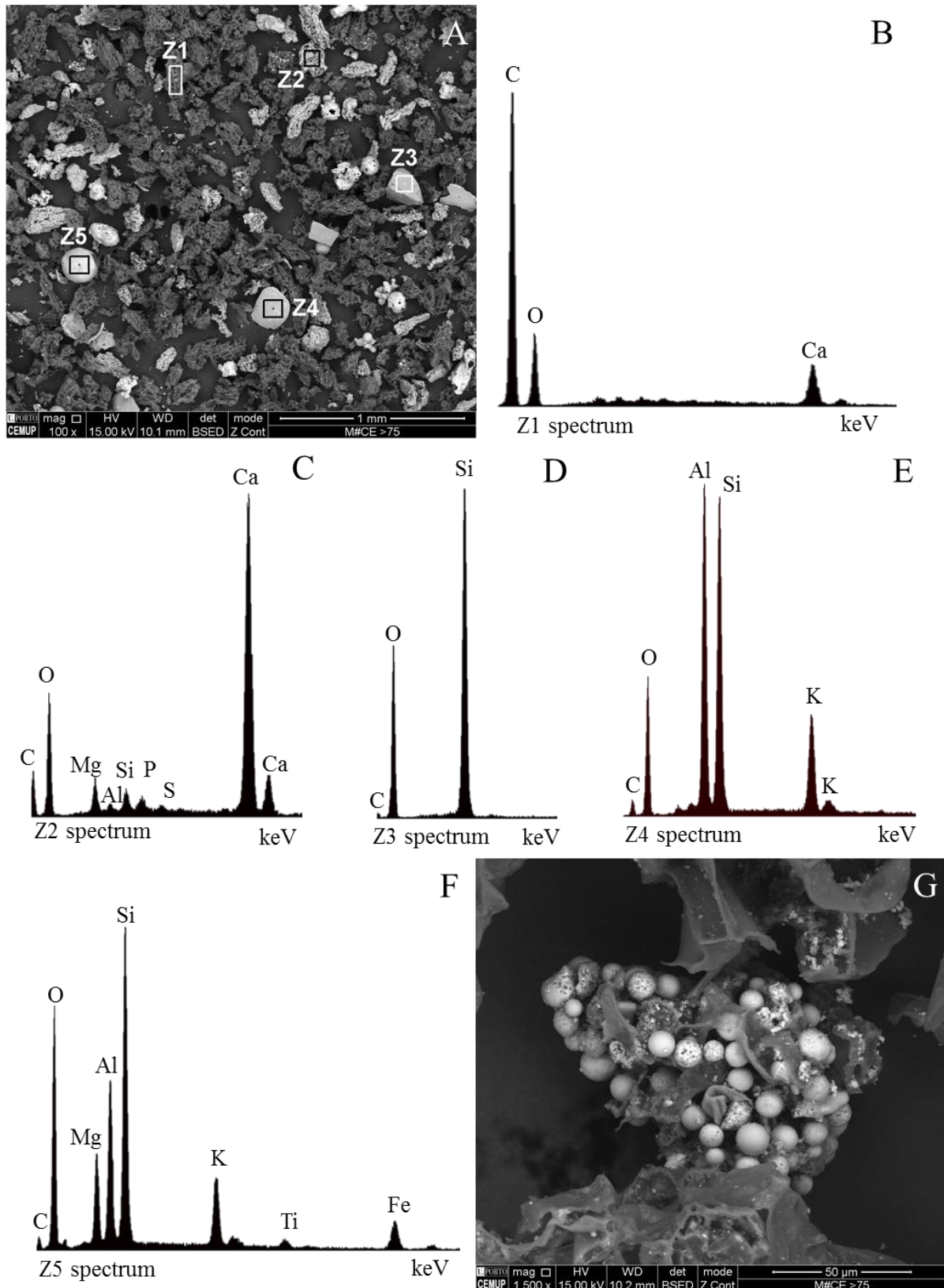
C – Espectro EDS Z2 de partícula de cálcio com Mg, Al, Si, P e S.

D – Espectro EDS Z3 de silicato.

E – Espectro EDS Z4 de aluminossilicato de potássio.

E – Espectro EDS Z5 de aluminossilicato com Mg, K, Ti e Fe.

G – Aglomerado de esferas (×1500)



**Estampa 10: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda
(Fração leve após flutuação em água da fração >75 µm):**

A – Vista geral da amostra (×100)

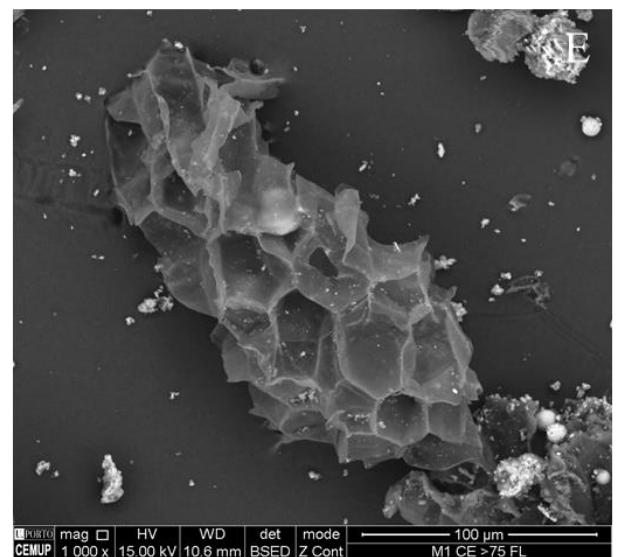
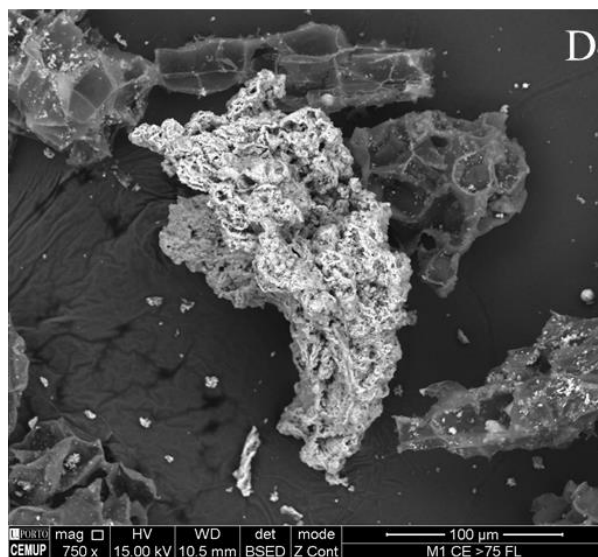
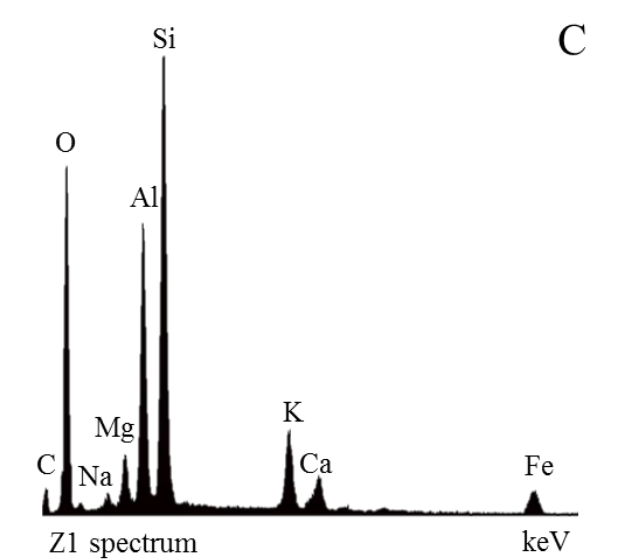
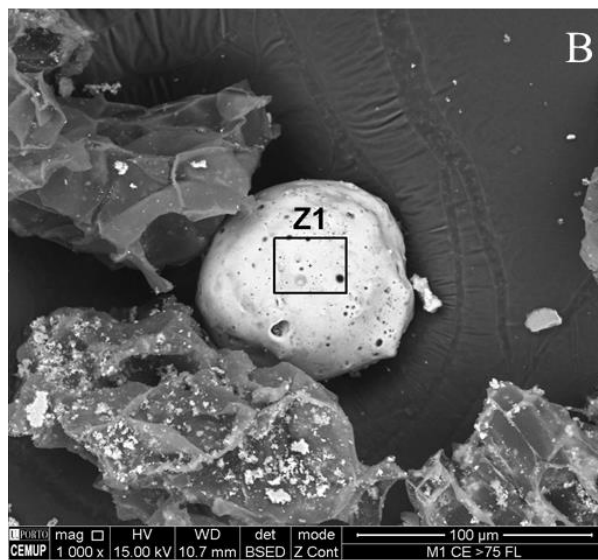
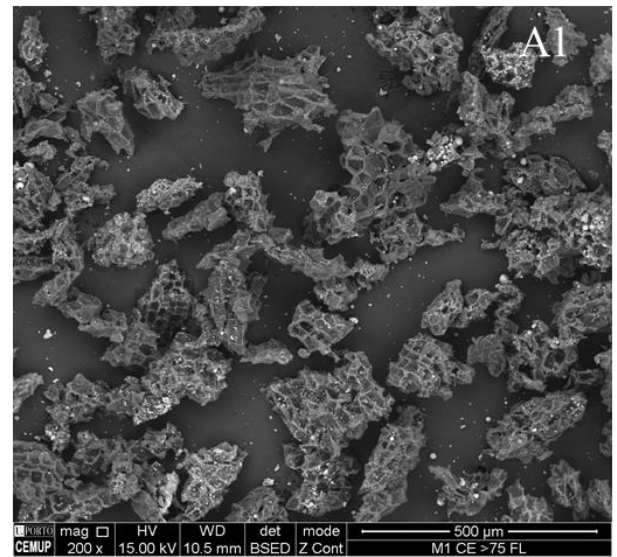
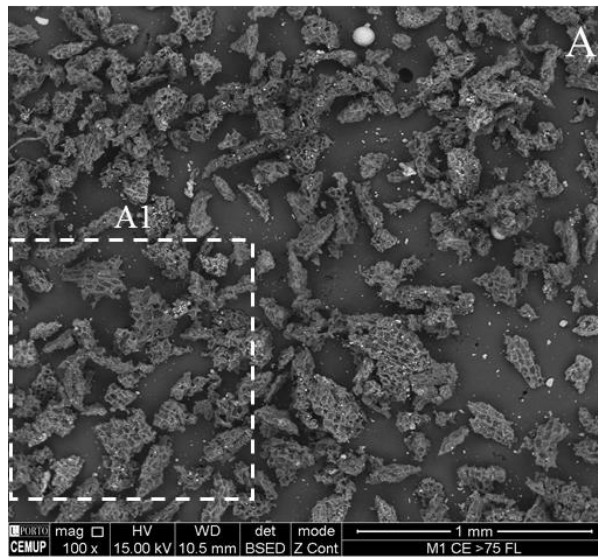
A1 – Ampliação do retângulo tracejado em “A” com partículas de Char (×200).

B – Ampliação de esfera (×1000) e identificação de espectro EDS Z1.

C – Espectro EDS Z1 de esfera alumino silicatada com Na, Mg, K, Ca e Fe.

D – Exemplo de partícula “densa” (×750)

E – Exemplo de partícula de char (×1000)



Estampa 11: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da direita em blocos polidos:

A – Vista geral da amostra ($\times 100$)

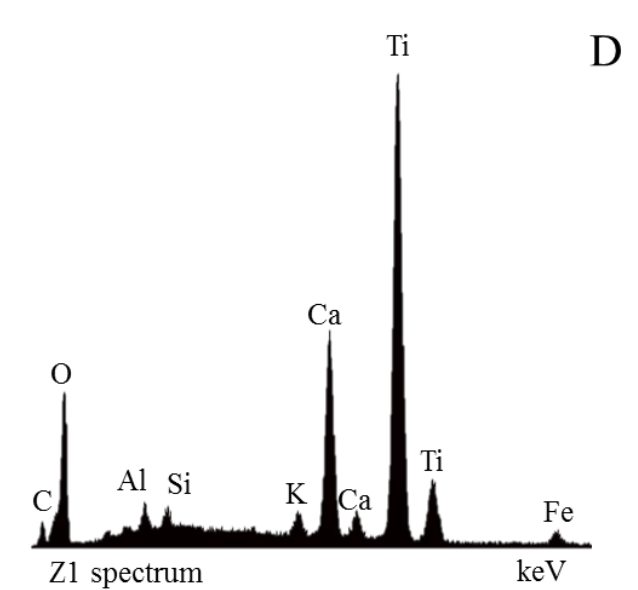
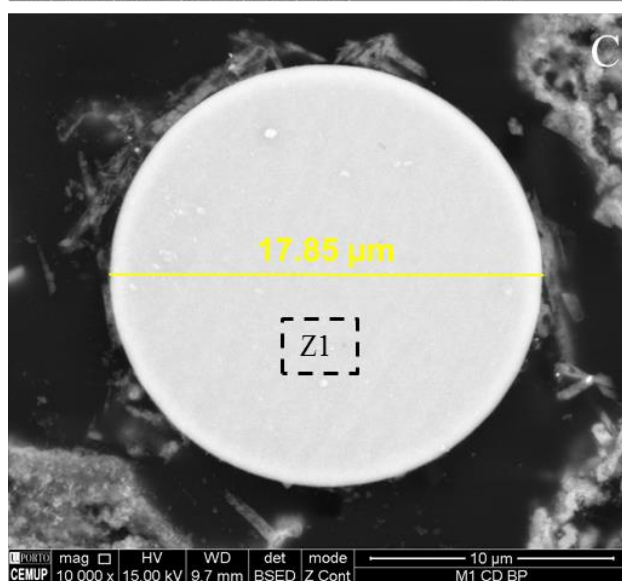
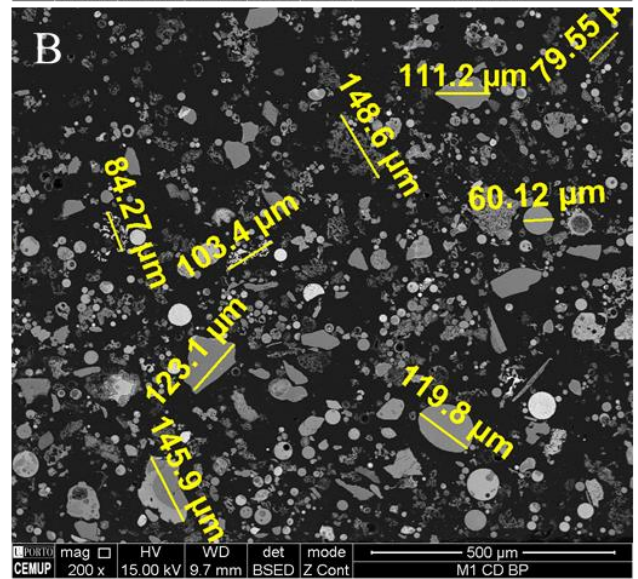
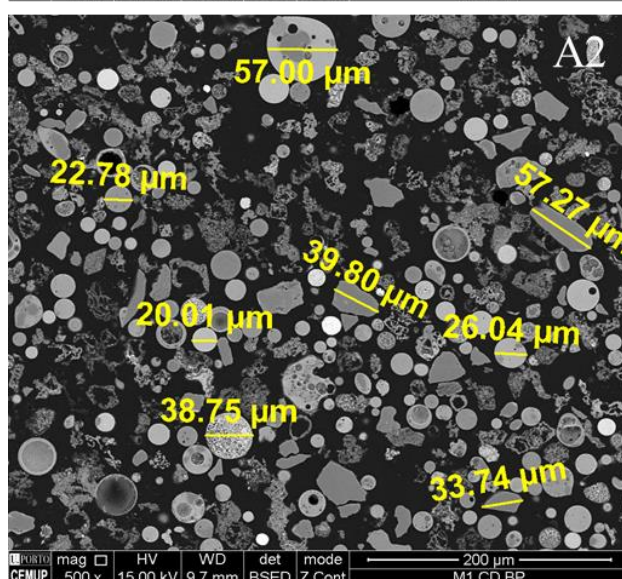
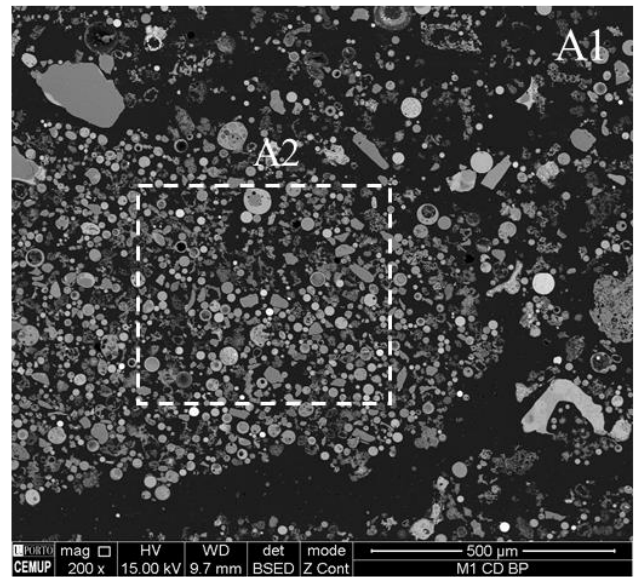
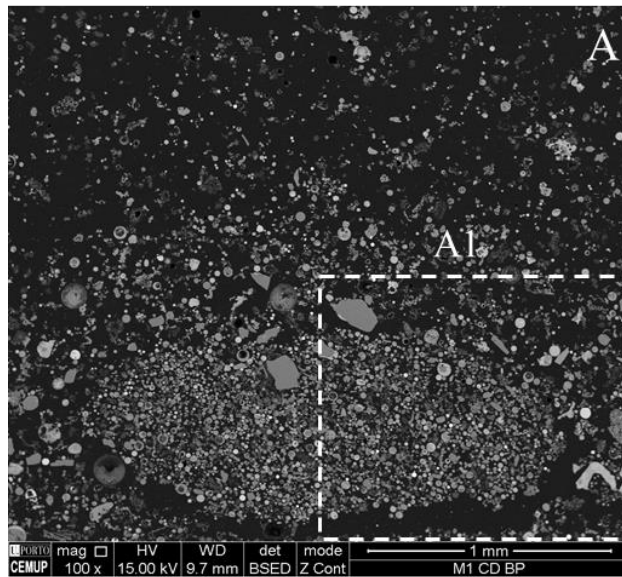
A1 – Ampliação do retângulo tracejado em “A” ($\times 200$).

A2 – Ampliação do retângulo tracejado em “A1” ($\times 200$) com medição de partículas.

B – Medição de partículas ($\times 200$)

C – Exemplo de esfera de titânio ($\times 10\,000$) com medição do diâmetro e identificação do espectro EDS Z1.

D – Espectro EDS Z1 de esfera de titânio com cálcio.



Estampa 12: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda em blocos polidos:

A – Vista geral da amostra (×200) com medição de partículas.

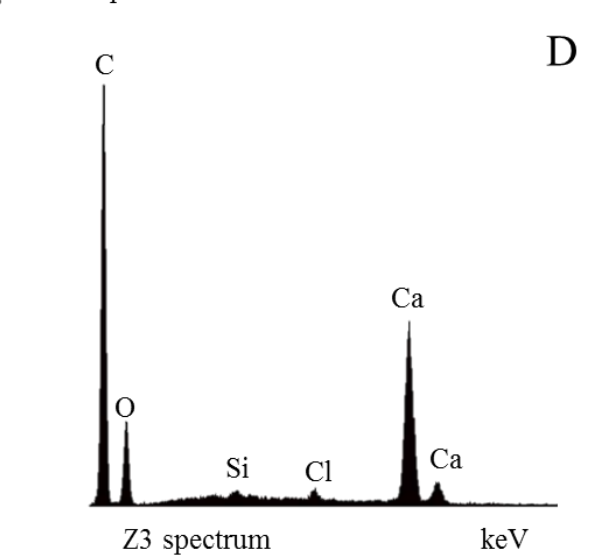
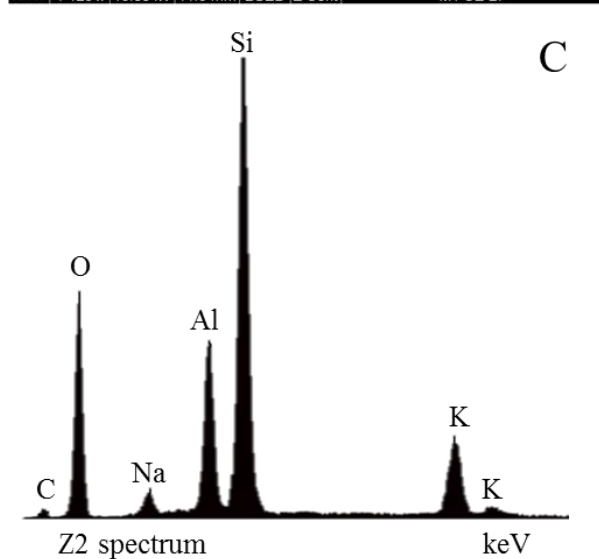
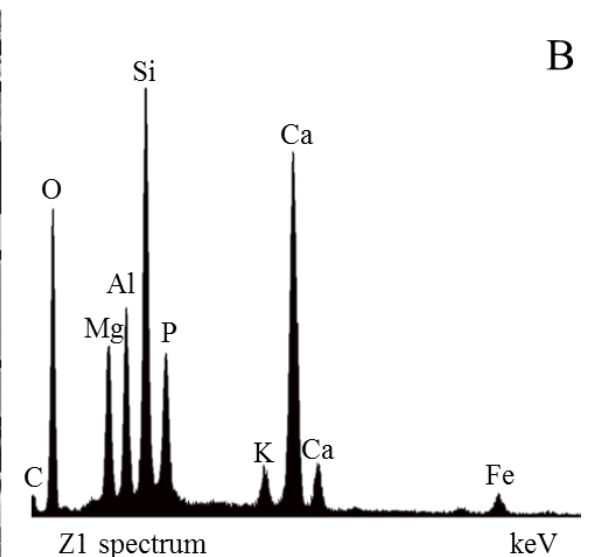
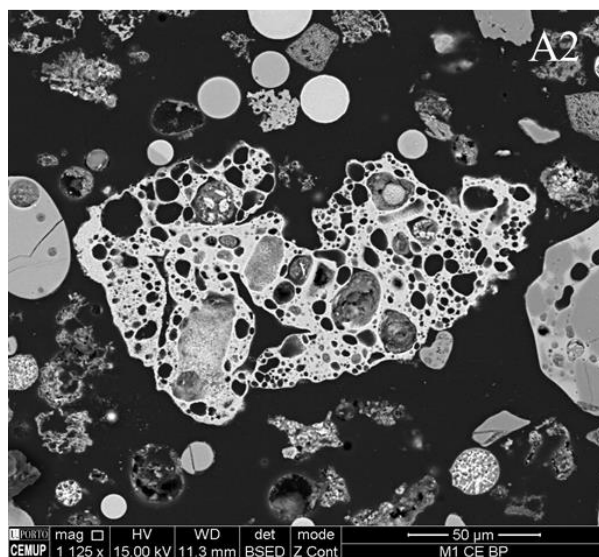
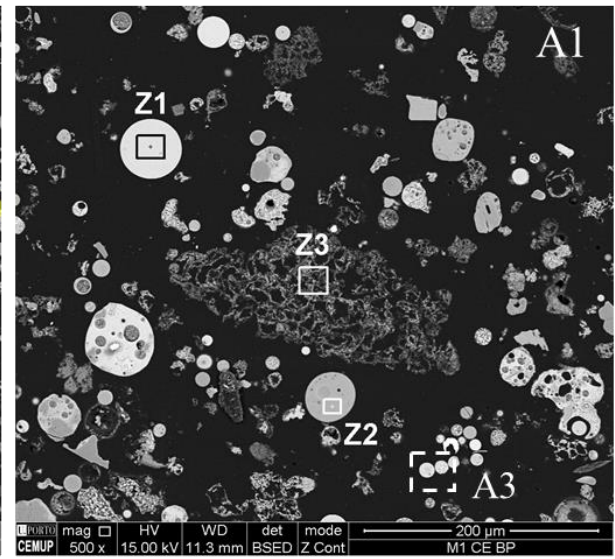
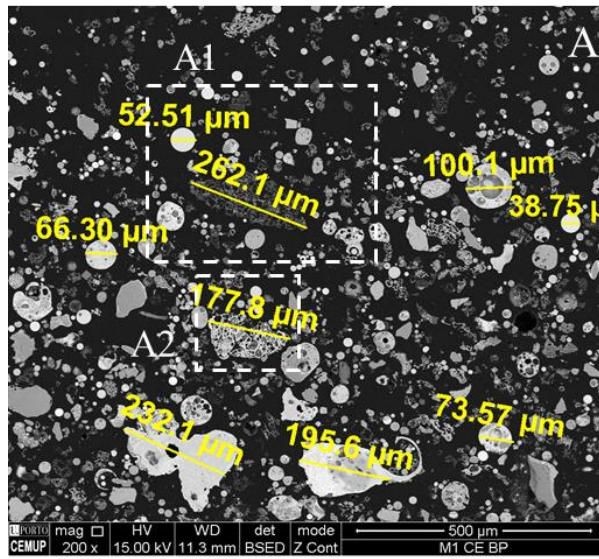
A1 – Ampliação do retângulo tracejado em “A” (×500) e identificação de espectro EDS Z1, Z2 e Z3.

A2 – Ampliação do retângulo tracejado em “A” (×1125) com destaque de partícula porosa.

B – Espectro EDS Z1 de esfera alumino silicatada de cálcio, com Mg, P, K e Fe.

C – Espectro EDS Z2 de esfera alumino silicatada com Na e K.

D – Espectro EDS Z3 de partícula de char com cálcio.



Estampa 12 (continuação): Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda em blocos polidos:

A3 – Ampliação do retângulo tracejado em “A1” ($\times 10\ 000$) contendo duas esferas e identificação dos espectros EDS Z4 e Z5.

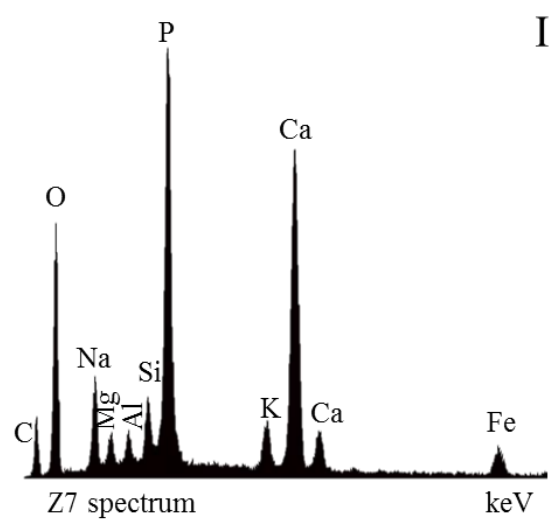
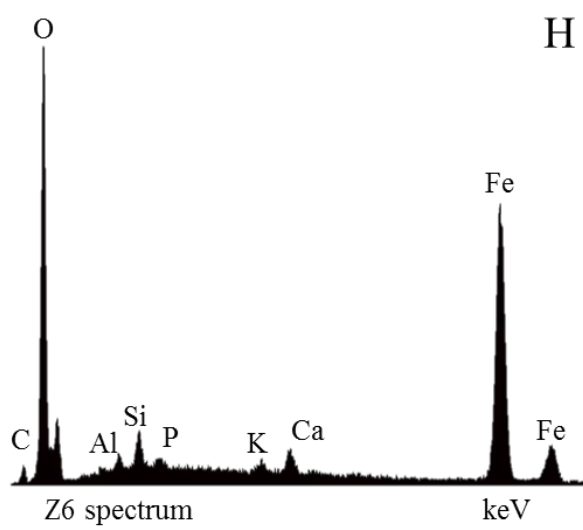
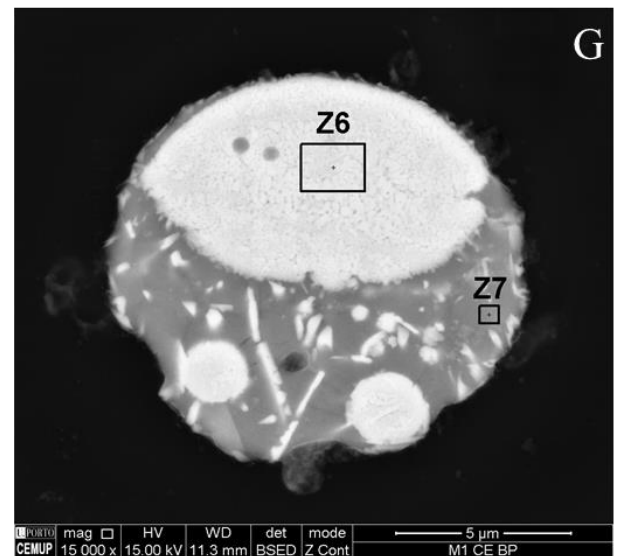
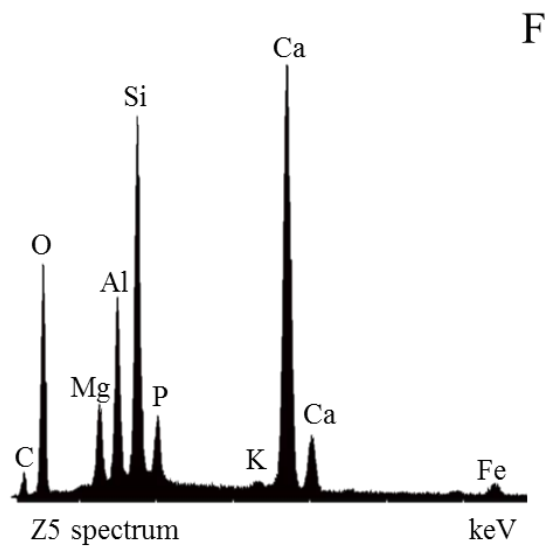
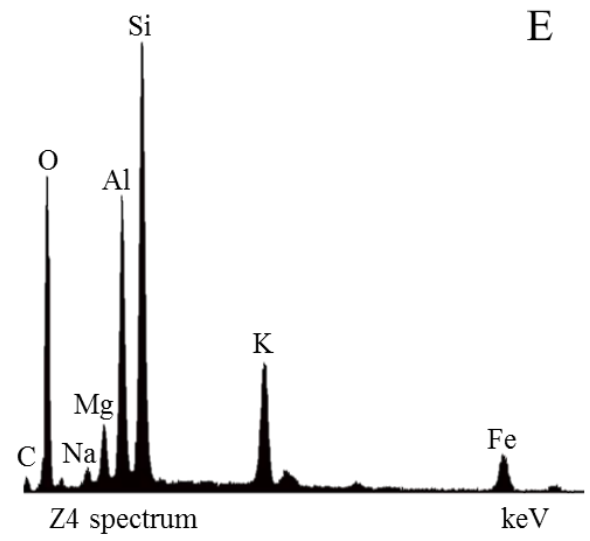
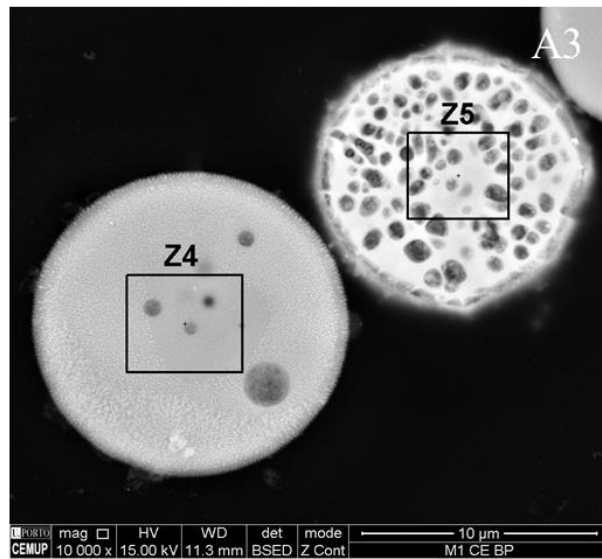
E – Espectro EDS Z4 de esfera alumino silicatada com Na, Mg, K e Fe.

F – Espectro EDS Z5 de esfera alumino silicatada de cálcio com Mg, P, K e Fe.

G – Exemplo de esfera ($\times 15\ 000$) com identificação de espectro EDS Z6 e Z7.

H – Espectro EDS Z6 de ferro.

I - Espectro EDS Z7 de fósforo e cálcio.



Estampa 12 (continuação): Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda em blocos polidos:

J – Ampliação da amostra (×2500) e identificação de espectros EDS Z8, Z9 e Z10.

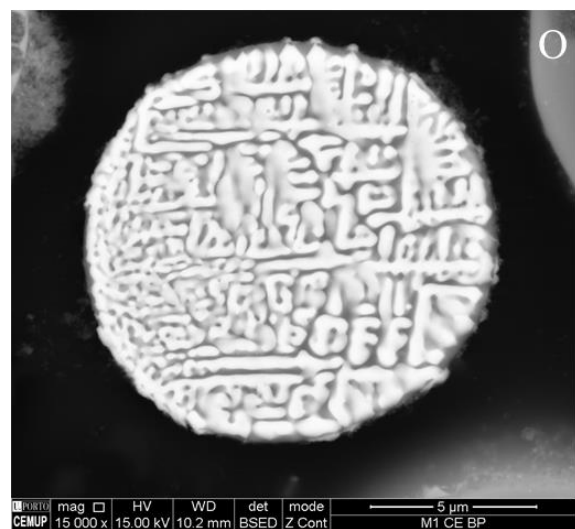
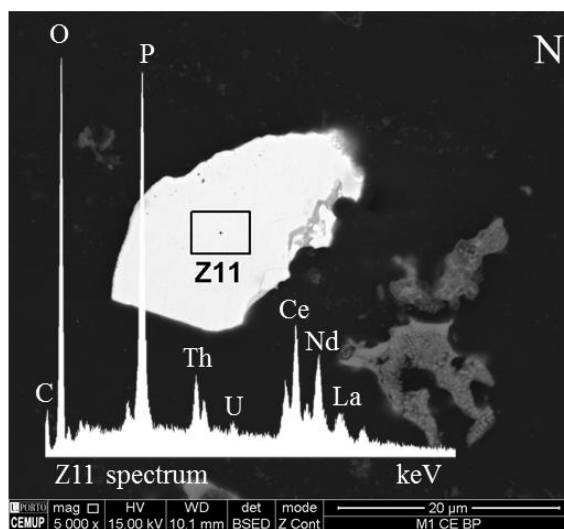
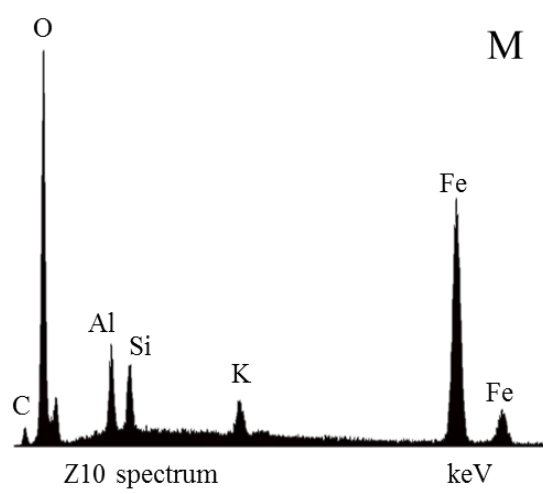
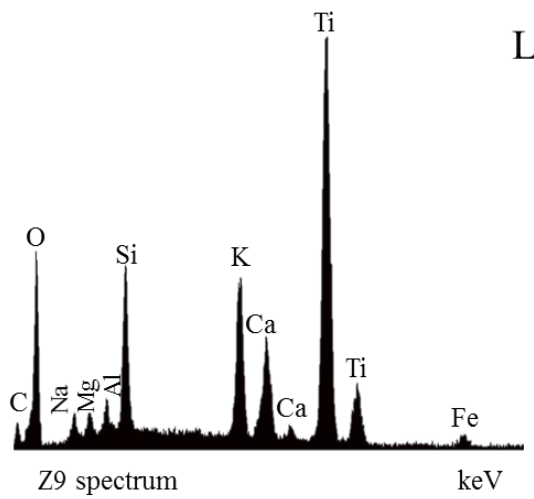
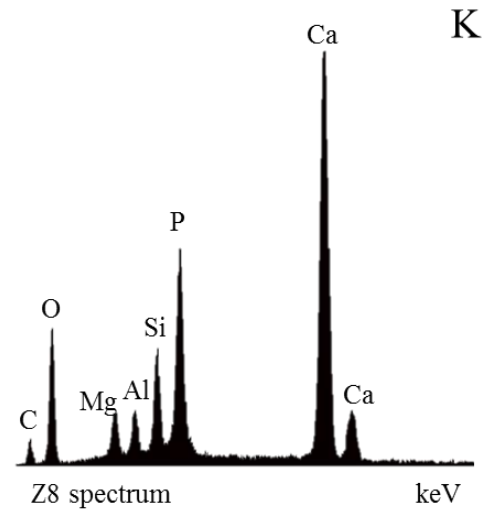
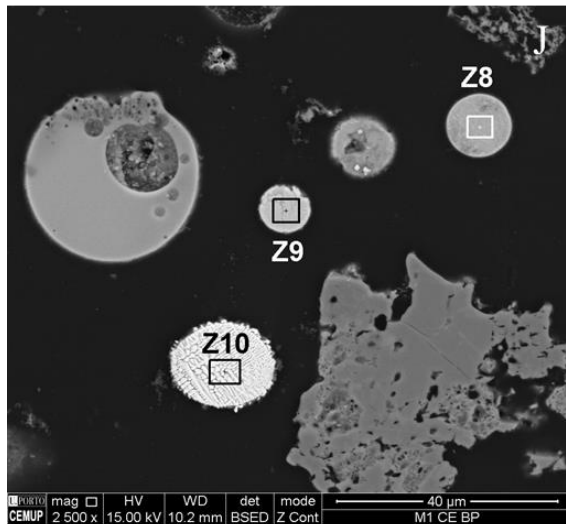
K – Espectro EDS Z1 de esfera de cálcio e fósforo Si, Al e Mg.

L – Espectro EDS Z9 de esfera de titânio com Si, K e Ca.

M – Espectro EDS Z10 de esfera de ferro com Al, Si e K.

N – Exemplo de interior de partícula de fosfato enriquecido com elementos terras (×5000).

O – Exemplo de interior de esfera de óxido de ferro (×15 000).



**Estampa 13: Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda
(Fração >75 µm) em blocos polidos:**

A – Vista geral da amostra (×100).

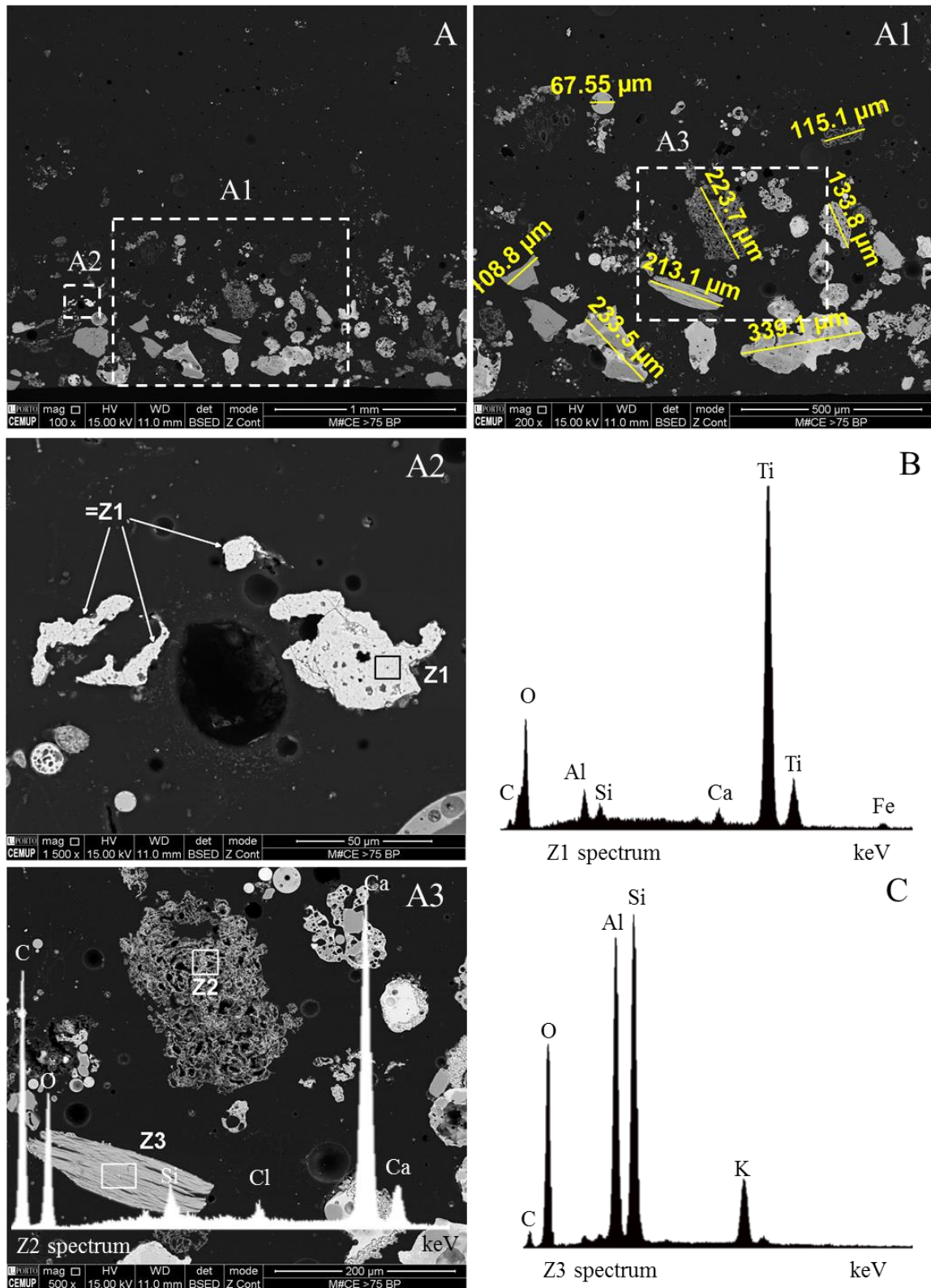
A1 – Ampliação do retângulo tracejado em “A” (×200) e medição de partículas.

A2 – Ampliação do retângulo tracejado em “A” (×1500) e identificação de espectro EDS Z1.

B – Espectro EDS Z1 de partículas de titânio com Al, Si, Ca e Fe.

A3 – Ampliação do retângulo tracejado em “A1” (×500), espectro EDS Z2 de partícula de char com Ca, Si e Cl e identificação de espectro EDS Z3.

C –Espectro EDS Z3 de aluminossilicato com potássio.



Estampa 13 (continuação): Cinzas volantes de pó de cortiça recolhidas no ciclone da esquerda (Fração >75 µm) em blocos polidos:

D – Ampliação da amostra (×500).

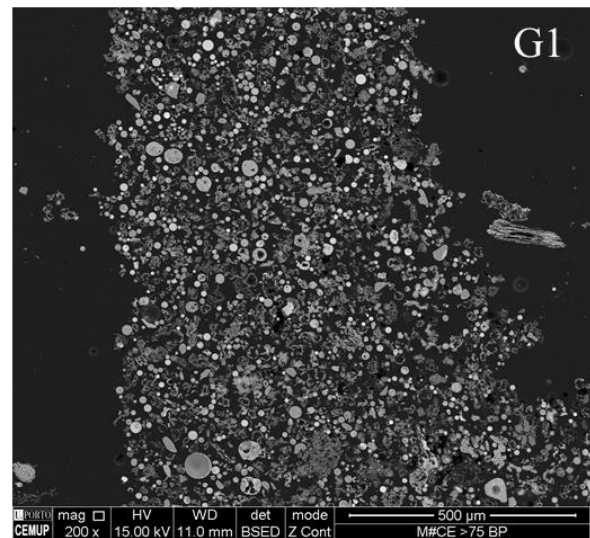
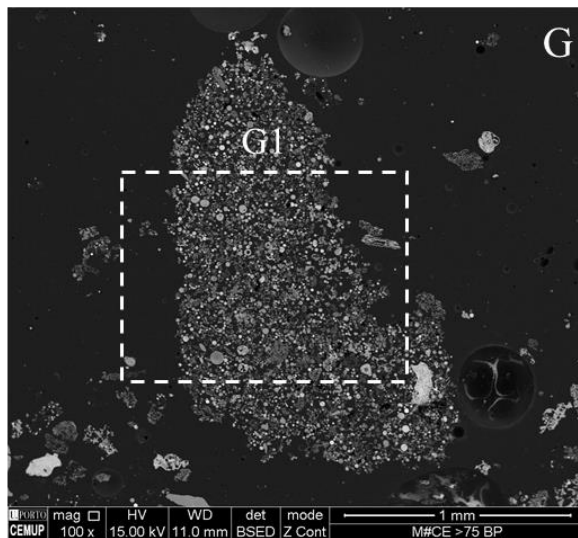
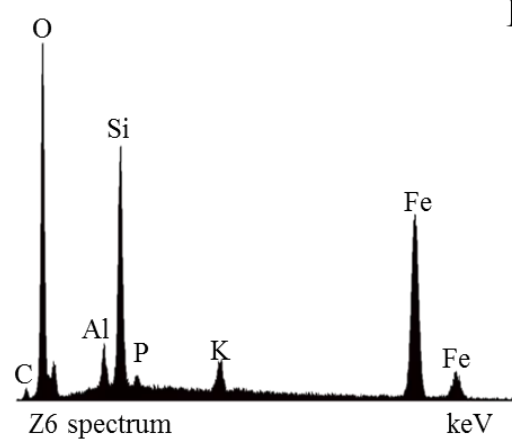
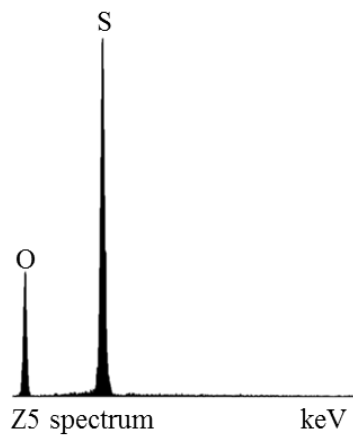
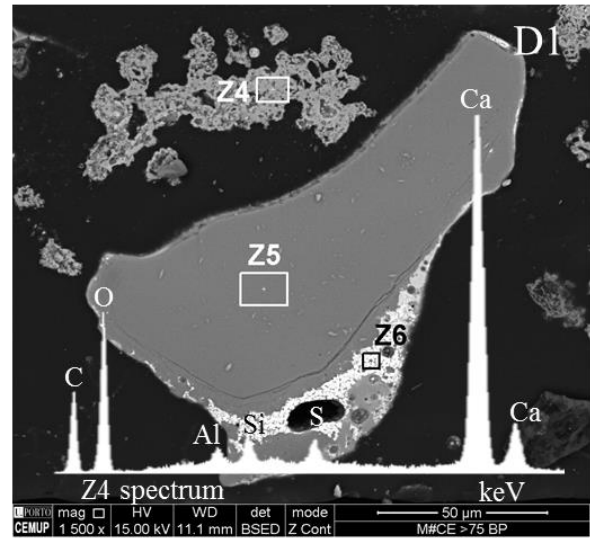
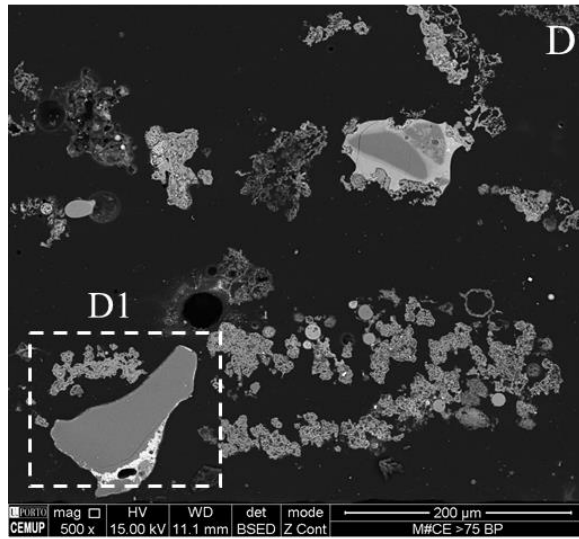
D1 – Ampliação do retângulo tracejado em “D” (×1500), espectro EDS Z4 de partícula de cálcio e identificação de espectros EDS Z5 e Z6.

E – Espectro EDS Z5 de interior de partícula contendo enxofre.

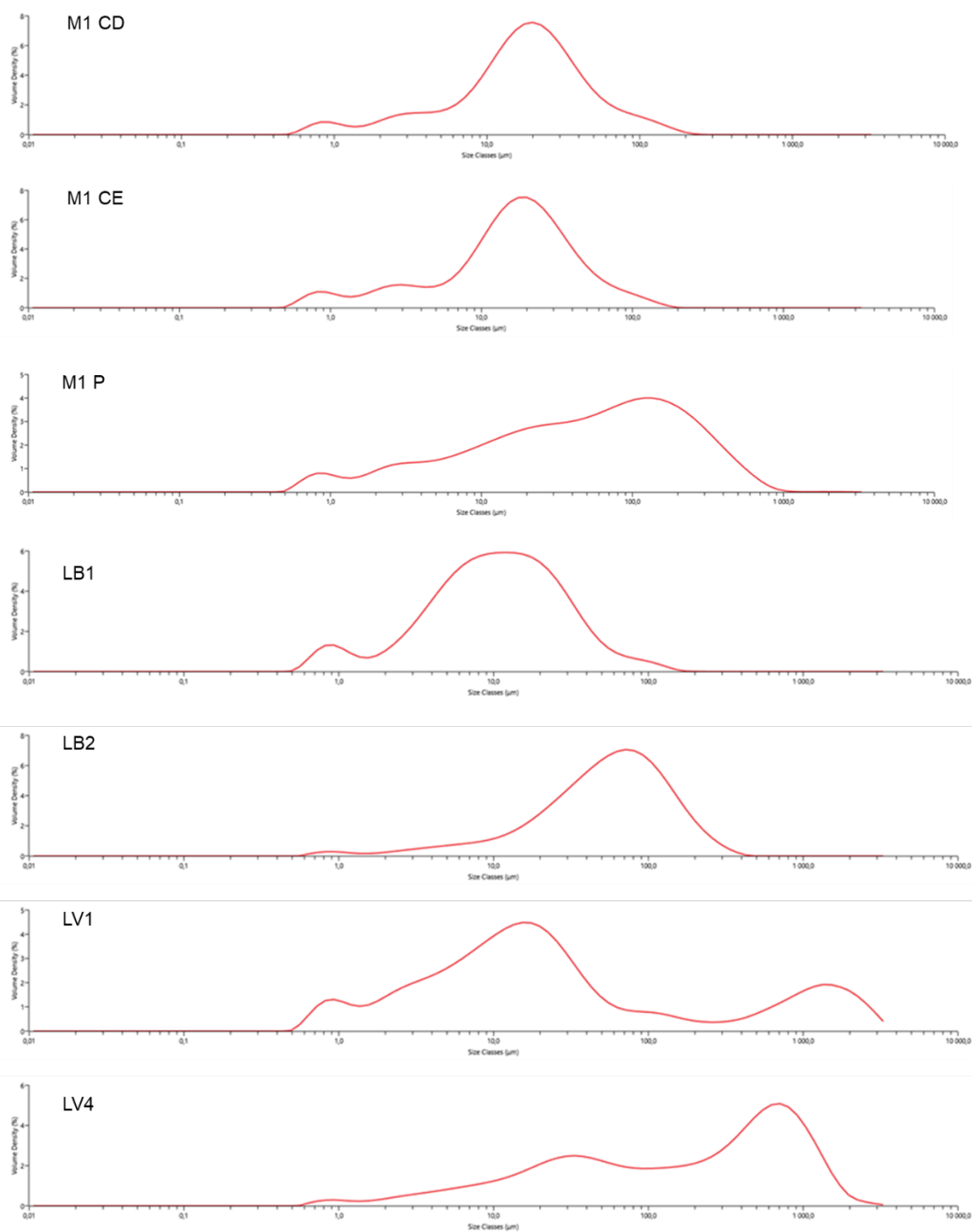
F – Espectro EDS Z5 de interior de partícula contendo Si e Fe.

G – Exemplo de aglomerado de partículas (×100).

G1 – Ampliação do retângulo tracejado em “G” (×200).



Anexo II - Resultados de granulometria a laser das amostras de cinzas de cortiça da 1ª campanha de amostragem nas unidades de Mozelos e de Cortiçadas de Lavre.



Anexo III - Resultados da separação granulométrica a seco das amostras recolhidas na unidade de Mozelos e na unidade de Cortiçadas de Lavre, em % com a média e o desvio padrão (DP).

Amostra	Ensaio	Fração granulométrica (µm)					Amostra	Ensaio	Fração granulométrica (µm)				
		≥150	75-150	45-75	25-45	<25			≥150	75-150	45-75	25-45	<25
M1 CD	A	3,3	8,8	21,5	52,0	14,4	M4 CD	A	13,5	14,4	34,1	30,7	7,4
	B	2,5	9,0	21,0	47,1	20,4		B	10,4	15,5	29,0	37,2	7,9
	Média	2,9	8,9	21,3	49,5	17,4		Média	11,9	14,9	31,6	33,9	7,7
	DP	0,6	0,1	0,3	3,4	4,2		DP	2,2	0,8	3,6	4,6	0,4
M1 CE	A	2,3	7,2	22,8	51,8	16,0	M4 CE	A	23,2	27,1	27,9	20,0	1,8
	B	1,9	7,5	24,2	51,2	15,1		B	19,2	23,3	29,2	26,4	1,9
	Média	2,1	7,3	23,5	51,5	15,6		Média	21,2	25,2	28,6	23,2	1,8
	DP	0,2	0,2	1,0	0,4	0,6		DP	2,8	2,7	0,9	4,5	0,1
M1 P	A	30,4	29,0	23,0	14,4	3,2	M4 P	A	37,2	31,2	24,3	6,9	0,4
	B	31,0	29,0	22,6	15,1	2,2		B	34,6	28,3	25,2	11,3	0,6
	Média	30,7	29,0	22,8	14,8	2,7		Média	35,9	29,8	24,7	9,1	0,5
	DP	0,4	0,1	0,2	0,5	0,7		DP	1,8	2,0	0,6	3,1	0,1
M2 CD	A	3,1	8,0	17,7	54,8	16,3	M12 CD	A	1,4	5,7	31,3	47,1	14,5
	B	2,9	8,4	23,5	45,7	19,6		B	1,0	6,6	24,2	55,7	12,6
	Média	3,0	8,2	20,6	50,2	18,0		Média	1,2	6,1	27,8	51,4	13,6
	DP	0,2	0,2	4,1	6,4	2,3		DP	0,3	0,6	5,0	6,1	1,4
M2 CE	A	1,8	7,2	18,1	48,0	25,0	M12 CE	A	1,5	4,3	13,2	68,7	12,3
	B	1,4	7,1	17,2	45,0	29,3		B	1,1	4,9	15,3	67,8	10,9
	Média	1,6	7,1	17,6	46,5	27,1		Média	1,3	4,6	14,3	68,3	11,6
	DP	0,2	0,1	0,7	2,1	3,0		DP	0,3	0,4	1,5	0,6	1,0
M2 P	A	19,1	44,0	28,8	7,9	0,2	M12 P	A	29,0	42,7	22,7	5,5	0,2
	B	21,8	41,4	28,4	7,7	0,7		B	34,2	38,6	22,2	4,9	0,1
	Média	20,4	42,7	28,6	7,8	0,5		Média	31,6	40,7	22,4	5,2	0,1
	DP	1,9	1,9	0,3	0,1	0,4		DP	3,7	2,8	0,3	0,4	0,1
M3 CD	A	3,6	13,2	40,2	39,7	3,2	M24 CD	A	0,3	1,0	5,5	58,6	34,6
	B	3,1	16,1	37,9	42,7	0,2		B	0,3	1,4	8,0	59,5	30,7
	Média	3,4	14,7	39,1	41,2	1,7		Média	0,3	1,2	6,8	59,1	32,6
	DP	0,4	2,0	1,6	2,1	2,2		DP	0,0	0,3	1,8	0,6	2,7
M3 CE	A	2,1	7,8	25,4	62,3	2,4	M24 CE	A	0,2	1,1	5,1	66,9	26,8
	B	2,5	10,3	28,5	57,5	1,1		B	0,2	1,2	7,2	59,3	32,0
	Média	2,3	9,1	26,9	59,9	1,8		Média	0,2	1,1	6,2	63,1	29,4
	DP	0,3	1,8	2,1	3,4	0,9		DP	0,0	0,1	1,5	5,3	3,7
M3 P	A	17,3	28,8	31,1	22,6	0,2	M24 P	A	21,2	24,6	36,2	16,1	1,9
	B	20,5	27,5	30,8	20,7	0,4		B	22,0	26,5	35,4	15,0	1,1
	Média	18,9	28,1	31,0	21,7	0,3		Média	21,6	25,5	35,8	15,5	1,5
	DP	2,3	0,9	0,2	1,3	0,2		DP	0,6	1,3	0,6	0,7	0,6
LB1	A	21,9	19,5	36,1	21,5	1,0	LB2	A	4,4	23,6	39,7	31,1	1,2
	B	20,6	19,9	37,0	21,5	1,0		B	4,7	24,4	40,9	29,5	0,5
	Média	21,2	19,7	36,5	21,5	1,0		Média	4,6	24,0	40,3	30,3	0,9
	DP	0,9	0,3	0,7	0,0	0,0		DP	0,2	0,6	0,8	1,1	0,5
LV1	A	83,8	3,6	5,5	7,0	0,1	LV4	A	24,8	20,4	30,1	22,5	2,2
	B	83,5	3,9	6,8	5,8	0,0		B	25,3	20,4	27,7	24,6	1,9
	Média	83,6	3,7	6,2	6,4	0,1		Média	25,1	20,4	28,9	23,6	2,1
	DP	0,3	0,3	0,9	0,8	0,1		DP	0,3	0,1	1,7	1,5	0,2

Anexo IV - Resultados da análise imediata das amostras recolhidas na unidade de Mozelos e na unidade de Cortiçadas de Lavre, em % com a média e o desvio padrão (DP).

Amostra	Humidade	Voláteis	Cinzas	Carbono fixo	Amostra	Humidade	Voláteis	Cinzas	Carbono fixo
Pó de cortiça (Mozelos)	7,03	56,16	26,19	17,66	M4 P	1,38	17,03	82,55	0,41
	7,01	54,78	25,91	19,31		1,33	17,04	82,59	0,37
Média	7,02	55,47	26,05	18,48	Média	1,36	17,04	82,57	0,39
M1 CD	0,55	10,32	88,25	1,42	M12 CD	0,41	9,97	83,38	6,65
	0,53	10,39	88,25	1,36		0,40	9,71	83,26	7,03
Média	0,54	10,36	88,25	1,39	Média	0,41	9,84	83,32	6,84
M1 CE	0,61	9,22	89,58	1,20	M12 CE	0,50	7,21	84,02	8,77
	0,61	9,24	89,61	1,16		0,49	7,23	84,21	8,56
Média	0,61	9,23	89,60	1,18	Média	0,50	7,22	84,12	8,67
M1 P	0,44	11,77	85,62	2,61	M12 P	1,43	13,84	80,99	5,17
	0,44	11,81	85,45	2,74		1,42	13,71	80,96	5,33
Média	0,44	11,79	85,54	2,68	Média	1,43	13,78	80,98	5,25
M2 CD	0,45	8,69	89,6	1,71	M24 CD	0,57	5,5	92,55	1,96
	0,44	8,67	89,63	1,69		0,62	5,47	92,43	2,10
Média	0,45	8,68	89,62	1,70	Média	0,60	5,49	92,49	2,03
M2 CE	0,42	7,78	90,86	1,35	M24 CE	0,48	5,02	92,89	2,10
	0,38	7,65	90,81	1,55		0,40	5,07	92,72	2,21
Média	0,40	7,72	90,84	1,45	Média	0,44	5,05	92,81	2,16
M2 P	0,30	9,37	85,65	4,98	M24 P	1,38	9,57	88,94	1,49
	0,30	9,30	85,62	5,08		1,44	9,82	89,25	0,93
Média	0,30	9,34	85,64	5,03	Média	1,41	9,70	89,10	1,21
M3 CD	0,41	12,02	84,03	3,95	Pó de cortiça (C. Lavre)	14,27	68,07	7,79	24,14
	0,39	11,84	83,97	4,19		14,24	68,11	7,93	23,96
Média	0,40	11,93	84,00	4,07	Média	14,26	68,09	7,86	24,05
M3 CE	0,22	10,62	86,04	3,34	LB 1	0,49	14,8	85,07	0,14
	0,27	10,60	86,22	3,18		0,49	14,85	84,86	0,28
Média	0,25	10,61	86,13	3,26	Média	0,49	14,83	84,97	0,21
M3 P	0,94	9,96	85,17	4,87	LB 2	0,46	17,06	79,43	3,51
	1,04	9,91	85,39	4,70		0,43	17,01	79,65	3,35
Média	0,99	9,94	85,28	4,79	Média	0,45	17,04	79,54	3,43
M4 CD	1,00	9,67	85,94	4,39	LV 1	0,54	11,48	88,67	0,02
	1,01	9,70	86,18	4,12		0,55	11,17	88,57	0,26
Média	1,01	9,69	86,06	4,26	Média	0,55	11,33	88,62	0,14
M4 CE	1,12	11,46	86,38	2,15	LV 4	2,25	25,35	59,77	14,88
	1,13	11,42	86,21	2,37		2,25	25,35	59,88	14,78
Média	1,13	11,44	86,30	2,26	Média	2,25	25,35	59,83	14,83

Anexo V - Resultados FRX portátil das amostras antes e após a lixiviação, resultados expressos em % (m/m).

Amostra	Ca	Si	Cl	K	Fe	S	Al	Ti	Mn	P	Sr	TOTAL
M1 CD	55,51	10,54	8,86	8,91	5,49	3,56	2,93	1,87	0,86	0,90	0,58	100,00
M1 CD L	55,87	13,24	6,06	5,58	6,99	2,49	3,88	2,91	1,20	1,23	0,56	100,00
M1 CE	52,18	10,66	10,95	9,70	5,74	3,58	2,71	2,45	0,78	0,83	0,43	100,00
M1 CE L	54,68	13,90	6,31	5,91	7,58	2,44	3,01	3,54	0,87	1,14	0,61	100,00
M1 P	60,66	7,89	9,94	7,18	3,61	4,23	3,25	1,09	0,87	0,88	0,41	100,00
M1 P L	61,30	10,93	5,40	3,80	5,92	3,36	4,88	1,72	0,91	1,21	0,57	100,00
LB1	63,55	9,11	6,51	8,97	3,03	1,33	4,66	0,42	0,92	0,99	0,51	100,00
LB1 L	64,32	10,70	5,53	5,67	4,29	1,59	4,51	0,58	1,08	1,09	0,65	100,00
LB2	54,76	11,68	6,73	12,63	5,88	1,42	4,10	0,70	0,84	0,75	0,52	100,00
LB2 L	56,79	13,05	6,08	8,60	5,66	1,51	4,89	0,74	0,99	1,16	0,55	100,00
LV1	62,12	10,44	11,92	5,95	3,15	3,27	1,33	0,25	0,67	0,56	0,33	100,00
LV1 L	59,29	14,76	3,96	8,49	6,52	0,00	4,44	0,45	1,06	0,61	0,42	100,00
LV4	61,60	8,56	7,17	10,95	3,63	1,40	4,34	0,38	0,86	0,76	0,35	100,00
LV4 L	64,57	10,03	6,43	6,65	4,43	1,42	3,59	0,50	1,01	0,83	0,53	100,00

Anexo VI - Resultados da lavagem com água desionizada precedida de flutuação simples: determinação da massa da fração leve, densa e solúvel, em % (m/m).

Amostra		Fração (%)			Amostra		Fração (%)		
		Leve	Densa	Sal			Leve	Densa	Sal
M CD	1	0,9	88,1	11,0	M P	1	1,3	85,8	12,9
	2	0,7	84,9	14,4		2	1,0	84,3	14,7
	3	2,0	80,7	17,3		3	1,3	75,3	23,4
	4	0,8	86,7	12,5		4	5,1	76,2	18,7
	12	0,2	90,1	9,7		12	6,6	68,9	24,5
	24	0,2	88,6	11,2		24	3,8	77,7	18,5
M CE	1	0,7	87,9	11,4	LB1	0,3	93,1	6,6	
	2	0,7	88,9	10,4	LB2	9,8	82,5	7,8	
	3	1,2	83,1	15,7	LV1	2,2	95,1	2,7	
	4	1,0	76,1	22,9	LV4	18,5	74,0	7,5	
	12	1,6	84,1	14,3					
	24	0,4	86,4	13,2					

Anexo VII - Composição elementar através de FRXP da amostra LV1 e das frações resultantes após separação magnética através de mesas de separação, expressos em % (m/m).

Amostra	Composição elementar (% m/m)										
	Ca	Si	K	Cl	Fe	Al	S	Ti	Mn	P	Sr
Amostra global	62,1	10,4	11,9	6,0	3,2	3,3	1,3	0,3	0,7	0,6	0,3
Fração sem magnéticos	44,7	21,3	17,4	6,7	2,9	3,5	1,5	0,5	0,5	0,8	0,3
Fração magnética (Fe)	12,7	17,8	13,2	5,6	44,1	3,9	0,7	1,0	0,6	0,4	0,1
Fração magnética (Nd)	22,8	23,5	19,7	6,2	18,8	5,5	1,3	1,0	0,4	0,6	0,2