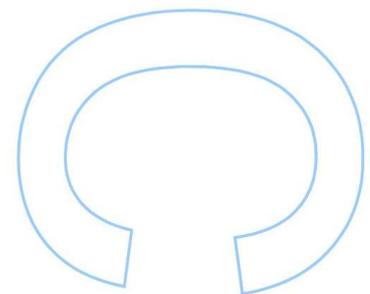
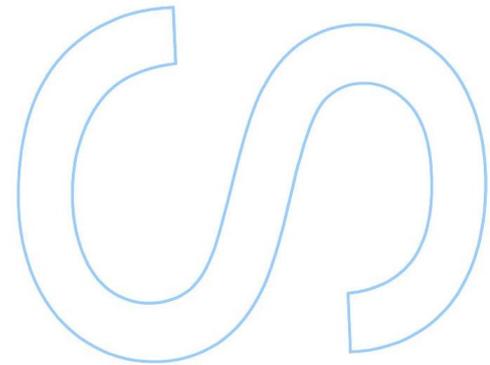
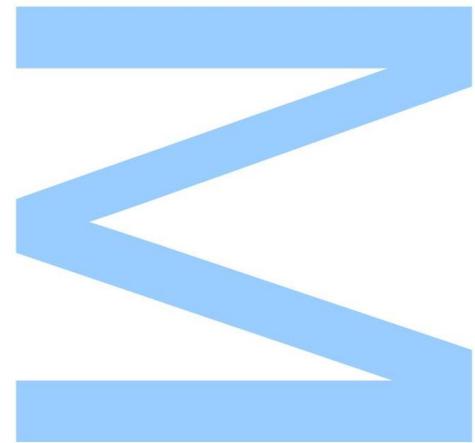
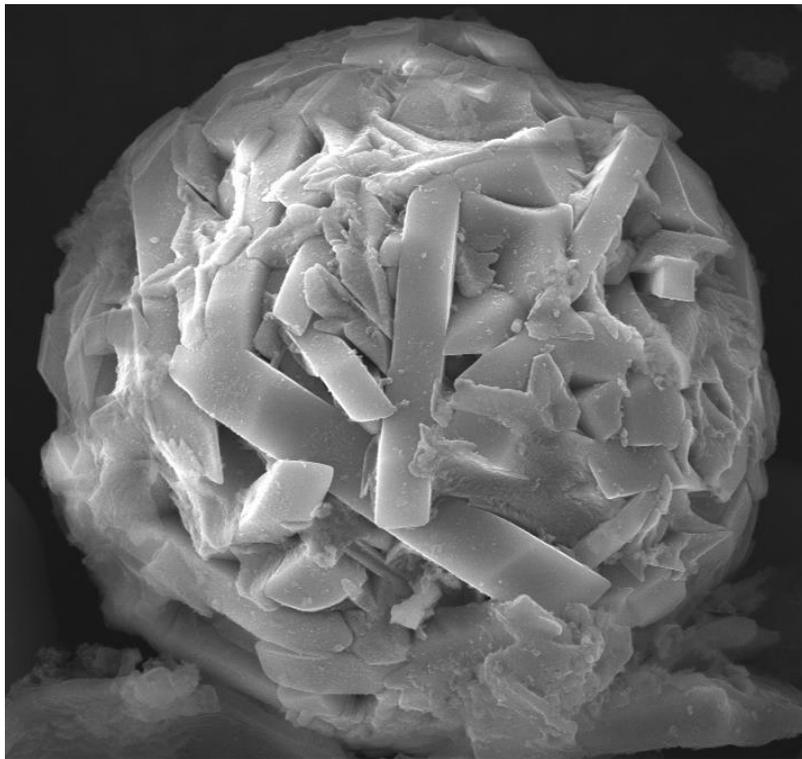


# Concentração e Caracterização de esferas de titânio em cinzas volantes de pó de cortiça



**Renato Filipe da Costa Rodrigues Guimarães**

Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente

Departamento Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território

**Orientador**

Bruno Renato Valério Valentim, Investigador Convidado Equiparado  
Investigador Principal, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Coorientadora**

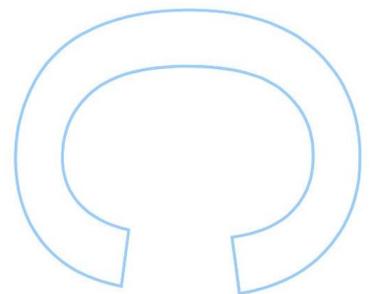
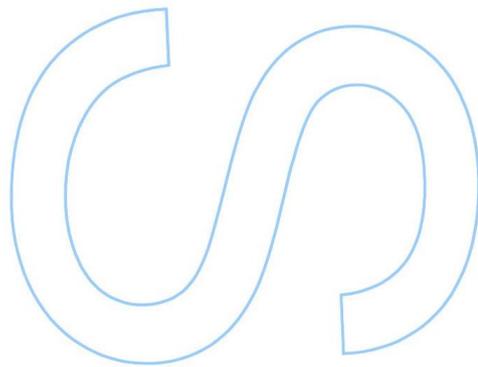
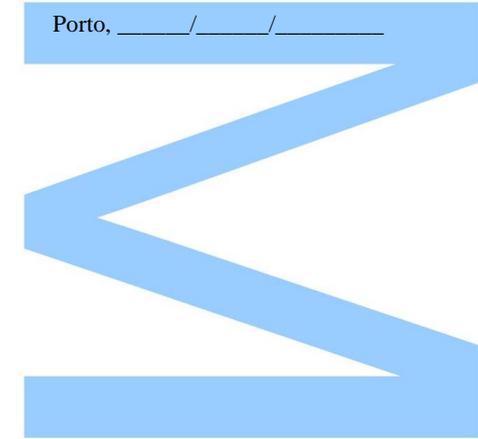
Maria Alexandra de Mascarenhas Guedes, Professor Auxiliar, Faculdade de  
Ciências da Universidade do Porto

**2016**



Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.  
O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_



## AGRADECIMENTOS

---

Quero agradecer a todos que fizeram parte desta minha caminhada, particularizando alguns destes agradecimentos de uma forma muito mais breve do que gostaria. Os meus profundos agradecimentos:

Aos meus amigos, por continuarem a ser o fator mais importante em todas as etapas da minha vida ajudando-me a ultrapassar todos os obstáculos, em especial ao José Renato e à Ana Maria, o primeiro pela exigência em prol do meu crescimento e à segunda por sempre compreender e apoiar as minhas escolhas mesmo quando estas não são as mais acertadas.

Aos meus orientadores pela paciência, pelos conselhos, pela compreensão, pela enorme disponibilidade demonstrada, pelos muitos ensinamentos e pela receptividade em ouvir a minha opinião.

Ao Ex-diretor do curso de CTA, Prof. Guerner pela dedicação, amizade e compreensão demonstradas para com todos os alunos.

Ao Rui Rocha por todos os conselhos sábios e pelo bom ambiente nas várias horas passadas no CEMUP. À D<sup>a</sup> Irene, Joana Ribeiro, Paula e Didi por todo o tempo despendido e pela disponibilidade demonstrada. A toda a família, em especial ao meu irmão e à minha avó.

Aos meus colegas de casa por todo o companheirismo e compreensão em especial ao Chinfas pelos largos anos de muita alegria e tranquilidade.

Aos colegas de Curso, que foram muitos devidos aos longos anos cá passados, pela boa disposição e companheirismo, destacando os mais chegados que continuarão próximos após a conclusão desta etapa.

Aos companheiros que fizeram parte da minha experiência na Universidade Nacional de Antiqua pela passagem de valores como a dedicação, a humildade, a humanidade e o carinho que lhes são característicos.

A todos os profissionais desta instituição pelos bons e maus ensinamentos, principalmente aqueles que me prejudicaram nas notas mostrando-me assim que a vida nem sempre é justa e que nos toca lutar para alcançar os objetivos traçados.

Os nossos agradecimentos ao Prof. Colin Ward e ao Dr. David French da Universidade de Nova Gales do Sul (Austrália) pela realização das análises de difração de raios-X.

## RESUMO

---

Durante o tratamento da cortiça para diversos fins, como por exemplo a produção de rolhas, é produzido pó de cortiça que é um subproduto, pois posteriormente é utilizado como combustível. Porém, a sua combustão, gera cinzas, que são o alvo de estudo deste trabalho, especificamente as cinzas volantes com o objetivo da sua valorização e promoção à categoria de sub-produtos. Assim, a caracterização pormenorizada dos diferentes componentes destas cinzas é o melhor meio de proceder à sua valorização e sendo, provavelmente, as esferas de titânio e o carbono não queimado (o char) os seus componentes mais valiosos, ainda que os menos abundantes.

Deste modo, procedeu-se à amostragem de cinzas volantes de pó de cortiça produzidas na unidade de combustão de pó de cortiça da empresa “RELVAS II” e, seguidamente, realizaram-se análises da distribuição de massa por granulometria, através de peneiração seca e húmida, e SEM/EDS por forma a caracterizar previamente as cinzas e para serem utilizadas como linhas orientadoras dos métodos de separação e concentração através de separações físicas e químicas com vista à obtenção de concentrados de esferas de titânio e char para posterior caracterização por SEM/EDS, XRD e XRF e ICP-MS e análise elementar LECO. Foi observado que a peneiração a seco não é eficiente para este tipo de material e observou-se que após a realização de alguns tratamentos foi possível concentrar as esferas de titânio, posteriormente caracterizadas com técnicas de análise e verificou-se que as esferas com mais ocorrência tem diâmetros entre 15 e 25  $\mu\text{m}$  e pertencem à fase rútilo.

## PALAVRAS-CHAVE

*Biomassa, Quercus suber, Cortiça, Cinzas volantes, Titânio, Char.*

## ABSTRACT

---

During the treatment of cork powder from different products, for example the production of cork stoppers. The cork powder is generated as a by-product and afterwards used as a fuel. However, the combustion, produce ash, which is the object of this study, specifically fly ash, with the aim of their valorisation to be promoted to the by-products category. So, detailed characterization of the different components of this ash is the best way to proceed to their valorisation. The titanium spheres and the unburned carbon (char) are the most valuable components. Thus, it was carried out by sampling the cork powder fly ash produced in the combustion unit of "RELVAS II". Followed by the analyses of mass size distribution of dry and wet granulometric separation, and SEM/EDS to previously characterize the ashes and to be utilized as guide lines of separation and concentration methods, by chemical and physical separation. This aims to obtain concentrated Ti-spheres and char for further characterization by SEM/EDS, XRD, XRF, ICP-MS and elementary analyses LECO. Was observed that the dry granulometric separation is not efficiency for this kind of material and after some treatments was possible to concentrate Ti-spheres for further characterization and was observed that the most common spheres have diameters between 15 and 25  $\mu\text{m}$  and are from rutile phase.

## KEYWORDS:

*Biomass, Quercus suber, Cork, Fly ash, Titanium, Char.*

# ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	3
RESUMO .....	4
ABSTRACT .....	5
ÍNDICE GERAL .....	6
ÍNDICE DE TABELAS .....	8
ÍNDICE DE FIGURAS .....	9
LISTA DE ABREVIATURAS.....	11
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1. Estatísticas da área de montado, produção e transformação de cortiça .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2. Resíduos da indústria corticeira .....</b>	<b>13</b>
<b>1.3. Legislação aplicada aos resíduos industriais .....</b>	<b>14</b>
<b>1.4. Biomassa e cinzas de biomassa – estado da arte .....</b>	<b>17</b>
<b>1.5. Possibilidades para valorização de cinzas .....</b>	<b>20</b>
<b>1.6. Implicações das características das cinzas para as suas aplicações .....</b>	<b>21</b>
<b>1.7. Caracterização de morfotipos .....</b>	<b>23</b>
<b>1.7.1 Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>24</b>
<b>1.7.2 Char .....</b>	<b>25</b>
<b>1.7.3 Estado da arte das cinzas do pó de cortiça e trabalho futuro .....</b>	<b>26</b>
<b>2. METODOLOGIA.....</b>	<b>28</b>
<b>2.1. A empresa .....</b>	<b>28</b>
<b>2.2. A amostra.....</b>	<b>28</b>
<b>2.3. Técnicas de separação, concentração e caracterização.....</b>	<b>28</b>
<b>2.3.1 Parte 1 – Separação granulométrica.....</b>	<b>29</b>
<b>2.3.2 Parte 2 – Separação física e química.....</b>	<b>36</b>
<b>2.3.3 Parte 3 - Amostra H1C24 .....</b>	<b>38</b>
<b>2.3.4. Técnicas analíticas .....</b>	<b>39</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
<b>3.1. Separação granulométrica .....</b>	<b>44</b>
<b>3.1.1 Peneiração mecânica a seco .....</b>	<b>44</b>

<b>3.1.2 Peneiração mecânica húmida com e sem tratamento de Calgon ou ultrassons</b> .....	45
<b>3.1.3 Peneiração mecânica húmida com tratamento combinado de Calgon e ultrassons</b> .....	45
<b>3.1.4 Avaliação dos resultados por SEM/EDS</b> .....	46
<b>3.2. Separação física e química</b> .....	48
<b>3.2.1 Flutuações</b> .....	49
<b>3.2.2 Separação magnética com íman de mão</b> .....	52
<b>3.3. Caracterização da amostra H1C24 com e sem tratamento com HCl</b> .....	52
<b>3.3.1 Introdução</b> .....	52
<b>3.3.2 Amostra H1C24: separação magnética Frantz</b> .....	53
<b>3.3.3 Caracterização da amostra H1C24 antes e depois do tratamento com HCl</b> .....	53
<b>3.3.4 Blocos polidos</b> .....	55
<b>3.3.5 Caracterização das esferas de titânio</b> .....	56
<b>3.3.6. Caracterização dos morfotipos das CV de cortiça observados por MOR</b> .....	61
<b>3.3.7 Caracterização química e mineralógica (XRF e XRD)</b> .....	69
<b>3.3.8 Análise química por ICP_MS da amostra H1C24 e respetivas frações granulométricas (<math>\geq 150</math> <math>\mu\text{m}</math>; <math>\geq 75</math> <math>\mu\text{m}</math>; <math>\geq 45</math> <math>\mu\text{m}</math>; <math>\geq 25</math> <math>\mu\text{m}</math> e <math>&lt; 25</math> <math>\mu\text{m}</math> da peneiração húmida)</b> .....	71
<b>4. CONCLUSÕES</b> .....	75
<b>5. REFERÊNCIAS</b> .....	77
<b>ANEXOS</b> .....	84

## ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>N.º</b>	<b>Pág.</b>
Tabela 1 - Área de montado e produção anual de cortiça adaptado de (APCOR, 2015).....	12
Tabela 2 - Potenciais utilizações para cada subgrupo das CV adaptado de (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013b).....	23
Tabela 3 - Composição química das cinzas de vários grupos (valores médios normalizados a 100%) (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a). ....	24
Tabela 4 -Identificação de todas as estudadas amostras, com indicação da sua origem, processo a que foram submetidas, massa inicial e final e respetivas técnicas de caracterização utilizadas.....	33
Tabela 5 - Cronograma das sessões SEM/EDS com enumeração de amostras analisadas.....	40
Tabela 6 - Resultados de distribuição de massa do procedimento da flutuação em água da parte 2 da metodologia .....	50
Tabela 7 - Resultado da análise petrográfica (% vol.) da amostra H1C24 e respetivas frações granulométricas.....	67
Tabela 8 - Resultados XRF e XRD das cinzas volantes de pó de cortiça .....	70
Tabela 9 - Resultados XRF e XRD .....	72
Tabela 10 – Parâmetros analisados nas cinzas estudadas por ICP-MS e valores limites para utilização como fertilizante.....	73

# ÍNDICE DE FIGURAS

N.º	Pág.
Figura 1 - Distribuição geográfica das indústrias de cortiça. Adaptado, (APCOR, 2015). .....	13
Figura 2 - Diagrama triangular de classificação das cinzas de vários materiais através dos seus constituintes adaptado de (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013b). .....	22
Figura 3 - CV resultantes da combustão de pó de cortiça: A) Cinzas do ciclone; B) Cinzas do recuperador. ....	28
Figura 4 - Esquema da metodologia (parte 1) da separação granulométrica das amostras de CV de pó de cortiça. ....	29
Figura 5 Métodos e equipamentos utilizados na metodologia – parte 1: A) CV do ciclone tal qual recebidas; B) Quarteador de ferro bi compartimentados; C) Dispositivo de selagem das amostras; D) Balança; E) Pastilha de Calgon triturada; F) Exemplo da aplicação de ultrassons; H) Base do separador granulométrico; I) Exemplo do ensaio de peneiração mecânica húmida; J) Bacia de recuperação de finos após repouso; K) Exemplo do processo de filtragem; L) Peneiros antes da recolha da amostra.....	32
Figura 6 - Esquema da metodologia (parte 2) da separação física e química das amostras de CV de pó de cortiça. ....	36
Figura 7 - Métodos e equipamentos utilizados na metodologia – parte 2: A) Flutuação com solução aquosa de Calgon em funil de decantação; B) Refluxo com HCl; C) Flutuado da fração $\geq 150 \mu\text{m}$ da peneiração húmida. ....	38
Figura 8 - Esquema da metodologia (parte 3) da Caraterização da amostra H1C24 com e sem tratamento com HCl.....	39
Figura 9 - Métodos e equipamentos utilizados na metodologia - parte 3: A) Tratamento com HCl; B) Dispositivo utilizado no ensaio Frantz; C) Exemplo do processo utilizado nos blocos polidos. ....	40
Figura 10 – Equipamentos utilizados na parte 3 da metodologia: A) Equipamento de polimento; B) lixas utilizadas no polimento; C) Microscópio eletrónico de varrimento utilizado; D) Equipamento de alto vácuo para revestimento de amostra; E) Microscópio ótico de reflexão utilizado; F) Equipamento de Espectroscopia Raman.....	42
Figura 11 - Resultados de todas as peneirações em realizadas% (m/m). ....	44
Figura 12 - Resultados SEM/EDS do Calgon ou ultrassons (modo BSE): A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ ) e espetro EDS Z1; B) Ampliação ( $\times 600$ ) e espetro EDS Z3; C) Ampliação ( $\times 1000$ ) e espetro EDS Z4. ....	46
Figura 13 - Resultados SEM/EDS das frações $< 25\mu\text{m}$ da peneiração mecânica com os seguintes procedimentos (modo BSE): A) Peneiração seca ( $\times 1000$ ); B) Peneiração húmida ( $\times 1000$ ); C) Ultrassons 1 minuto seguido de peneiração húmida ( $\times 1000$ ); D) Ultrassons 1 hora seguido de peneiração húmida ( $\times 1000$ ); E) Calgon 1 hora seguido de peneiração húmida ( $\times 1000$ ); F) Peneiração húmida ( $\times 2000$ ); G) Ultrassons 1 minuto seguido de peneiração húmida ( $\times 2000$ ); H) Ultrassons 1 hora seguido de peneiração húmida ( $\times 2000$ ); I) Calgon 1 hora seguido de peneiração húmida ( $\times 2000$ ). ....	47
Figura 14 - Resultados SEM/EDS das frações $< 25\mu\text{m}$ resultantes da peneiração húmida precedida dos seguintes procedimentos (modo BSE): A) Calgon 1 hora seguido de ultrassons 1 minuto ( $\times 1000$ ); B) Calgon 1 hora seguido de ultrassons 1 hora ( $\times 1000$ ); C) Calgon 24 horas seguido de ultrassons 1 minuto ( $\times 1000$ ); D) Calgon 24 horas seguido de ultrassons 1 hora ( $\times 1000$ ); E) Ultrassons 1 minuto seguido de Calgon 24 horas ( $\times 1000$ ); F) Ultrassons 1 minuto seguido de Calgon 24 horas ( $\times 2000$ ).....	48
Figura 15 - Resultados SEM/EDS da flutuação em Calgon das CV do pó de cortiça: (modo BSE): A) Fração pesada ( $\times 150$ ); B) Fração leve ( $\times 150$ ); .....	49

Figura 16 - Resultados SEM/EDS da sequência da separação de flutuação em água seguida de flutuação em solução aquosa com Calgon seguida de refluxo com HCl: A) Fração leve; B) Fração pesada; C) Fração pesada (×200) da flutuação em Calgon e espectro EDS Z3; D) Fração leve (×200) da flutuação em Calgon e espectro EDS Z1; E) Refluxo com HCl (×200); F) Char (×2000) do Refluxo com HCl e espectro EDS Z6.....	50
Figura 17 - Resultados SEM/EDS da peneiração húmida das CV do pó de cortiça, fração ≥ 150 µm (modo BSE): A) Medição de partículas (×75); B) Medição de partículas (×75) e espectro EDS Z1. ....	51
Figura 18 - Resultados SEM/EDS da separação magnética das CV do pó de cortiça, fração magnética (modo BSE): A) Vista geral da amostra (×200) e espectro EDS Z2; B) Ampliação (×500) e espectro EDS Z3. ....	52
Figura 19 - Resultados SEM/EDS do ensaio Frantz amostra H1C24, Fração < 25 µm após tratamento com HCl (×200; modo BSE): A) Fração diamagnética; B) Fração paramagnética.....	53
Figura 20 - Resultados SEM/EDS da amostra H1C24 (×200; modo BSE): A) Fração ≥ 150 µm; B) Fração ≥ 75 µm; C) Fração ≥ 45 µm; D) Fração ≥ 25 µm; E) Fração < 25 µm; F) Bulk (×100); .....	54
Figura 21 - Resultados SEM/EDS da amostra H1C24 (×1000; modo BSE): A) Fração < 25 µm; B) Fração < 25 µm após tratamento com HCl;.....	55
Figura 22 - Resultados SEM/EDS dos blocos polidos (×200; modo BSE): A) Bulk (×75); B) H1C24 fração ≥ 150 µm; C) H1C24 fração ≥ 75 µm; D) H1C24 fração ≥ 45 µm; E) H1C24 fração ≥ 25 µm; F) H1C24 fração < 25 µm; 56	56
Figura 23 – Exemplos de esferas de titânio analisadas por SEM/EDS com identificação dos procedimentos utilizados e medições na figura .....	57
Figura 24 - Resultados SEM/EDS da amostra H1C24, fração < 25 µm após tratamento HCl (modo BSE): A) Esfera de titânio (×7500) e espectro Z22; B) Esfera de titânio (×10 000) e espectro Z23; C) Esfera de titânio (×10 000) e espectro Z24; D) Esfera de titânio (×15 000) e espectro Z25; .....	59
Figura 25 – Resultados SEM/EDS de esfera de titânio em bloco polido com diferentes ampliações e zonas analisadas.....	60
Figura 26 – Resultados SEM/EDS de esfera de titânio (×15 000) com identificação e registo dos respetivos espectros. ....	60
Figura 27 - Resultados SEM/EDS de esfera de titânio (×10 000) com identificação e registo dos respetivos espectros. ....	61
Figura 28 – Resultados MOR (×50): A) Observação com polarizador B) Observação sem polarizador .....	62
Figura 29 - Resultados MOR (×50): A) Exemplo de alguns tipos de char observados B) Char com inclusão de partículas densas e leves. ....	62
Figura 30 - Resultados MOR (×50): A e C) Exemplos de char fundido; B) Exemplo de char não fundido .....	63
Figura 31 - Resultados MOR (×50): A-E) Exemplos de char com partículas no interior dos alvéolos. ....	64
Figura 32 – Resultados MOR (×50): A) Partícula de CaO mais densa; B) Partícula de CaO menos densa .....	64
Figura 33 - Resultados MOR (×50): A-F) Exemplos de esferas vítreas alumino silicatadas .....	65
Figura 34 - Resultados MOR (×50): A-E) Exemplos de esferas de titânio observadas .....	66
Figura 35 - Resultados MOR (×50): A) Óxido de ferro da fração ≥ 75 µm; B) Óxido de ferro da fração ≥ 150 µm; .....	66
Figura 36 - Resultados MOR (×50): A) e B) Exemplos de partículas pertencentes ao grupo das outras classes . 67	67
Figura 37 – Histograma da análise petrográfica da amostra H1C24 e respetivas frações granulométricas. ....	69
Figura 38 - Diagrama triangular de classificação das cinzas de vários materiais através dos seus constituintes com projeção dos resultados das cinzas estudadas, adaptado de (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013b).....	71
Figura 39 – Resultado de Espectroscopia Raman das Cinzas volantes de pó de cortiça. ....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

BSE - Eletrões retro difundidos

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

CV – Cinzas Volantes

CVB – Cinzas Volantes de Biomassa

ICP-MS -Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente

IPPC - Prevenção e controlo integrados da poluição

LER - Lista Europeia de Resíduos

LOI – loss on ignition (“perda ao rubro”)

°C - Graus Celsius

ppm – Partes por milhão

SE Eletrões secundários

SEM/EDS - Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise de Raios X

XRD - Difração de Raios-X (XRD)

XRF - Fluorescência de raios-X

% (m/m) – percentagem em massa

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Estatísticas da área de montado, produção e transformação de cortiça

A área de montado de sobreiro encontra se localizada principalmente na zona mediterrânica ocupando uma área de aproximadamente 2200 mil hectares produzindo mais de 200 mil toneladas de cortiça por ano. Portugal tem uma área de montado de cerca de 716 mil hectares que representam aproximadamente 34% da área de montado mundial. A Produção anual de cortiça está largamente localizada na península ibérica onde é produzida 78% da cortiça mundial, contribuindo Portugal com 47%, sendo os restantes 22% produzidos pelos países enumerados na tabela 1 (APCOR, 2015).

Tabela 1 - Área de montado e produção anual de cortiça adaptado de (APCOR, 2015).

País	Área (hectares)	Área (%)	Produção anual (toneladas)	Produção anual (%)
Portugal	715 870	34	85 145	47
Espanha	574 248	27	55 666	31
Marrocos	321 000	15	11 686	6
Argélia	230 000	11	9 915	5
França	100 000	5	6 962	4
Tunísia	85 771	4	6 161	3
Itália	64 800	3	5 200	3

Em Portugal, a área de montado de sobreiros está localizada na zona sul do território, maioritariamente no Alentejo, no entanto as indústrias de processamento e transformação de cortiça distribuem-se por diversas regiões do país.

A estrutura da indústria corticeira é constituída maioritariamente por pequenas e médias empresas (PME's) no caso das indústrias de preparação, rolhas e comércio por grosso, as PME's ascendem aos 90%.

De acordo com o Instituto Nacional de Estatística (INE, 2014) as indústrias da cortiça inserem-se nas seguintes subclasses na Classificação das Atividades Económicas (CAE):

- Indústria de preparação da cortiça (preparação);
- Fabricação de rolhas de cortiça (rolhas);
- Fabricação de outros produtos de cortiça (outros produtos);
- Comércio por grosso de cortiça.

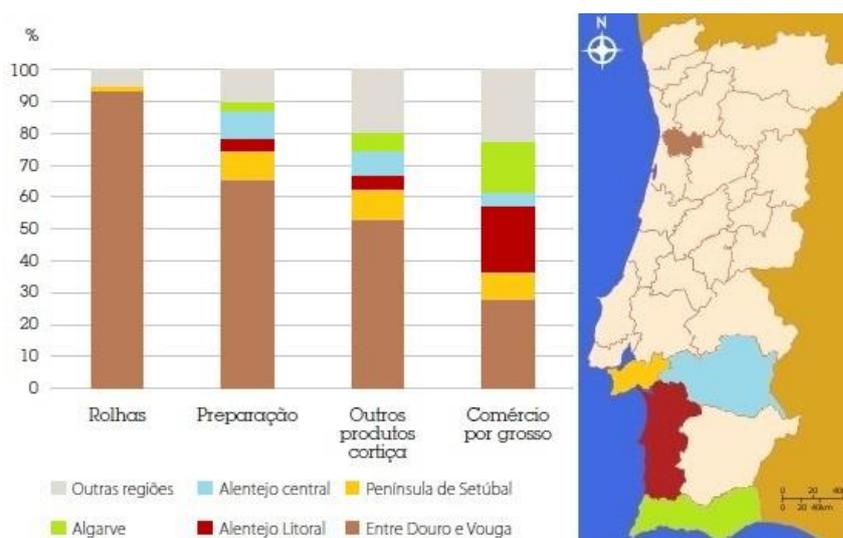


Figura 1 - Distribuição geográfica das indústrias de cortiça. Adaptado, (APCOR, 2015).

Resumidamente, no contexto destas indústrias, comércio por grosso de cortiça apresenta maior dispersão geográfica, localizando-se 28% das empresas Entre Douro e Vouga, 23% em outras regiões, 21% no Alentejo Litoral e 16% no Algarve.

As subclasses de outros produtos de cortiça e preparação de cortiça apresentam uma concentração geográfica também razoável, sendo que grande parte das empresas estão situadas Entre Douro e Vouga (66% de preparação de cortiça e 53% de outros produtos de cortiça) e cerca de 10% de cada subclasse na Península de Setúbal. De destacar que cerca de 20% das empresas de fabricação de outros produtos de cortiça está localizada noutras regiões como a Grande Lisboa, a Lezíria do Alentejo e o Alto Alentejo. Contudo, é na região Entre Douro e Vouga que a indústria de fabricação de rolhas de cortiça apresenta uma elevada concentração geográfica com 94% das empresas nacionais a situarem-se nesta região, em especial no concelho de Santa Maria da Feira. Constituinte este fator é um enorme incentivo a uma abordagem específica neste setor para a valorização dos seus resíduos, dada a grande concentração da fonte destes resíduos.

## 1.2. Resíduos da indústria corticeira

Ainda que a indústria corticeira gere diferentes tipos de resíduos em toda a linha de produção, apenas nos interessa aqui detalhar o resíduo gerado durante a queima do pó de cortiça e, em particular, as cinzas volantes.

A indústria corticeira mundial processa anualmente cerca de 280 000 toneladas de cortiça, no entanto cerca de 20 a 30% da matéria-prima é rejeitada principalmente como pó de cortiça (SECIL, 2011), atingindo entre 32 000 a 37 000 t/ano em Portugal e 50 000 t/ano a nível mundial, dividindo-se nos seguintes tipos (Gil L., 1997):

- A) Pó de moagem (pré-moagem, granulação);
- B) Pó de limpeza (remoção de impurezas);
- C) Pó de separação granulométrica;
- D) Painéis de cortiça aglomerada com corte em pó fino (corte);
- E) Rolhas e discos de cortiça aglomerada com corte, pó fino;
- F) Pó de placa de isolamento (corte);
- G) “Pó de queima” (Mistura de A, B e C);

Em todas as etapas dos sistemas de processamento industrial de cortiça é gerado pó de cortiça com dimensões e características diferentes (Matos, Nunes, & Sousa-Coutinho, 2015), nas etapas finais tem menor teor de humidade porque o material obtido passou por várias operações de aquecimento e secagem, o que faz com que este seja mais adequado para a produção de energia comparativamente ao pó de cortiça com maior teor de humidade (Gil L. , 1997). Petrograficamente, o pó de cortiça é composto essencialmente por fragmentos de cortiça entre 10 a 500  $\mu\text{m}$  e uma fração muito reduzida de minerais micrométricos (Valentim, Rocha, & Guedes, 2015)

Ainda que alguns estudos tenham sido realizados sobre a possibilidade da sua utilização em aglomerados, briquetes e substratos para agricultura, e.g. (González, Llamas, Juan, & Guerra, 2007) (Branco, Reis, & Tadeu, 2006), o pó de cortiça é usado principalmente como combustível e durante esse processo de transformação do pó de cortiça em energia a matriz orgânica é consumida dando lugar à produção de cinza e emissões gasosas (Oberberger, Biedermann, Widmann, & Riedi, 1997) (Jenkins, Baxter, Miler Jr., & Miles, 1998). Entretanto, sabe-se que a cinza gerada mundialmente nos processos de combustão de biomassa é de cerca de 476 M t/ano (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010). Contudo, esse valor é desconhecido para o caso das cinzas resultantes da queima do pó de cortiça, assim como o seu destino final, pelo que devido aos impactos associados à geração destes resíduos, urge a necessidade da sua quantificação e caracterização no quadro do desenvolvimento tecnológico e legislativo visando a procura de aplicações ambientalmente corretas.

### 1.3. Legislação aplicada aos resíduos industriais

Neste ponto será feita uma breve descrição da principal legislação nacional aplicável aos resíduos industriais desde meados da década de 90 até aos tempos atuais, sendo apenas enumeradas as decisões mais importantes e discutido com mais pormenor as decisões mais atuais.

Em julho de 1995 foi elaborado um documento, intitulado “Projeto de Plano Nacional de Resíduos Sólidos” no qual estavam incluídos os resíduos da área industrial, este plano é revogado em 9 de setembro de 1997, através do decreto lei nº 239/97.

Em 1996 é publicada a diretiva europeia IPPC que tem como objetivo implementar soluções integradas de prevenção e controlo da poluição, principalmente, em grandes instalações industriais. Em consequência desta diretiva a 25 de junho de 1997 surge a resolução do conselho de ministros nº 98/97 que define a estratégia de gestão de resíduos industriais.

A Portaria nº 792/98, de 22 de setembro de 1998 (revoga a Portaria nº 189/95, de 20 de julho de 1995) aprova o mapa de registo de resíduos industriais e a Portaria nº 961/98, de 10 de novembro de 1998 estabelece os requisitos a que deve obedecer o processo de autorização prévia das operações de armazenagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos industriais e de outros tipos de resíduos. A 15 de abril de 1999, a Lei nº 20/99, estabelece o tratamento de resíduos industriais (introduz prazo para apresentação do Plano Estratégico de Resíduos Industriais (PESGRI 99)).

A 26 de abril de 1999 é criada a Diretiva nº 1999/31/CE, do Conselho relativa à deposição de resíduos em aterro e seguidamente a 11 de agosto é criado o Decreto-Lei nº 321/99 que regula a instalação e funcionamento de aterros para resíduos industriais banais (RIB).

O decreto-Lei nº 516/99, de 2 de dezembro de 1999 aprova o PESGRI 99, sendo este o primeiro plano em Portugal elaborado especificamente para resíduos industriais. A 20 de julho de 2000, a Resolução do Conselho de Ministros nº 92/2000 opta pela coíncineração como método de tratamento de resíduos industriais perigosos, contribuindo para o aumento das cinzas geradas a nível nacional.

A 21 de agosto de 2000, o Decreto-Lei nº 194/2000 transpõe para a ordem jurídica interna a Diretiva 96/61/CE, do Conselho, de 24 de setembro, relativa à prevenção e controlo integrados da poluição.

A 2 de dezembro de 2002 através do Decreto-Lei nº 89/2002 procede-se à revisão do PESGRI 99, que se passa a designar PESGRI 2001.

A 5 de abril de 2006 é criada a Diretiva 2006/12/CE, que estabelece o quadro legislativo sobre a manipulação dos resíduos na comunidade, define igualmente alguns conceitos chave que não eram claros até à data, esta diretiva é atualizada através da Diretiva 2008/98/CE.

A 5 de setembro o Decreto-Lei nº 178/2006, que revogou o Decreto-Lei nº 239/97, determinou a elaboração de cinco planos de resíduos, um de âmbito nacional (PNGR) e quatro de âmbito sectorial divididos pelas seguintes categorias: agrícolas (PERAGRI), hospitalares (PERH), industriais (PESGRI) e urbanos (PERSU).

A Diretiva 2008/98/CE, a mais recente até à data da elaboração deste capítulo, destina-se à proteção da saúde humana e do ambiente, enfatizando a importância da aplicação de algumas técnicas de gestão, valorização e reciclagem dos resíduos. A hierarquia estabelecida pela Diretiva tem a seguinte ordem: prevenção, reutilização, reciclagem e recuperação para outros fins (energia, eliminação e outros). Esta diretiva clarifica alguns pontos presentes noutras diretivas e acrescenta ainda alguns conceitos que não foram anteriormente abordados, que são seguidamente apresentados com algum pormenor. Confirma o

“princípio do poluidor-pagador” e acrescenta os conceitos de “responsabilidade alargada do produtor” e o “Fim do estatuto de resíduo”.

Faz ainda a distinção entre resíduos e subprodutos e define subproduto como “uma substância ou objeto resultante de um processo de produção cujo principal objetivo não seja a produção desse item só pode ser considerado um subproduto e não um resíduo na aceção do ponto 1 do artigo 3º se estiverem reunidas as condições descritas no artigo 5º” (DIRETIVA 2009/28/CE, 2009).

A Lista Europeia de Resíduos, LER, publicada pela Decisão 2014/955/UE, que altera a Decisão 2000/532/CE, referida no artigo 7.º da Diretiva 2008/98/CE, diz respeito a uma lista harmonizada de resíduos que tem em consideração a origem e composição dos resíduos. Esta decisão é obrigatória e diretamente aplicável pelos Estados Membros desde 1 de junho de 2015.

As cinzas de biomassa provenientes de processos termoquímicos são classificadas segundo a Lista Europeia de Resíduos (European List of Wastes, 2000) com diferentes códigos, dependendo da origem como por exemplo: cinzas, escórias e poeiras de caldeiras (10 01 01), cinzas volantes da combustão de turfa ou madeira não tratada (10 01 03), areias de leitos fluidizados (10 01 24).

Apesar dos vários elementos presentes nas cinzas, a sua deposição em aterro continua a ser uma prática atual, representando custos para as empresas de transformação de biomassa e negligenciando o potencial de reciclagem das cinzas (Insam & Knapp, 2011).

No futuro o manuseamento e o descarte das cinzas, serão sujeitos a um maior controlo porque as regulamentações ambientais estão cada vez mais restritas, os locais de deposição em aterro são cada vez mais escassos aumentando os custos da sua deposição (Ochecova, Tlustos, & Szakova, 2014).

Alguns países já definiram algumas diretrizes para o manuseamento de cinzas provenientes da conversão térmica da biomassa em energia, como por exemplo, Áustria, Dinamarca, Finlândia, Alemanha e Suécia (Haglund, 2008) (Loo & Koppejan, 2008) (Oberberger & Supancic, 2009) (Insam & Knapp, 2011).

Em Portugal não existe legislação específica á aplicação de cinzas de biomassa de processos termoquímicos na floresta ou em solos agrícolas. O decreto lei utilizado como referência para a utilização de cinza no solo é o DL nº 276/2009, no entanto é relativo ao uso de lamas em solos agrícolas e os respetivos valores limites para metais pesados são os seguintes (Decreto-Lei nº 276/2009, 2009): Cd – 20, Cr e Cu – 1000, Ni – 300, Pb – 750 mg, Zn – 2500 e Hg – 16, em mg/kg.

A norma europeia EN 450-1 apresenta os critérios para incorporação de CV em produtos para betão. Apenas CV com distribuição específica do tamanho de partículas (máximo de retenção de 40% na granulometria de 45 µm para a classe N e 12% para a classe S) pode ser incorporada em produtos de betão (NP EN 450-1, 2012).

A nível nacional, as cinzas volantes de biomassa (CVB) são consideradas um resíduo sem valor económico (Tarelho, et al., Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor, 2015), contrariamente às CV de carvão com um valor comercial de

21€/Ton (ERSE, 2015) e conseqüentemente não existem fluxos de encaminhamento para os produtores deste resíduo, este fator alerta para a necessidade de estudos de caracterização das cinzas visando as suas possíveis aplicações.

#### **1.4. Biomassa e cinzas de biomassa – estado da arte**

A biomassa é a forma mais antiga de energia renovável, no entanto até 2004 esta apenas representava uma pequena fração (10 a 14%) relativamente à utilização mundial de energia primária (Parikka, 2004) (Mckendry, 2002). Sendo considerada a fonte mais promissora de energias renováveis (Ericsson, 2007), o aumento do uso da biomassa é igualmente uma oportunidade de reduzir as emissões de efeito de estufa, promovendo desenvolvimento regional com a criação de novas oportunidades de emprego e reduzindo a dependência energética (Carneiro & Ferreira, 2012), em 2010 a bioenergia já produziu cerca de 280 TWh de eletricidade a nível mundial representando cerca de 1,5% da energia produzida mundialmente (IEA, 2012).

Contudo, o termo “biomassa” diz respeito a uma grande diversidade de materiais e, no âmbito da Diretiva 2009/28/CE, 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” (DIRETIVA 2009/28/CE, 2009). Já (Jenkins, Baxter, Miler Jr., & Miles, 1998) sugerem uma classificação que divide a biomassa nas seguintes quatro classes primárias: (1) Madeiras e materiais lenhosos; (2) Resíduos herbáceos e outros de espécies anuais tais como palhas e folhas; (3) Subprodutos da agricultura e resíduos que incluem cascas e estrumes e (4) CDR (combustíveis derivados de resíduos) e resíduos urbanos ou papel não reciclável, frequentemente misturado com plásticos.

As variações em torno da composição da biomassa natural de origem vegetal são significativamente diferentes comparativamente à do carvão fóssil, uma vez que a composição natural da biomassa depende dos seguintes fatores (Vassilev S., Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010):

- Tipo de biomassa, espécie de planta ou parte da planta;
- Processos e condições de crescimento;
- Idade da planta;
- Doses de fertilizante ou pesticidas utilizados;
- Distância da planta às fontes de poluição;
- Variação do tipo e da fração de cinzas;
- Mistura de diferentes tipos de biomassa;

No entanto foi observado que a espécie de planta é um fator mais importante que o tipo de solo, o local de crescimento e os fertilizantes aplicados (Nordin, 1994) uma vez que a biomassa com origem nas plantas

terrestres é constituída por uma mistura heterogénea complexa dos três principais componentes orgânicos - a celulose, a hemicelulose e a lenhina - e o seu conteúdo relativo difere dependendo do tipo de planta (Vassilev S. , Baxter, Vassileva, & Morgan, 2012). Do ponto de vista da conversão energética a proporção relativa de celulose e lenhina é um fator determinante quando o objetivo é obter elevados desempenhos (Mckendry, 2002).

As principais tecnologias utilizadas para produção energética continuam a ser os processos termoquímicos, principalmente a combustão (Freire, Lopes, & Tarelho, 2015). Porém, os constituintes da biomassa são conhecidos por serem reativos, devido ao seu elevado teor em metais alcalinos, que podem facilmente ser convertidos em novos compostos durante a combustão (Wright, Boundy, Perlack, Davis, & Saulsbury, 2006). Contudo, o conteúdo em cinzas determinado para vários tipos de biomassa entre 550 e 600 °C varia entre 0.1 a 46% com média de 6,8%, sendo habitualmente inferior na biomassa em comparação com combustíveis fósseis sólidos (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010). Já o conteúdo em cinzas da cortiça foi estudado desde 1884 variando entre 0,2 e 6,9% (Ponte-e-Sousa & Neto-Vaz, 2011). Em 1986 o conteúdo em cinzas observado em vários tipos de pó de cortiça variava entre 0,85% e 5,97% (Gil, Santos, & Florêncio, 1986).

A biomassa vegetal também é composta por uma grande diversidade de elementos químicos orgânicos e inorgânicos que podem ser classificados como maiores (>1,0%), menores (0,1–1,0%) e traço (<0,1%). Os elementos maiores são, geralmente C, O, H, N, Ca, e K, os menores incluem Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl e Na e os elementos de traço são Mn, Ti, entre muitos outros. Comparativamente com as concentrações médias determinadas diretamente no carvão ou nas cinzas do carvão, a biomassa tem maior teor de humidade e matéria volátil e as cinzas de biomassa, geralmente, maiores concentrações de Ca, Cl, H, K, Mg, O e Si e menores de Al, C, Fe, N, S e Ti. (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010). No caso específico da concentração de TiO<sub>2</sub> na biomassa esta pode variar entre 0,01 e 0.28% em massa e normalmente apresenta valores mais elevados na biomassa contaminada e na madeira e biomassa lenhosa (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010).

Após os dados apresentados e partindo da premissa que todo o pó de cortiça produzido é utilizado em processos de combustão, pode-se estimar um valor teórico da quantidade de cinzas volantes e de fundo geradas pelo do pó de cortiça, tendo como referência as 50000 t/ano de pó de cortiça a nível mundial com um mínimo de 1% e um máximo de 6% de teor em cinzas, podem ser geradas respetivamente 500 e 3000 t/ano de cinzas mundialmente.

Ao longo dos tempos foram realizados vários estudos na área da biomassa e mais recentemente surgiu o interesse em estudar as cinzas de biomassa, inúmeras vezes são comparadas as suas características com as cinzas de carvão, sendo muitas vezes utilizados os mesmos métodos aplicados, que foram testados durante largos anos por inúmeros autores (e.g. (Vassilev & Vassileva, 2005) (Gieré, Carleton, & Lumpkin, 2003)

(Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010) (Vassilev S. , Baxter, Vassileva, & Morgan, 2012) (Shreya, et al., 2015)).

Nas centrais de combustão de biomassa, independentemente da tecnologia utilizada, os resíduos sólidos gerados dividem-se nas seguintes categorias: cinza-escória, cinza volante da caldeira e do ciclone, cinza volante do filtro e poeira dos gases de chaminé (Oberberger, Biedermann, Widmann, & Riedi, 1997).

As condições de operação podem influenciar as transformações e associações dos elementos químicos durante a combustão (Tarelho, et al., Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor, 2015), o tipo de incinerador influencia a quantidade de carbono orgânico final, sendo que nos mais inovadores, como os de leito fluidizado, resultam cerca de 1% de carbono orgânico não queimado, enquanto nos sistemas mais antigos, podem resultar entre 5 a 30% (Zhan, Erich, & Ohno, 1996). Entretanto, as CV são normalmente recolhidas nos ciclones ou nos precipitadores eletrostáticos (ESP) antes dos gases de combustão atingirem a chaminé, no entanto, muita da literatura refere como CV, apenas as cinzas que são recolhidas nos ESP, no entanto podem também ser recolhidas noutros locais, revelando diferenças em vários parâmetros (Tarelho, et al., 2015). Porém, também foi provado que o local de coleta das cinzas é também responsável por diferentes concentrações químicas e morfológicas nos morfotipos das CV (Valentim, Rocha, & Guedes, 2015).

As cinzas e as escórias são constituídas, em maior ou menor quantidade pela parte orgânica não queimada após a combustão e maioritariamente pela fração inorgânica da biomassa original e minerais detríticos associados (Khan, Jong, Jansens, & Spliethoff, 2009). No que respeita às CV estas são normalmente compostas por partículas muito finas e o seu tamanho médio habitualmente situa-se entre os 10 e os 100 µm (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a), são constituídas por fases homogêneas e heterogêneas, amorfas, cristalinas, e fluidos (Vassilev & Vassileva, 1996) (Gieré, Carleton, & Lumpkin, 2003) e normalmente possuem teores mais elevados de elementos vestigiais, fruto da volatilização e posterior condensação nos ciclones ou filtros durante a combustão da matriz orgânica (Evans & Williams, 2000), sendo que a maior parte delas não é significativamente enriquecida em elementos radioativos em comparação com solos comuns ou rochas (Zielinski & Finkelman, 1997).

Quanto à sua classificação, as CV podem ser classificadas, por exemplo, unicamente em função da sua cor (Lima, Ottosen, Pedersen, & Ribeiro, 2008) (Rajamma, et al., 2009), permitindo distinguir cinzas que contêm uma grande quantidade de óxidos de ferro e de char, ou de acordo com as fases e os minerais presentes, podem ser classificadas de acordo com (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a) como sendo:

- Primárias, minerais e fases originais que não sofreram alterações durante a combustão;
- Secundárias, novas fases formadas durante a combustão;
- Terciárias, novas fases ou minerais formados durante o armazenamento e transporte das cinzas de biomassa;

Quanto à composição química elementar, os elementos maiores e menores presentes nas cinzas de biomassa, em ordem decrescente, são normalmente  $O > Ca > K > Si > Mg > Al > Fe > P > Na > S > Mn > Ti$  além de alguns Cl, C, H, N e elementos traço (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a). Contudo, este ordenamento dos elementos nas CV depende por um lado da matéria vegetal original, uma vez que as cinzas resultantes de plantas com períodos reprodutivos curtos (cereais, culturas energéticas) contêm grandes quantidades de óxidos com baixas temperaturas de fusão, especialmente K e P (Pengthamkeerati & Satapanajaru, 2013) e um conteúdo de metais pesados inferior (Pengthamkeerati, Satapanajaru, Chatsatapattayakul, Chairattanamanorm, & Sananwai, 2010) comparativamente a cinzas resultantes de plantas com períodos reprodutivos longos (árvores), e por outro lado, da composição do solo uma vez que se observou que elementos como o Si, o Al, o Ti e o Fe normalmente refletem a composição do solo original (Jenkins, Baxter, Miler Jr., & Miles, 1998).

No caso específico das CV do pó de cortiça estas são constituídas essencialmente por uma mistura complexa de morfotipos resultantes dos minerais encapsulados no lúmen celular dos tecidos vegetais, dos minerais detríticos associados, por estruturas celulares parcialmente queimadas e por compostos resultantes de elementos como o Cl, o K, o Ca e outros elementos associados à estrutura orgânica das plantas. Contudo, os morfotipos mais abundantes são as relíquias de cálcio porosas, morfotipos porosos ricos em Ca-Mg, esferas de cálcio silicatadas, esferas de Ca-Si-P, esferas de Ti e esferas vítreas alumino silicatadas. Contudo, dividem-se entre uma fração super micrométrica (40  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$ ) de morfotipos, composta maioritariamente por char e relíquias de cálcio e uma fração micrométrica (1  $\mu\text{m}$  e 25  $\mu\text{m}$ ), que representa mais de 50% das cinzas, composta maioritariamente por esferas vítreas e pequenas relíquias de cálcio, contendo também menores quantidades de relíquias de argila e cristais de cloreto de potássio (Valentim, Rocha, & Guedes, 2015) (Guimarães, Guedes, Rocha, & Valentim, 2016). Encontram-se, ainda, relíquias de fósforo e cálcio silicatadas, esferas de fósforo e cálcio, algumas com Mg, K e Na e esferas de fósforo com lantanídeos e Th (Valentim, et al., 2016b).

## 1.5. Possibilidades para valorização de cinzas

Nos últimos anos vários estudos de possíveis aplicações das cinzas de biomassa têm sido realizados, como por exemplo na correção de solos e como pesticida (e.g. (Ahmad & Alam, 1997) (Khan, Khan, & Singh, 1997) (Bagchi & Jadhan, 2006)), como matéria-prima para a indústria da construção (e.g. (Iver & Scott, 2001) (Paya, Monzo, Borrachero, Dyaz-Pinzon, & Ordonez, 2002) (Gupta, Jain, Ali, Sharma, & Sainia, 2003) (Srikanth, et al., 2004) (Srivastava, Mall, & Mishra, 2006) (González, Navia, & Moreno, 2009) (Pérez-Villarejo, Eliche-Quesada, Iglesias- Godino, Martínez-García, & Corpas-Iglesias, 2012)), como fonte de metais valiosos, tais como Al, Si, Fe, Ge, Ga, V e Ni (e.g. (Font, et al., 2001)), na síntese de zeólitos (e.g. (Moreno, et al., 2002)), na despoluição de águas (e.g. (Khan, Gupta, Jala, & Goyal, 2003)),

(Somerset, Petrik, & Iwuoha, 2008), (Mohan & Gandhimathi, 2009)), como catalisador (Sharma, Khan, Puri, & Tuli, 2012), no entanto, a possibilidade da adição das cinzas provenientes dos resíduos de cortiça em betões foi apenas testada e revelou que apesar de apresentar valores de resistência apreciáveis para incorporações de 10% de cinzas, estas não satisfazem os requerimentos normativos portugueses relativos a esta categoria (Ramos, Matos, & Sousa-Coutinho, 2014). Assim, no sentido de colmatar a falta de soluções para este tipo de cinzas é necessário conhecer as suas características e de que forma estas podem ser aproveitadas para uma utilização ambientalmente mais favorável.

## 1.6. Implicações das características das cinzas para as suas aplicações

As características específicas das cinzas influenciam a sua futura utilização, logo vários estudos são realizados no sentido de perceber de que forma estas características inviabilizam ou não a sua futura valorização, existindo dois aspetos fundamentais relacionados com o uso de cinzas de biomassa (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a):

- (1) Aumentar e melhorar o conhecimento básico das propriedades e composição;
- (2) Aplicar este conhecimento para uma utilização mais inovadora e sustentável e para uma eliminação ambientalmente mais segura;

Com base nestes dois princípios é importante caracterizar as classes a que pertencem as cinzas principalmente quando o objetivo é propor novas aplicações para este material. Assim, projetando combinações dos óxidos principais num diagrama triangular (Fig. 3) é possível classificar as cinzas e dividi-las em quatro grupos e seis subgrupos (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013b):

- Grupos: “S”; “C”; “K”; “CK”

- Subgrupos : “C-LA” ; “C-MA” ; “K-LA” ; “K-MA” ; “S-MA” ; “S-HA” ;

Onde “S” significa cinza sílica, “C” cálcica e “K” potássica, “LA” significa acidez baixa, “MA” acidez média e “HA” acidez alta.

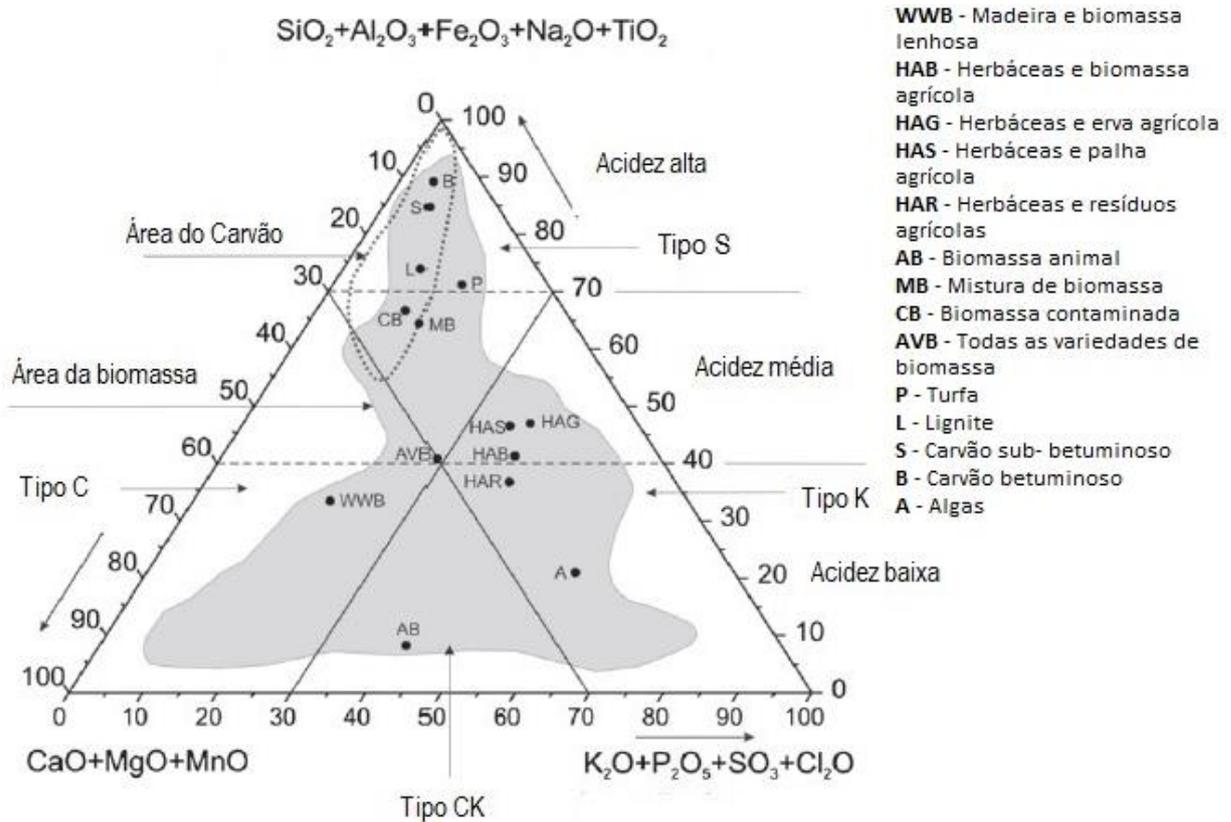


Figura 2 - Diagrama triangular de classificação das cinzas de vários materiais através dos seus constituintes adaptado de (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013b).

Contudo, a utilização das CVB não está isenta de riscos ecológicos nomeadamente os relacionados com alguns elementos traço presentes nas cinzas de biomassa, a saber (Vassilev, Vassileva, & Baxter, Trace element concentrations and associations in some biomass ashes, 2014):

- Concentração elevada;
- Modos de ocorrência desfavoráveis;
- Aumento da volatilização e limitação da retenção e do desempenho de captura durante a combustão da biomassa.
- Aumento do comportamento de lixiviação durante o processamento ou armazenamento da biomassa ou das cinzas de biomassa. Por exemplo, os dados indicam que as cinzas de biomassa pertencentes aos grupos “K” e “CK” e com menos influência o grupo “S”, podem apresentar um aumento dos problemas ambientais e/ou potenciais benefícios de recuperação de elementos traço comparativamente com o grupo “C”.

A tabela 2 indica as utilizações conhecidas para as cinzas de biomassa relativamente à apetência de cada grupo/subgrupo de CVB para a utilização indicada.

Tabela 2 - Potenciais utilizações para cada subgrupo das CV adaptado de (Vassilev S., Baxter, Andersen, &amp; Vassileva, 2013b)

Potenciais utilizações	Grupo	Subgrupo
Materiais resistentes ao ácido	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
Betão celular	C, S	C-LA, S-HA, C-MA, H-MA
Cimento	C, S, CK, K	C-LA, C-MA, S-MA, S-HA, K-MA
Composto orgânico	C	C-LA
Betão	S, C, CK, K	S-HA, C-LA, S-MA, C-MA, K-MA
Blocos para 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
Esmalte	C, K	C-LA, K-LA
Placas de parede de Gesso	C, K, CK	C-LA, K-LA
Imobilização e solidificação de resíduos perigosos	S, C	S-HA, C-LA
Materiais de paisagismo	S, C, CK, K	S-HA, S-MA, C-LA, C-HA, K-M, K-LA
Trabalhos de escavação e enchimento de minas	C, S, CK	C-LA, S-HA, C-MA, S-MA
Neutralização do agente tanino	C	C-LA
Neutralização em águas 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
Recuperação do char	C, S, CK, K	C-LA, S-HA, C-MA, S-MA, K-MA, K-LA
Recuperação da f. ferrosa enriquecida em elementos traço	S, C, K, CK	S-HA, S-MA, C-MA, K-MA, C-LA, K-LA
Recuperação da f. pesada enriquecida em elementos traço	S, C, K, CK	S-HA, S-MA, C-MA, K-MA, C-LA, K-LA
Recuperação de elementos maiores, menores e traço solúveis em água	K, CK, C, S	K-LA, C-LA, K-MA, C-MA, S-MA, S-HA
Materiais refratários	S, C	S-HA, C-LA
Sub-base de pavimentos rodoviários	C, CK	C-LA, C-MA
Argamassas auto nivelantes	C, CK, K	C-LA, C-MA, K-LA, S-MA
Cinzas combustíveis de limpeza	C, K, CK	C-LA, K-LA, C-MA, K-MA
Correção de solos	C, CK, K, S	C-LA, K-LA, C-MA, K-MA, S-MA, S-HA
Síntese de Wollastonite	C, S	C-LA, C-MA, S-HA, C-MA

## 1.7. Caracterização de morfotipos

Dependendo da sua origem, as CVB possuem uma composição química variada. Por exemplo, na tabela 3 são apresentados os valores médios em elementos maiores das cinzas de diferentes tipos de biomassa. Estes resultados permitem, tal como referido atrás, classificar as CVB e relacioná-las com uma possível utilização.

Tabela 3 - Composição química das cinzas de vários grupos (valores médios normalizados a 100%) (Vassilev S. , Baxter, Andersen, &amp; Vassileva, 2013a).

Tipos de biomassa	Elementos									
	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
WWB <sup>a</sup>	22,2	43	10,8	3,48	5,09	6,07	3,44	2,78	2,85	0,29
MB <sup>b</sup>	44,2	17,5	6	5,72	10,8	3,52	6,34	2,66	2,53	0,74
CB <sup>c</sup>	35,7	18,3	3,45	3,64	15,4	3,6	9,78	3,45	1,9	4,74
AVB <sup>d</sup>	29,8	25,3	17,9	5,71	5,51	5,42	4	3,28	2,48	0,66

<sup>a</sup> madeira e biomassa lenhosa<sup>b</sup> mistura de biomassa<sup>c</sup> biomassa contaminada<sup>d</sup> todos os tipos de biomassa

As concentrações dos constituintes das cinzas variam dependendo do grupo em questão, nesse sentido será importante caracterizar as cinzas em estudo com a finalidade de as comparar com as cinzas documentadas na literatura.

Se, de um modo geral, a caracterização das cinzas de biomassa se resume à composição química e aos ensaios tecnológicos relacionados com uma utilização específica, é do conhecimento dos petrógrafos que à escala microscópica as CVB são um material heterogêneo com maior ou menor predominância de diferentes morfotipos, tais como:

Morfotipos inorgânicos, partículas esféricas, sub-esféricas e angulosas com constituições variadas (**titânio**, fósforo, ferro, alumino silicatos), CaO, CaCO<sub>3</sub>, relíquias minerais e morfotipos cujas fases resultam da oxidação das cinzas armazenadas em parque ou depositadas em aterros;

Morfotipos orgânicos, resíduos sólidos da combustão (inqueimados ou **char**) e minerais orgânicos (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a) (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013b) (Suárez-Ruiz, et al., 2015).

### 1.7.1 Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)

O TiO<sub>2</sub>, o principal alvo de estudo neste trabalho, em particular as esferas ricas em Ti, mesmo não sendo um dos principais constituintes das cinzas de biomassa, é um polimorfo que na sua forma natural ou preparado sinteticamente pode apresentar como principais fases: rútilo, anatase e brookite (Costa, Vilar, Lira, Kiminami, & Gama, 2006). Durante os processos de combustão, a anatase e a brookite sendo mais instáveis transformam-se exotermicamente em rútilo (Dabler, Feltz, Jung, Ludwig, & Kaiserberger, 2005), porém a transformação de fase anatase-rútilo não ocorre numa temperatura de transição definida, podendo variar entre os 350 e os 1175°C (Saleiro, Cardoso, Toledo, & Holanda, 2010).

Em termos comerciais a brookite não apresenta grande interesse em oposição ao rútilo e à anatase. O rútilo é a forma mineral natural do TiO<sub>2</sub> em rochas metamórficas ou plutônicas, sendo um mineral de origem secundária nas cinzas (Koukouzas, Ward, Papanikolaou, Li, & Ketikidis, 2009). Cristaliza em

estrutura tetragonal como a anatase, no entanto e apesar de ter maior valor comercial e de ser mais estável, o rútilo é potencialmente mais barato de produzir (Gao, et al., 2016).

O  $TiO_2$  pode ser utilizado em inúmeras aplicações industriais, como por exemplo:

- Em dispositivos de implante médico (e.g. (Guimarães, Carvalho, Leal, & Dias, 2014) (Junkar, et al., 2016)).
- Na produção de tintas (e.g. (Baudys, Krysa, Zlámál, & Mills, 2015) (Wojciechowski, Zukowska, Korczagin, & Malanowski, 2015)).
- Na produção de painéis solares (e.g. (Grinis, Kotlyar, Ruhle, Grinblat, & Zaban, 2010)).
- Na remoção de poluentes (e.g. (Visa, Isac, & Duta, 2015) (Zhang, Zhang, Jiu, Zhang, & Xu, 2015)).
- Na produção de baterias de lítio-íon (e.g. (Gao, et al., 2016)).
- Na produção de protetores solares (e.g. (Smijs & Pavel, 2011) (Wang, et al., 2016))

Apesar das ocorrências de óxido de titânio estarem bem documentadas tanto nas cinzas como na biomassa, este componente carece de estudos referentes ao seu modo de ocorrência nas CVB não contaminadas.

Entretanto, a identificação do modo de ocorrência do Ti nas CVB poderá contribuir para melhorar a eficiência dos processos de extração do titânio, uma vez que a recuperação do titânio foi testada por alguns autores, através de extrações sucessivas por lixiviação, mas não foi possível fazer a sua recuperação na totalidade (e.g. (Shabtai & Mukmenev, 1996) (Chang, Wang, Mui, & Chiang, 2009)).

### 1.7.2 Char

O char, resíduo carbonoso sólido também denominado em Portugal como carbono inqueimado, tem sido alvo de estudos no caso do carvão fóssil, mas nas CVB as suas formas petrográficas não são conhecidas em pormenor, ainda que algumas delas tenham sido publicadas, por exemplo, no Atlas de petrografia do ICCP de 2015 (Suárez-Ruiz, et al., 2015) que inclui a biomassa.

A presença de char nas cinzas está relacionada com a eficiência dos processos de combustão, aumentando quando a eficiência da combustão diminui (Brown & Dykstra, 1995). Contudo, a textura e as estruturas originais da biomassa, são habitualmente mantidas no char (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a).

Mas a natureza do char formado a partir de biomassa depende das condições termoquímicas durante a conversão assim como das características da biomassa que lhe deu origem (Batra, Urbonaite, & Svensson, 2008) (Klinghoffer, Castaldi, & Nzihou, 2015) e a sua concentração nas CVB é extremamente variável (0,3-79%), mas a concentração média situa-se entre 1 e 20% (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a).

Por exemplo, no caso das cinzas volantes de bagaço, o char representa 25% em massa, tem uma área de superfície no intervalo das centenas de metros quadrados por grama e micrósoros com tamanhos de cerca de 9-12 Å (Batra, Urbonaite, & Svensson, 2008), pelo que, derivado a estas características e acrescentando

ainda o seu elevado conteúdo em carbono, este material suscita interesse em inúmeras aplicações industriais (Tripathi, Sahu, & Ganesan, 2016).

Normalmente são utilizados quatro processos principais para a separação de char nas cinzas: (i) separação gravítica, (ii) separação eletrostática, (iii) separação magnética e (iv) por densidade (Kalembkiewicz & Chmielarz, 2014).

### **1.7.3 Estado da arte das cinzas do pó de cortiça e trabalho futuro**

Devido à falta de fluxos de tratamento para este tipo de material, urge a necessidade de serem propostos processos para determinação das quantidades produzidas e qual o seu destino atual. Entretanto, tanto o pó de cortiça como as cinzas resultantes devem ser estudadas para que o conhecimento sobre estes materiais permita propor utilizações ambientalmente sustentáveis.

Na literatura vários autores têm vindo a documentar as características quer da biomassa quer das cinzas provenientes de biomassa destacando-se os trabalhos de revisão de Stanislav Vassilev e coautores (e.g. (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010) (Vassilev S. , Baxter, Vassileva, & Morgan, 2012) (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a) (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013b)), visto que este autor tem vários trabalhos de caracterização da biomassa e das cinzas de biomassa e onde inclusivamente faz a ponte para a futura utilização das cinzas. Entretanto, as cinzas de biomassa foram alvo de vários estudos específicos, focando se em inúmeros parâmetros, como por exemplo:

- No material de origem (Lima, Ottosen, Pedersen, & Ribeiro, 2008) (Vassilev, Vassileva, & Baxter, 2014)
- Na distribuição do tamanho das partículas (Itskos, Itskos, & Koukouzas, 2010) (Lanzerstorfer, 2015)
- Nos diferentes sistemas de coleta (Dahl, Nurmesniemi, Pöykiö, & Watkins, 2009);
- Na caracterização físico química (Kutchko & Kim, 2006) (Shreya, et al., 2015)
- Em estudos específicos de certos componentes das cinzas (Guimarães, Guedes, Rocha, & Valentim, 2016) (Valentim, et al., 2016b).
- Em possíveis aplicações industriais (Iver & Scott, 2001) (Gupta, Jain, Ali, Sharma, & Sainia, 2003)

Para a separação física dos vários componentes das CV são normalmente utilizados os processos de flotação, separação magnética, separação eletrostática e separação gravítica (Hwang, Sun, & Li, 2002), foi também observado que através de técnicas de peneiramento 60% do char pode ser separado (Batra, Urbonaite, & Svensson, 2008). Alguns destes métodos, além de outros, serão aplicados às CV estudadas. No que se refere especificamente às esferas de titânio, é quase inexistente a sua referencia na literatura consultada, consequentemente não existem muitos dados que possam ser utilizados, nomeadamente referentes, à sua origem, tamanho, percentagem em massa nas cinzas, morfologia, constituição entre outros.

No caso das cinzas provenientes do pó de cortiça, produzidas em Portugal, apenas temos conhecimento de uma caracterização preliminar das cinzas e estudadas incidindo sobre a ocorrência de esferas de fósforo e titânio (Valentim, Rocha, & Guedes, 2015) (Guimarães, Guedes, Rocha, & Valentim, 2016) (Valentim, et al., 2016b)).

No entanto muito trabalho poderá ser acrescentado ao realizado anteriormente para colmatar a falta de informação em alguns parâmetros, como por exemplo:

- Aplicar os procedimentos/metodologias de caracterização propostas pela literatura;
- Classificar as cinzas com vista às suas utilizações;
- Relacionar o tamanho das partículas com a classe a que pertencem;
- Fazer a comparação com as cinzas de biomassa caracterizadas na literatura;
- Caracterizar as esferas de  $\text{TiO}_2$  relativamente à sua distribuição de tamanho, aos seus morfotipos e à sua futura concentração/recuperação;
- Caracterizar o char;
- Utilizar métodos que permitam a concentração de certos morfotipos, especificamente as esferas de  $\text{TiO}_2$  no caso deste estudo.

Assim, o objetivo deste trabalho é a caracterização das cinzas volantes do pó de cortiça mais especificamente a caracterização e concentração de esferas de  $\text{TiO}_2$ . Este estudo permitirá ampliar o conhecimento sobre estas cinzas e contribuir para a sua utilização ambientalmente sustentável.

## 2. METODOLOGIA

---

### 2.1. A empresa

As amostras de CV de pó de cortiça são provenientes da empresa Relvas II que se situa no norte de Portugal em Mozelos e foi instalada na década de 80, a primeira unidade do grupo foi inaugurada em 1926 e dedica-se essencialmente à produção de rolhas de cortiça de elevada qualidade para garrafas de champagne, desenvolvidas através de cortiça crua.

O Processo inicia-se com a seleção dos melhores montados e produtores de sobreiro, em Portugal e Espanha, a cortiça é encaminhada para o local de transformação da cortiça onde posteriormente são selecionados os melhores granulados e discos para preparar as rolhas.

### 2.2. A amostra

Durante o processo de preparação da cortiça, para rolhas ou outro fim, gera-se pó de cortiça que é queimado na empresa Relvas II, a temperaturas de cerca de 1000°C, para produção de calor, gerando CV, cinzas de fundo e escórias. Assim, foram colhidas amostras de CV pelos técnicos da empresa na tremonha do ciclone (CC) e no recuperador de calor (CR), as quais possuem granulometrias e cores diferentes (Fig. 3).



Figura 3 - CV resultantes da combustão de pó de cortiça: A) Cinzas do ciclone; B) Cinzas do recuperador.

### 2.3. Técnicas de separação, concentração e caracterização

Devido ao elevado número de metodologias de separação e concentração, em virtude da combinação das tecnologias utilizadas, estas foram divididas em:

- Separação granulométrica;
- Separação física e química;
- Caracterização da amostra total e da amostra H1C24.

Todas as etapas serão representadas em esquemas com posterior descrição detalhada das metodologias.

### 2.3.1 Parte 1 – Separação granulométrica

Nesta parte será descrita a preparação da amostra e alguns tratamentos aplicados antes da peneiração como representado no seguinte esquema. Nomeadamente, o quarteamento, a pesagem e os tratamentos com Calgon e ultrassons (Fig. 4).

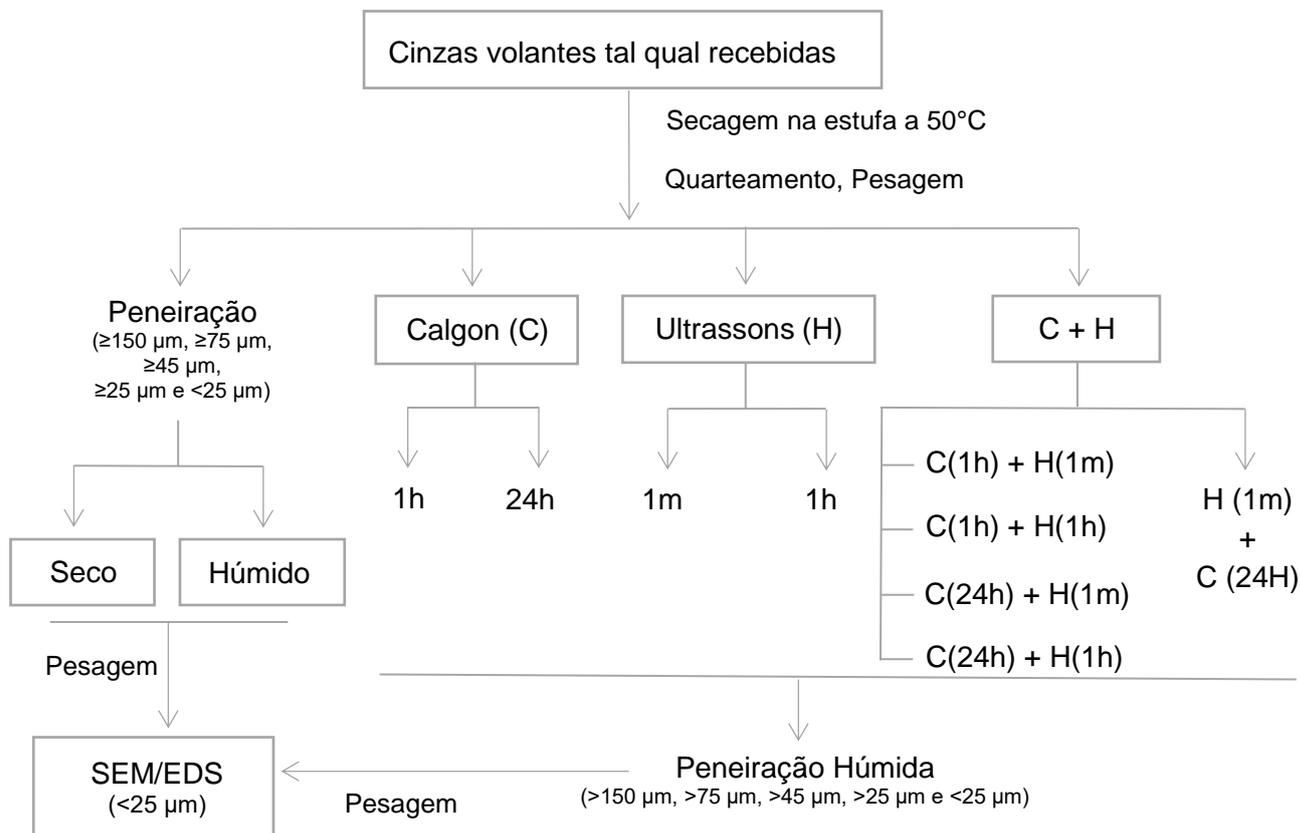


Figura 4 - Esquema da metodologia (parte 1) da separação granulométrica das amostras de CV de pó de cortiça.

As amostras, tal qual recebidas, foram pesadas numa balança analógica de baixa precisão, secas em estufa durante 24 horas a 50 °C (Fig. 5A), e posteriormente quarteadas para obtenção de subamostras, e novamente pesadas:

#### A) Quarteamento

A técnica de quarteamento, foi realizada com quarteador (Fig. 5B) o qual permite separar a amostra em duas metades (CC1 e CC2). Contudo, para divisão destas subamostras recorreu-se ao quarteamento manual conhecido como “método do cone” e que consiste na deposição da amostra numa folha de papel, formação de um cone e posterior achatamento do topo, divisão em 4 quartis de dimensões aproximadas e seleção de 2 quartis diagonalmente opostos para a análise (quartil 1 e 2) e dos outros dois para armazenamento (quartil 3 e 4).

Entretanto, cada quartil foi devidamente identificado e selado em sacos com recurso a um embalador a vácuo (Fig. 5C). De cada vez que uma amostra foi preparada para análise este processo foi repetido. O quartil 1 da amostra CC1 foi novamente quarteado, desta vez manualmente, obtendo-se as amostras CCA4 e CCA5 respetivamente. Ao contrário das amostras anteriores, condicionadas a aproximadamente 100 gramas, as amostras CCA4 e CCA5 são o total dos quartis obtidos. Foi utilizado o quarteamento manual para diminuir as perdas de material e para garantir que o material foi corretamente homogeneizado. A partir deste passo as amostras CCA4 e CCA5 obedeceram à mesma metodologia das anteriores. Todas as amostras sofreram algumas perdas de material em todas as etapas.

O material armazenado do quarteamento anterior foi quarteado novamente e seguindo o mesmo procedimento utilizado para as amostras CCA4 e CCA5, obtiveram-se respetivamente as amostras CCA6 e CCA7. Antes de serem peneiradas, as amostras foram quarteadas manualmente através do método do cone e selecionados os dois quartis opostos – amostras CCH1 e CCH2. Estas foram posteriormente secas na estufa a cerca de 50°C durante 24 horas e posteriormente pesadas.

### **B) Pesagem**

A pesagem das amostras foi realizada numa balança no DGAOT. As amostras foram pesadas em recipientes (sacos de plástico, gobelés, filtros), retirando inicialmente a tara de cada recipiente (Fig. 5D).

### **C) Tratamento com Calgon**

Sendo de fácil aquisição e manuseamento o Calgon é um produto que permite reduzir a quantidade de compostos de Ca, como o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), e dispersar as partículas. O tratamento com Calgon consistiu na adição de aproximadamente 100 gramas de amostra de CV para um gobelé de 600 mL e uma pastilha de Calgon de ~12,9 g triturada (Fig. 5E), ajustando-se o volume final (600mL) com água da rede e homogeneizando-se com uma vareta de vidro (Fig. 5F). O tempo de repouso no gobelé diferiu de amostra para amostra e é referido na tabela 4).

### **D) Ultrassons**

Processo que utiliza energia de ondas sonoras é normalmente realizado num sonicador com água, i.e., um recipiente no qual se transmitem as ondas sonoras. Os ultrassons ajudam no processo de agitação de partículas e na sua separação, mas também, podem provocar a sua fragmentação.

A aplicação de ultrassons foi realizada no equipamento *laborette* da marca *Fritsch* colocando a amostra num gobelé e perfazendo o volume final (600 mL) com água (Fig. 5G). A ordem e a duração do banho de ultrassons são descritas na tabela 4.

### **E) Peneiração mecânica**

A peneiração mecânica foi realizada nos modos seco e húmido num agitador de peneiros *Fritsch analysette 3 spartan* e uma coluna de peneiros marca *Fritsch*: 100 mesh (150  $\mu\text{m}$ ), 200 mesh (75  $\mu\text{m}$ ), 325 mesh (45  $\mu\text{m}$ ) e 550 mesh (25  $\mu\text{m}$ ).

*i) Peneiração mecânica a seco*

Tempo de cada ensaio: 60 minutos

Para avaliar a repetibilidade do método de peneiração a seco as amostras identificadas na tabela 4 como CCA1, CCA2 e CCA3, com 100g cada, foram alvo da peneiração mecânica a seco e todas as frações granulométricas resultantes foram devidamente pesadas e guardadas em sacos individuais. Após determinar a distribuição de massa das diferentes frações optou-se por repetir os ensaios voltando a juntar as frações granulométricas, passando estas a denominar-se CCA1R, CCA2R e CCA3R (Tabela 4). Estas amostras foram, então, secas durante 24 horas na estufa a cerca de 50°C, novamente peneiradas a seco e as diferentes frações granulométricas pesadas.

Finalmente, as amostras CCA4, CCA5, CCA6 e CCA7 (Tabela 4), com 125 g cada, também foram peneiradas a seco para comparação dos resultados.

*ii) Peneiração mecânica húmida*

A peneiração mecânica húmida incluiu uma tampa com dispersores no topo da coluna de peneiros (Fig. 5I). A fração mais fina foi recolhida numa bacia, ilustrada em 5-J, juntamente com a água utilizada durante a peneiração e lavagem da base dos peneiros. A duração da peneiração variou terminando quando água já não transportava finos de dimensão inferior a 25  $\mu\text{m}$ .

Após este processo, as amostras recolhidas foram filtradas num funil contendo um filtro de papel (Schleicher&Schuell,  $\varnothing$  240 mm) para se recuperar a fração inferior a 25  $\mu\text{m}$  (Figura 5K). O funil com o filtro permaneceu na proveta de suporte e recolha de água durante cerca de 12 horas para que toda a água fosse filtrada e, posteriormente, o filtro com a amostra retida foi colocado na estufa a temperatura superior a 50° C até atingir massa constante.

Tendo por base esta metodologia, peneiraram-se 100 gramas das amostras CCH1 e CCH2 e no final da peneiração a amostra retida em cada peneiro (Fig. 5L) foi retirada com ajuda de água da rede para gobelés e posteriormente filtrada, seca em estufa a 50°C, pesada e etiquetada como CCH1 e CCH2 (Tabela 4).

*iii) Peneiração húmida com utilização de ultrassons*

Quatro amostras de CV do ciclone, com 100g (tabela 4) foram quarteadas e colocadas num gobelé com água e submetidas ao efeito de ultrassons durante um minuto (amostras CCH7 e CCH8) uma hora (amostras CCH3 e CCH4). Posteriormente, as amostras foram peneiradas de acordo com método descrito em “E”.

*iv) Peneiração húmida com Calgon*

Duas amostras de CV do ciclone após quarteamento (amostras CCH5 e CCH6, tabela 4) e imersas numa solução de água e Calgon durante uma hora foram peneiradas de acordo com o método descrito em “E”.

*vi) Peneiração húmida com Calgon e ultrassons*

Para realização dos ensaios de peneiração com tratamentos combinados de Calgon e ultrassons, selecionaram-se cinco amostras de CV de ciclone (C1H1, C1H60, C24H1a, C24H60 e H1C24 da tabela 4) com aproximadamente 100 gramas cada, depois efetuaram-se os tratamentos de Calgon (entre 1h e 24 h) seguidos da aplicação de ultrassons (entre 1 min e 60 min) (Tabela 4). Excecionalmente, na amostra H1C24, o tratamento com ultrassons foi efetuado primeiro e o tratamento com Calgon realizado posteriormente.



Figura 5 Métodos e equipamentos utilizados na metodologia – parte 1: A) CV do ciclone tal qual recebidas; B) Quarteador de ferro bi compartimentados; C) Dispositivo de selagem das amostras; D) Balança; E) Pastilha de Calgon triturada; F) Exemplo da aplicação de ultrassons; H) Base do separador granulométrico; I) Exemplo do ensaio de peneiração mecânica húmida; J) Bacia de recuperação de finos após repouso; K) Exemplo do processo de filtragem; L) Peneiros antes da recolha da amostra.

Tabela 4 - Identificação de todas as estudadas amostras, com indicação da sua origem, processo a que foram submetidas, massa inicial e final e respetivas técnicas de caracterização utilizadas

Amostras	Origem	Processo	Massa inicial (g)	Frações					Técnica analítica de caracterização		
				1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>			
<b>Amostragem "Relvas II"</b>											
CC	Cinzas do Ciclone (CC)		4000	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			
<b>Separação em quarteador mecânico</b>											
CC1	CC		2000			n.a.			Pesagem		
CC2			2000								
<b>Quarteamento manual (método cone)</b>											
CC1Q1	CC1		500						Pesagem		
CC1Q2			500								
CC1Q3			500								
CC1Q4			500			n.a.					
CC2Q1	CC2		500						Pesagem		
CC2Q2			500								
CC2Q3			500								
CC2Q4			500								
<b>Caraterização da amostra de cinzas volantes</b>											
Bulk	CC2Q3		500						SEM/EDS, ICP-MS, XRD e XRF		
Bulk H1C24	Bulk	Ultrassons (1h) seguidos de solução aquosa de Calgon (24h)	100						SEM/EDS		
<b>Quarteamento manual (método cone)</b>											
<b>Peneiração seca</b>				%(m/m)							
CCA1	Remistura das CCA1, 2 e 3	CC1Q1	100	1,5	4,6	11,4	31,3	51,2	Pesagem, análise estatística de %(m/m), SEM/EDS (F. < 25 µm da amostra CCA7).		
CCA2			100	1,8	4,7	14,7	42,9	35,9			
CCA3			100	1,6	7,4	25,7	46,8	18,5			
CC1R			100	1,1	5,3	44,3	28,1	21,2			
CC2R			100	1,3	5,7	67,4	16,5	9,2			
CC3R			100	2,4	8,3	32,2	36,5	20,5			
CCA4			125	1,8	5,1	24,8	46,6	21,7			
CCA5		CC1Q2	125	1,1	5,3	15,3	51,7	26,5			
CCA6			125	2,1	5,4	55,1	24,6	12,7			
CCA7			125	1,7	5,4	49,6	28,8	14,4			
<b>Peneiração húmida simples</b>											
CCH1		CC1Q3		100	2,5	25,8	5,8	16,1		49,8	Pesagem, análise estatística de %(m/m), SEM/EDS (F. > 150 µm e < 25 µm da amostra CCH2).
CCH2				100	1,1	17,2	7,9	31,0		42,8	

		<b>Ultrassons e peneiração húmida</b>								
CCH3	CC1Q3	1 h	100	1,2	6,1	7,3	27,8	57,6		
CCH4			100	0,2	11,7	3,7	27,6	56,7	Pesagem, análise estatística de %(m/m), SEM/EDS (F.< 25 µm da amostra CCH4 e CCH8).	
CCH7	CC1Q4	1 min	100	2,2	6,8	8,8	34,4	47,8		
CCH8			100	2,6	15,2	8,8	28,2	45,3		
		<b>Solução aquosa de Calgon e peneiração húmida</b>								
CCH5	CC1Q4	1 h	100	7,2	14,9	11,4	29,4	37,2	Pesagem, análise estatística de %(m/m), SEM/EDS (F. < 25 µm da amostra CCH6).	
CCH6			100	4,2	9,1	7,5	29,1	50,0		
		<b>Solução aquosa de Calgon seguida de ultrassons e peneiração húmida</b>								
C1H1	CC2Q1	1h Calgon, 1 min ultrassons	100	2,4	11,9	15,0	10,9	59,8	Pesagem, análise estatística de %(m/m), SEM/EDS (F. < 25 µm de cada amostra).	
C1H60		1h Calgon, 1h ultrassons	100	2,7	16,8	9,7	9,7	61,2		
C24H1a		24h Calgon, 1 min ultrassons	100	3,7	7,5	7,2	21,9	59,8		
C24H60		24h Calgon, 1h ultrassons	100	3,7	15,7	5,7	7,7	67,3		
<b>H1C24</b>	CC2Q2	<b>Ultrassons (1h) seguidos de solução aquosa de Calgon (24h) e peneiração húmida</b>	100g (5 réplicas)	4,0	6,8	11,1	14,3	63,8	Pesagem, análise estatística de %(m/m), SEM/EDS, ICP-MS (exceto F. > 150 µm), XRD e XRF (F. < 25 µm)	
<b>H1C24</b> HCl <25 (Leve)	<b>H1C24</b> fração < 25 µm	<b>Lixiviação com HCl da fração &lt; 25 micrones</b>	25						n.a.	
<b>H1C24</b> HCl <25 (pesada)									SEM/EDS (com o código HCl), XRD e XRF	
HCl_25_D	<b>H1C24</b> HCl <25 (Leve)	<b>Separação magnética (Frantz)</b>	1						n.a.	SEM/EDS
HCl_25_P										
		<b>Quarteamento manual (método cone)</b>								
CV Fr Mag	CC2Q4	<b>Separação magnética com ímã de neodímio</b>	10						n.a.	SEM/EDS (CV Fr Mag)
CV Fr Não Mag										
fração leve com Calgon	CC2Q4	<b>Flutuação em solução aquosa com Calgon</b>	100						(g)	
fração pesada com Calgon						leve		densa		SEM/EDS
F_Leve H2O	CC2Q4	<b>(iia) Flutuação em água</b>	115						(g)	
F_Pesada H2O						leve		densa		Pesagem, análise estatística de %(m/m), SEM/EDS
					6		105			
F_Leve	F_Leve H2O	<b>(iib) Flutuação em Calgon da amostra Fr leve de "iia"</b>	6						leve	densa
F_Pesada										Pesagem, análise estatística de %(m/m), SEM/EDS (F_Leve)
					4		2			

Refluxo HCL	F_Leve	<b>(iic) Refluxo com HCl da amostra Fr leve de "iib"</b>	4	massa final (g)	1	Pesagem, análise estatística de %(m/m) e SEM/EDS
Fracao S 150 humida, leve Fracao S 150 humida, pesada	CCH1 e CCH2	<b>Flutuação da Fração ≥150 µm da peneiração húmida</b>	5	(g)	leve      densa	Pesagem e análise estatística de %(m/m).
Bulk BP H1C24 > 150 µm H1C24 > 75 µm H1C24 > 45 µm H1C24 > 25 µm H1C24 < 25 µm	Bulk  <b>H1C24</b> (de cada fração)	<b>Preparação de blocos polidos</b>	5		n.a.	SEM/EDS e MOR  SEM/EDS, MOR e RAMAN

## 2.3.2 Parte 2 – Separação física e química

Partindo da amostra tal e qual recebida aplicaram-se vários métodos de separação físicos e químicos, tal como se esquematiza na figura 6.

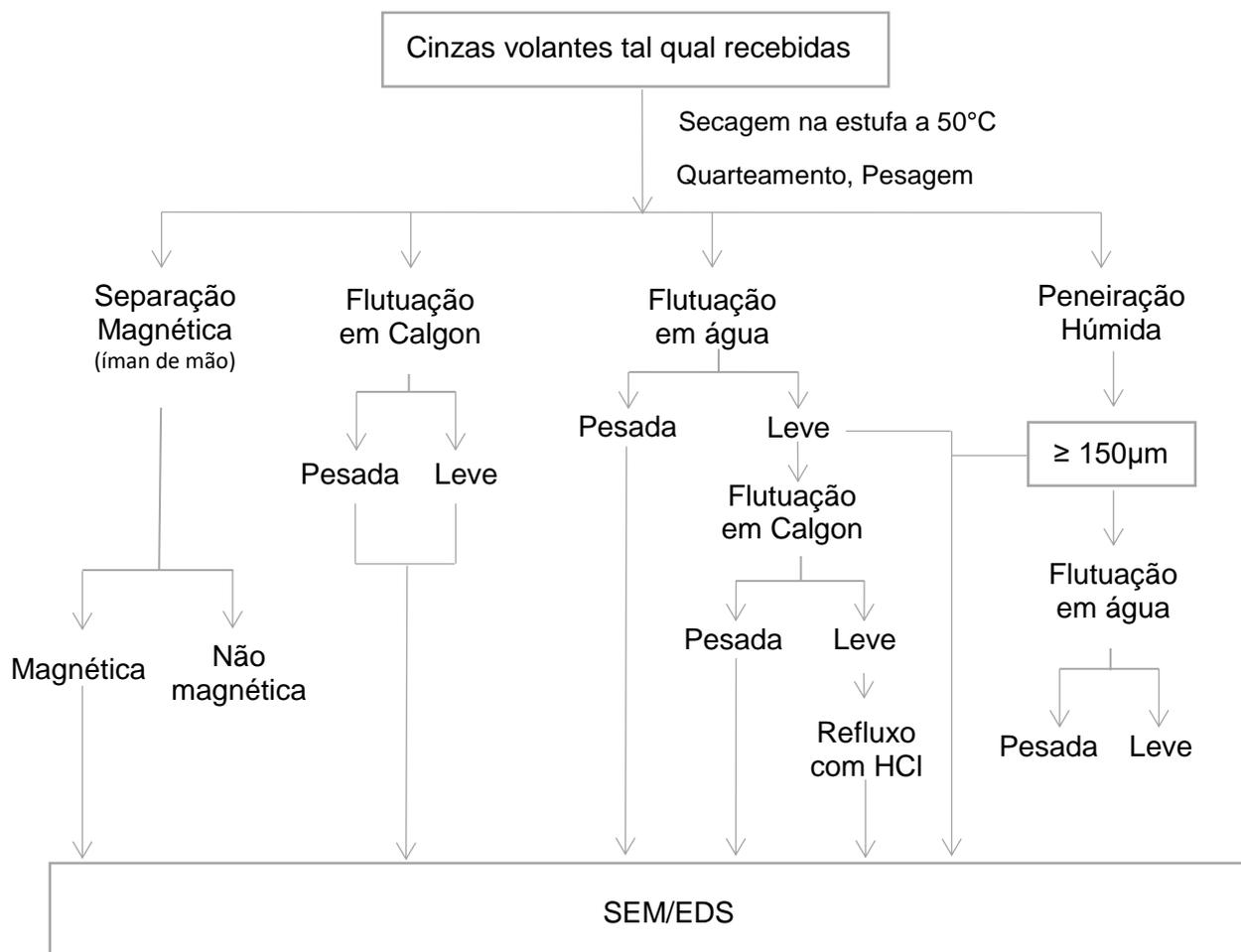


Figura 6 - Esquema da metodologia (parte 2) da separação física e química das amostras de CV de pó de cortiça.

### A) Flutuações

#### i) Flutuação em solução aquosa com Calgon

Num funil de decantação de 1000 ml colocaram-se durante 24 horas, 100 gramas da amostra de CV (tabela 4) juntamente com 13 gramas de Calgon em pó e água de modo a encher o funil. Deste modo, foi possível obter uma fração leve (código: fração leve com Calgon) e outra pesada (código: fração pesada com Calgon) (Fig. 7A), ambas as frações foram recolhidas num filtro e secas na estufa até atingir humidade constante.

#### ii) Sequência de separação de flutuação em água seguida de flutuação em solução aquosa com Calgon seguida de refluxo com HCl

*a) Flutuação em solução aquosa*

Foram colocadas, num gobelé de 600 mL, 115 gramas da amostra de CV perfazendo o volume final com água. Agitou-se a amostra até homogeneizar e deixou-se repousar durante cerca de 30 minutos até a separação das fases estar bem definida, posteriormente, com uma colher, retirou-se a fração que flutuou para um gobelé, decantou-se a água e a fração pesada foi recolhida num filtro e posteriormente lavada sucessivamente com água e introduzida na estufa até humidade constante.

*b) Flutuação em solução aquosa com Calgon da fração leve de a)*

Ao gobelé com a fração que flutuou adicionou-se água e 5 gramas de Calgon e deixou-se repousar durante 24 horas, daqui resultando duas frações (uma leve e outra pesada: F\_Leve e F\_Pesado, respetivamente) que foram recolhidas num filtro e lavadas sucessivamente antes de serem introduzidas na estufa durante 24h.

*c) Refluxo com ácido (HCl) da fração leve de b)*

A fração designada por F-Leve obtida após os processos a) e b) foi submetida a um refluxo com HCl 4 mol durante 12 horas divididas em sessões de 6 horas com incremento de temperatura gradual de 15°C até atingir os 120°C, como exemplificado na figura 7B. Daqui resultou uma amostra purificada designada por Refluxo HCl.

**iii) Flutuação da Fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  da peneiração húmida**

Selecionaram-se aproximadamente 100 gramas de amostra de CV recolhidas no ciclone resultantes da queima de pó de cortiça e realizou-se uma separação granulométrica húmida resultando as seguintes frações:  $\geq 150 \mu\text{m}$ ;  $\geq 75 \mu\text{m}$ ;  $\geq 45 \mu\text{m}$ ,  $\geq 25 \mu\text{m}$  e  $< 25 \mu\text{m}$ .

Após esta separação, cada fração foi colocada na estufa a 50°C até atingir humidade constante.

Uma pequena quantidade da fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  (amostra Fracao S 150 húmida) foi analisada através de SEM/EDS para avaliar a sua composição e, posteriormente, colocou-se em água a fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  num funil de decantação de 1000 mL perfazendo-se o volume final com água. Deste processo resultaram duas amostras (Fração leve; Fração pesada; Fig. 7C), que foram recolhidas, secas e pesadas como descrito anteriormente.

**B) Separação magnética com íman de mão de neodímio**

Após quartearamento, uma subamostra (quartil “CC2Q4”) de cerca de 10g foi colocada numa folha de papel branco pela qual se passou um íman manual de neodímio, ferro e boro, as partículas atraídas pelo íman foram posteriormente colocadas numa caixa de Petri (amostra CV Fr.Mag) e uma porção capturada e montada através do porta-amostras de SEM/EDS para análise por essa técnica.



Figura 7 - Métodos e equipamentos utilizados na metodologia – parte 2: A) Flutuação com solução aquosa de Calgon em funil de decantação; B) Refluxo com HCl; C) Flutuado da fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  da peneiração húmida.

### 2.3.3 Parte 3 - Amostra H1C24

Uma vez testados diversos modos de peneiração e utilização em separado ou de forma combinada dos tratamentos com Calgon e ultrassons decidiu, função dos resultados obtidos, que o melhor processo de separação das cinzas e concentração de morfotipos, nomeadamente char e esferas de titânio seria a utilização combinada de ultrassons durante um minuto, seguido de banho de solução aquosa de Calgon durante 24h (amostra H1C24), e, finalmente, peneiração na coluna de peneiros mencionada neste trabalho, obtendo-se, assim, a amostra correspondente à fração granulométrica inferior a 25 microns (amostra H1C24  $< 25 \mu\text{m}$ ). A partir desta amostra foi, então, realizada uma separação magnética com o equipamento “Frantz”, tendo sido obtidas uma fração diamagnética (amostra HCl\_25\_D) e outra paramagnética (HCl\_25\_P). Uma vez que a amostra H1C24 foi a amostra onde se realizou a maior parte dos trabalhos de caracterização os pormenores da sua separação serão apresentados seguidamente:

#### A) Amostra H1C24: fração $< 25 \mu\text{m}$ da após tratamento com HCl

A fração  $< 25 \mu\text{m}$  resultante da peneiração da amostra H1C24 foi colocada num gobelé com HCl (37%, m/m) no interior de uma hotte durante 24 horas até apresentar o aspeto ilustrado na figura 9A, sendo posteriormente decantada a fração leve e recuperada a fração pesada. Ambas as frações foram lavadas sucessivamente com água desionizada e finalmente foram colocadas na estufa. A fração pesada resultante foi analisada através de SEM/EDS com o código HCl.

#### B) Amostra H1C24: fração $< 25 \mu\text{m}$ da após separação magnética (Frantz)

Cerca de 1g de amostra resultante do tratamento com HCl (fração  $< 25 \mu\text{m}$  da amostra H1C24, fração pesada) foi selecionada para o ensaio Frantz, para este ensaio realizado durante 5 minutos com o ângulo de  $15^\circ$  com amperagem de 1 frantz utilizou-se o equipamento ilustrado na figura 9B. As duas frações

diamagnética (D) e paramagnética (P) resultantes deste ensaio foram analisadas através de SEM/EDS com os códigos HCl\_25\_D e HCl\_25\_P, respetivamente.

Subamostras da amostra “CC2Q3” e a amostra H1C24 e as respectivas frações obtidas posteriormente são caracterizadas através de várias técnicas de análise tal como se esquematiza na figura 8. (Nota: também foi observada em SEM/EDS uma amostra de Calgon).

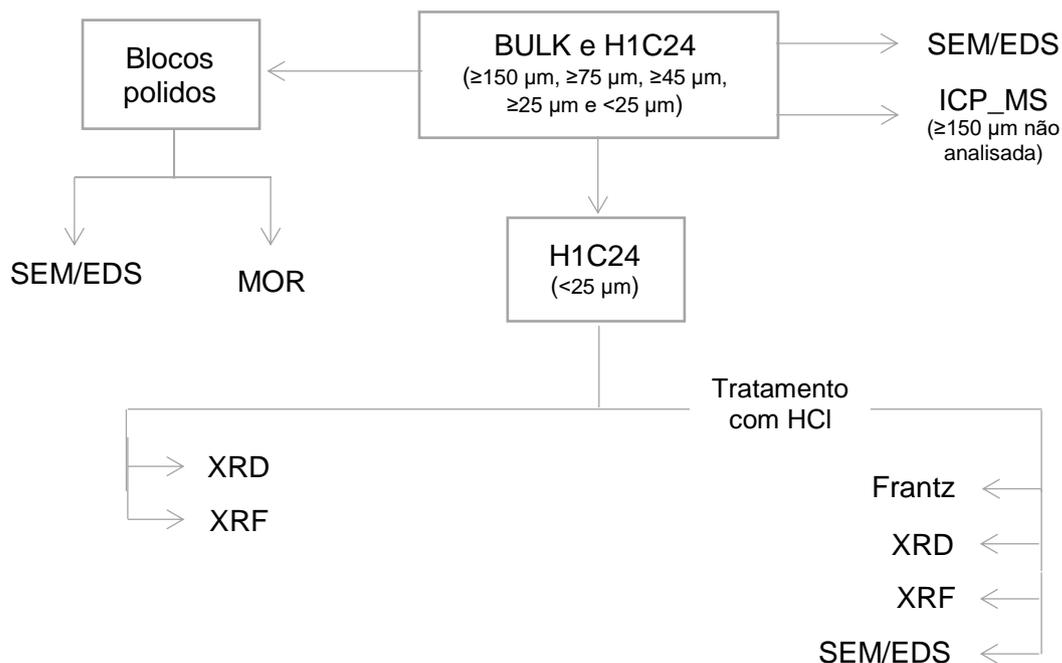


Figura 8 - Esquema da metodologia (parte 3) da Caracterização da amostra H1C24 com e sem tratamento com HCl

### 2.3.4. Técnicas analíticas

#### A) Preparação das amostras para análise petrográfica (blocos polidos)

Fizeram-se seis blocos polidos (cinco frações granulométricas da amostra H1C24 e uma subamostra “CC2Q3”) seguindo, em parte, o procedimento de preparação de carvões para análise petrográfica (Norma ISO 7404-2, 2009). Assim, utilizou-se uma proporção de 25 partes de resina para cada 3 partes de endurecedor e cerca de 5 g de amostra (figura 9C). As preparações curaram no molde durante 24h até solidificarem por completo e, posteriormente, os blocos foram retirados e cortados transversalmente e as faces interiores assim obtidas foram polidas para posterior análise em SEM/EDS e MOR. Este procedimento tem como objectivo reduzir o erro analítico causado pela deslocação dos grãos no interior da resina enquanto esta se encontra fluída.

Os blocos foram polidos manualmente num equipamento Buehler Ecomet 3 (Fig. 10A), seguindo a metodologia da Norma ISO 7404-2 (2009), isto é cerca de 5 minutos de polimento em cada lixa a 300

rpm. As lixas utilizadas estão exemplificadas na figura 10B e a ordem dos tamanhos utilizados foi respetivamente, #240, #360, #600, #1200, #4000.



Figura 9 - Métodos e equipamentos utilizados na metodologia - parte 3: A) Tratamento com HCl; B) Dispositivo utilizado no ensaio Frantz; C) Exemplo do processo utilizado nos blocos polidos.

## B) SEM/EDS

As análises de microscopia eletrónica de varrimento e microanálise de raios-X (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 Elétrões Retro difundidos da figura 10C. O SEM operou em modo de alto vácuo a 15Kv. A superfície para análise dos blocos polidos foi revestida com um filme de carbono, num equipamento de alto vácuo representado na figura 10D. As amostras em grão foram revestidas com 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 elétrões retro difundidos (BSE), que permite distinguir diferentes fases químicas uma vez que a tonalidade observada varia consoante a massa atómica dos elementos, e 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 (Valentim, Hower, Guedes, & Flores, 2009). As amostras foram analisadas em dias diferentes com tempos diferentes (tabela 5) mas sempre recorrendo ao mesmo equipamento e operador.

Tabela 5 - Cronograma das sessões SEM/EDS com enumeração de amostras analisadas.

Sessão	Data	Tempo (h)	Amostras analisadas (códigos)
1	09/06/15	4	Seco; Húmido; HM; HS; C
2	03/07/15	4	
3	27/07/15	8	C1H1; C1H60; C24H1; C24H60; H1C24
4	15/10/15	8	H1C24_25; H1C24_S25; H1C24_S45; H1C24_S75; H1C24_S150; HBr_I; HBr_S; HCl;
5	23/10/15	4	CV Fr.Mag; HCl_25_D; HCl_25_P
6	23/11/15	8	H1C24i25_BP; H1C24s25_BP; H1C24s45_BP; H1C24s75_BP
7	14/12/15	4	CV_BULK_BP; Fracao leve e pesada com Calgon; Fracao S150 humida; H1C24_25HCIBP; H1C24_S150_BP;
8	14/04/16	1	F_Leve; F_Pesado
9	06/09/16	4	Calgon; Bulk H1C24; H1C24 Refluxo

### *i) Construção de mosaicos de micrografias de SEM*

A construção dos mosaicos apresentados no Atlas é bastante útil para estimar a frequência de ocorrência de cada partícula assim como de algumas associações/aglomerações mais frequentes. A construção destes mosaicos foi sempre realizada de igual forma: inicia-se com uma ampliação de  $\times 200$  num ponto central do bloco polido; à volta do centro desta micrografia de  $\times 200$  fazem-se, então, 9 ampliações de  $\times 1000$ . (Nota: este processo não é realizado de forma computadorizada pelo que podem ocorrer desvios e/ou sobreposições de imagem).

### *ii) Medições*

As medições das partículas são bastante úteis para tentar definir classes de partículas através da sua dimensão, esta medição é realizada com o software utilizado para o operar o SEM que consiste em traçar uma linha sob a partícula determinando a sua dimensão. Este método pode apresentar um pequeno erro relacionado com a não correspondência exata da linha com a partícula.

## **C) Microscopia Ótica de Reflexão (MOR)**

Os blocos polidos foram analisados por MOR no equipamento *Leica DM 4000* com ocular  $\times 10$  e com a objetiva de  $\times 50$  de imersão em óleo, recorrendo ao software *Discus Fossil* sendo utilizado um método de contagem de pontos usado para quantificar os morfotipos presentes nas CV como descrito por (Shreya, et al., 2015) e (Valentim, et al., 2016a).

## **D) Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi efectuada no bloco polido d amostra “H1C24 < 25  $\mu\text{m}$ ” para se determinar a composição das fases presentes nas esferas de titânio. Para esse efeito foi utilizado deum espectrómetro Horiba Jobin-Yvon LabRam Microscope XploRATM equipado com um laser de Ar<sup>+</sup> de  $\lambda = 532$  nm.

Nesta técnica, os espectros Raman de áreas micrométricas podem ser obtidos por acoplação de um microscópio a um espectrómetro Raman equipado com um sistema de deteção multicanal (Fig. 10F), em que a objetiva focaliza um feixe de raios laser, proveniente de um laser sobre o material a estudar e recolhe a luz difundida que é analisada pelo filtro ótico.

A caracterização dos minerais foi efetuada num espectrómetro Horiba Jobin-Yvon LabRam Microscope XploRATM equipado com um laser de Ar<sup>+</sup> de  $\lambda = 532$  nm.



Figura 10 – Equipamentos utilizados na parte 3 da metodologia: A) Equipamento de polimento; B) lixas utilizadas no polimento; C) Microscópio eletrônico de varrimento utilizado; D) Equipamento de alto vácuo para revestimento de amostra; E) Microscópio ótico de reflexão utilizado; F) Equipamento de Espectroscopia Raman.

### E) Análises XRD e XRF

Foram preparadas três amostras em duplicado (Bulk, H1C24 < 25  $\mu\text{m}$  e H1C24 < 25  $\mu\text{m}$  HCl, Tabela 4) para análise de difração de Raios-X (XRD) e fluorescência de raios-X (XRF) na University of New South Wales (Australia). As amostras selecionadas diferem nas técnicas/tratamentos aplicados ou na não aplicação de qualquer dos dois como documentado na tabela 4.

Uma porção representativa de cada amostra foi moída e analisada por difração de raios-X num difractor PhillipsPW1830 com radiação  $\text{CoK}\alpha$ . Os minerais foram identificados de acordo com o ICDD Powder Diffraction File. As análises quantitativas das fases minerais foram realizadas utilizando o software de interpretação comercial Siroquant™, (Taylor, 1991), com base nas técnicas análise de XRD (Rietveld, 1969)

Relativamente à análise dos óxidos principais por XRF, porções representativas das amostras foram calcinadas a 1050  $^{\circ}\text{C}$ , fundidas com metaborato de lítio e encrustadas em disco, de acordo com o método de Norrish e Hutton (Norrish & Hutton, 1969). 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.

**F) Análise química: C total, S total e análise elementar por ICP-MS**

Aproximadamente 5 gramas de cada uma das amostras (Bulk, H1C25  $\geq$  75  $\mu\text{m}$ , H1C25  $\geq$  45  $\mu\text{m}$ , H1C25  $\geq$  25  $\mu\text{m}$  e H1C25  $<$  25  $\mu\text{m}$ ) em duplicado, foram enviadas para moagem a  $<$  75  $\mu\text{m}$  e análise no laboratório Acme Analytical Laboratories (Vancouver, Canadá “Accredited laboratory N<sup>o</sup> 720 by ISO/IEC 17025:2005, using Inhouse Certified Reference Material or in its absence samples are certified against internationally certified reference materials such as CANMET and USGS standards”). O carbono total e o enxofre total foram determinados através dos métodos de análise elementar LECO. A análise elementar, incluindo elementos maiores, menores e traço foi efetuada através de Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) após digestão ácida onde 0.25 g de amostra é digerida numa solução de HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-HF e posteriormente seca. Posteriormente o resíduo é dissolvido em HCl e diluído a volume constante em água pura antes da análise de ICP-MS. As amostras analisadas estão descritas na tabela 4.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Separação granulométrica

#### 3.1.1 Peneiração mecânica a seco

Durante a peneiração mecânica a seco verificou-se uma perda de amostra de aproximadamente 10% de modo que em nenhum dos ensaios foi recolhida a totalidade da amostra inicial. Na tabela 4 apresentam-se os resultados, da peneiração mecânica a seco após secagem das amostras em estufa durante 24h a 24 °C e a 50 °C, incluindo as 3 repetições realizadas.

Assim, pode-se verificar que de peneiração para peneiração de diferentes subamostras da mesma amostra os valores são bastante distintos, principalmente nas frações inferiores a 75 µm. As amostras que permaneceram à temperatura ambiente apresentam uma variação de resultados superior às amostras que permaneceram na estufa (50°C) durante 24 horas antes da realização do ensaio de peneiração. Os resultados das frações  $\geq 45$  µm,  $\geq 25$  µm e  $< 25$  µm variam de amostra para amostra. Já as frações  $\geq 150$  µm e  $\geq 75$  µm apresentam valores semelhantes em todos os ensaios (Fig. 11).

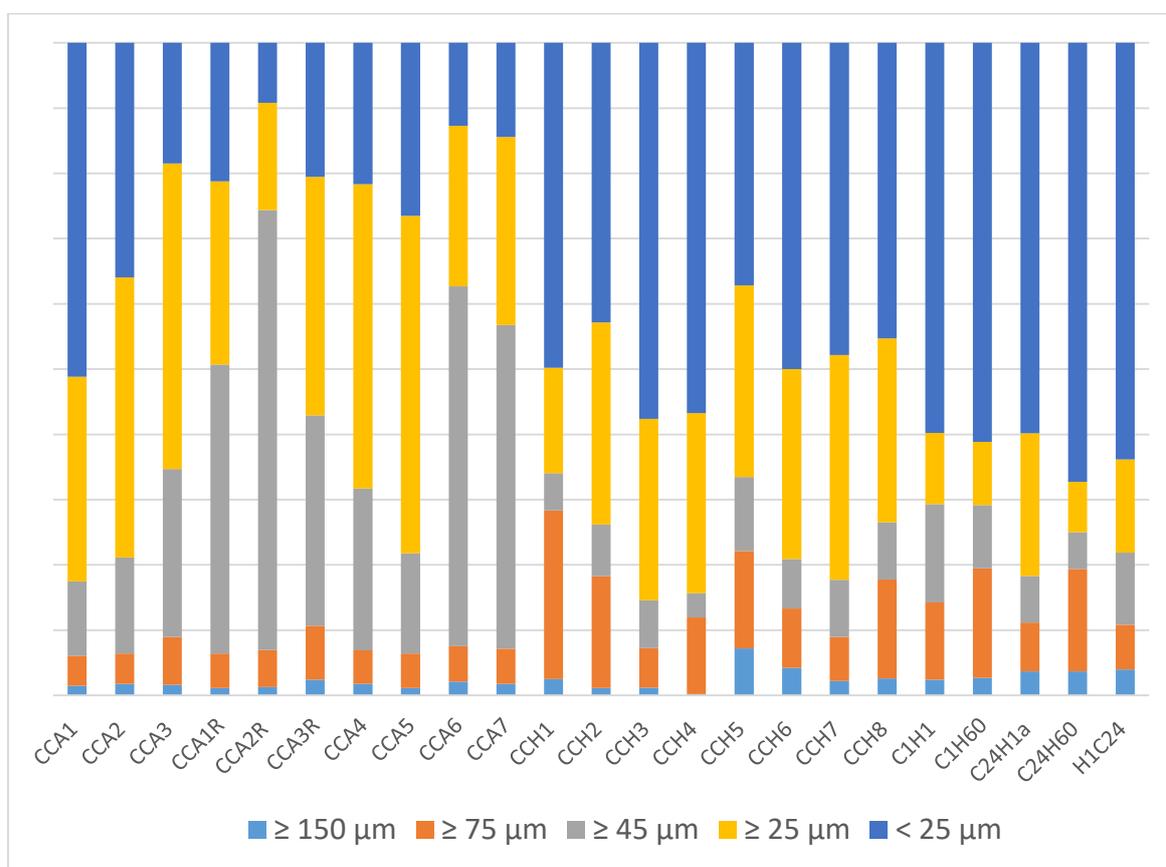


Figura 11 - Resultados de todas as peneirações em realizadas% (m/m).

A variação ocorrida nas frações  $\geq 45 \mu\text{m}$ ,  $\geq 25 \mu\text{m}$  e  $< 25 \mu\text{m}$  pode ter resultado do processo de quartejamento, aglomeração e/ou desintegração de partículas, obstrução dos peneiros, perda de amostra na recolha, entre outros. Em suma, estes fatores permitem afirmar que a peneiração mecânica a seco não é eficiente para a amostra estudada, razão pela qual se optou por realizar a peneiração mecânica húmida tal como foi referido em trabalhos anteriores (Guimarães, Guedes, Rocha, & Valentim, 2016).

### 3.1.2 Peneiração mecânica húmida com e sem tratamento de Calgon ou ultrassons

Em seguida são apresentados os resultados da peneiração mecânica húmida com e sem tratamento de Calgon ou ultrassons, de registar que neste procedimento a perda de amostra situou-se, apenas, na casa dos 2% o que é bastante inferior à perda verificada durante a peneiração a seco, muito provavelmente devido à perda de compostos solúveis.

Assim, relativamente aos resultados da peneiração a seco, verifica-se um aumento da amostra na fração  $< 25 \mu\text{m}$  (tabela 4). Contrariamente aos resultados da peneiração a seco, na peneiração húmida verifica-se que, com exceção da amostra CCH5, os resultados obtidos são bastante mais concordantes entre si. Entretanto, nas amostras que foram inicialmente tratadas com ultrassons, as amostras CCH3 e CCH4, apresentam maior percentagem da fração inferior a  $25 \mu\text{m}$  (55-60%) do que as amostras CCH7 e CCH8 (45-50%), o que mostra que os ultrassons têm bastante influência nos resultados de peneiração. Contudo, um minuto é suficiente para causar a fragmentação e a dispersão das partículas.

Verifica-se, assim, que os resultados das amostras peneiradas a húmido [CCH1, CCH2 (amostras peneiradas sem tratamento prévio), as amostras CCH5 e CCH6 (tratamento prévio com Calgon) e as amostras previamente tratadas com ultrassons (amostras CCH3, CCH4, CCH7 e CCH8)] são mais similares entre si do que no caso dos resultados das amostras peneiradas a seco (tabela 4).

Entretanto, o tratamento de Calgon uma hora faz aumentar de forma significativa a fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  em comparação com os ensaios onde não se fizeram tratamentos ou com os ensaios que envolveram ultrassons o que pode ser explicado porque o Calgon remobiliza os compostos de cálcio que podem aglomerar partículas.

A fração  $\geq 75 \mu\text{m}$  diminui com a aplicação de ultrassons, mas aumenta a fração  $\geq 25 \mu\text{m}$ . Este fator é mais significativo no caso da aplicação de ultrassons durante um minuto (Fig. 11).

Relativamente às frações  $\geq 45 \mu\text{m}$  e  $\geq 25 \mu\text{m}$  podemos afirmar que os resultados oscilam muito pouco em quase todas as amostras.

### 3.1.3 Peneiração mecânica húmida com tratamento combinado de Calgon e ultrassons

Os resultados da peneiração mecânica húmida com tratamento combinado de Calgon e ultrassons com tempos diferentes são apresentados na tabela 4, nestes casos a perda da amostra também foi ca. 2%.

Comparando os resultados da peneiração húmida com tratamentos combinados de Calgon e ultrassons, com os resultados dos ensaios com os tratamentos aplicados em separados descritos no ponto anterior, verifica-se que os primeiros causam o aumento das frações  $< 25 \mu\text{m}$ , representando na maior parte dos casos cerca de 60% da amostra, chegando mesmo a 70% na amostra C24H60 (Fig. 11). Entretanto, também se verifica que a fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  apresenta valores muito semelhantes em todas as amostras.

Relativamente às variações no tempo de aplicação dos tratamentos apenas no caso em que foi aplicado ultrassons durante um minuto é que se regista uma percentagem mais elevada da fração  $\geq 75 \mu\text{m}$  em comparação com a aplicação de uma hora de ultrassons.

Ainda que em todas as amostras se verifique que o somatório das frações iguais ou inferiores a  $45 \mu\text{m}$  seja superior a 50%, apenas a amostra H1C24 apresenta acréscimo de massa crescente à medida que as frações são menores.

### 3.1.4 Avaliação dos resultados por SEM/EDS

Neste ponto, assim como nos seguintes pontos onde foi utilizada a análise por SEM/EDS, devido ao elevado número de resultados apenas serão apresentados alguns exemplos, sendo os restantes resultados apresentados no ANEXO I. Entretanto, para despiste de partículas provenientes do Calgon foi realizada uma análise prévia a este material (Fig. 12).

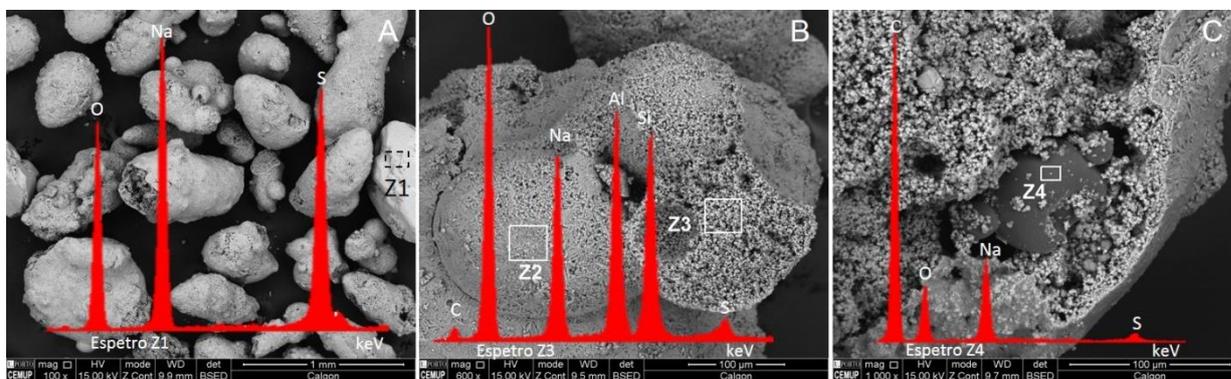


Figura 12 - Resultados SEM/EDS do Calgon ou ultrassons (modo BSE): A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ ) e espetro EDS Z1; B) Ampliação ( $\times 600$ ) e espetro EDS Z3; C) Ampliação ( $\times 1000$ ) e espetro EDS Z4.

Uma vez que esta informação foi útil para a análise dos resultados, tal como se pode observar na figura 12A estão identificadas as partículas com maior incidência na amostra. Estas são constituídas por aglomerados de partículas de tamanho muito reduzido (Fig. 15B) que aglutinam outras de maiores dimensões ricas em O, C e Na (Fig. 12C, espetro Z4). Quanto à composição química, o granulado apenas é rico em enxofre no exterior (Fig. 12A e B, espetros Z1 e Z3). Este enxofre pode ser o responsável pela remoção de calcário.

Na figura Fig. 13 apresentam-se, então, os resultados SEM/EDS das amostras, CCA7, CCH2, CCH4, CCH6 e CCH8 em grão o que permite avaliar e comparar a efetividade dos diferentes métodos (peneiração a seco e húmida) e tratamentos simples (ultrassons e Calgon) aplicados às CV.

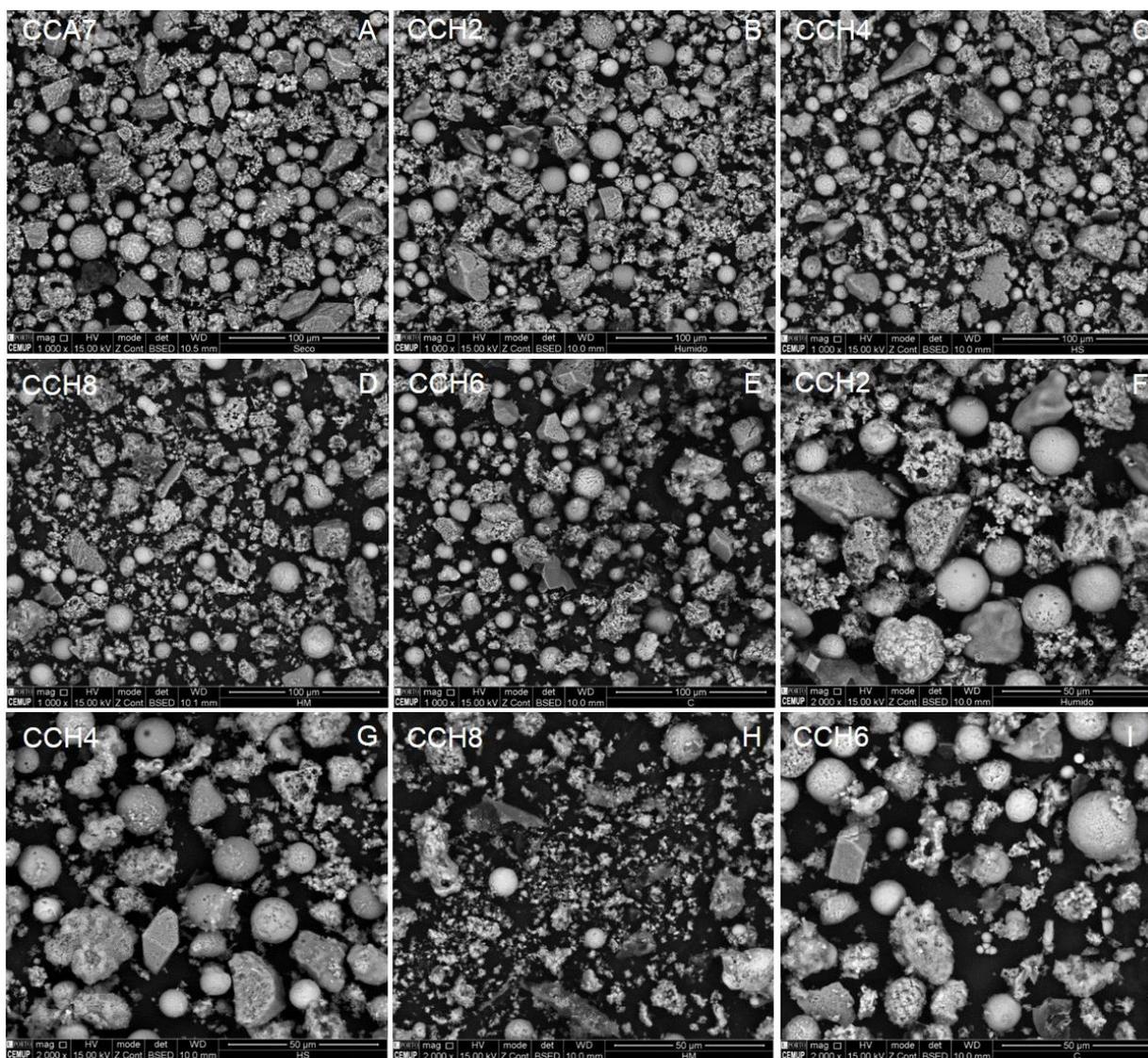


Figura 13 - Resultados SEM/EDS das frações  $< 25\mu\text{m}$  da peneiração mecânica com os seguintes procedimentos (modo BSE): A) Peneiração seca ( $\times 1000$ ); B) Peneiração húmida ( $\times 1000$ ); C) Ultrassons 1 minuto seguido de peneiração húmida ( $\times 1000$ ); D) Ultrassons 1 hora seguido de peneiração húmida ( $\times 1000$ ); E) Calgon 1 hora seguido de peneiração húmida ( $\times 1000$ ); F) Peneiração húmida ( $\times 2000$ ); G) Ultrassons 1 minuto seguido de peneiração húmida ( $\times 2000$ ); H) Ultrassons 1 hora seguido de peneiração húmida ( $\times 2000$ ); I) Calgon 1 hora seguido de peneiração húmida ( $\times 2000$ ).

Assim, nas amostras com tratamento em separado (Fig. 13A a 13I) verifica-se o seguinte:

- (1) As amostras alvo de peneiração húmida (Fig. 13B a 13E) tem uma aparência um pouco mais limpa talvez devido ao facto de alguns dos elementos solúveis em água se terem dissolvido, na água utilizada durante a peneiração;

- (2) Na aplicação de ultrassons, principalmente 1 hora (Fig. 13D), observa-se a desintegração de algumas partículas, possivelmente de potássio e cálcio, apresentando dimensões inferiores que nas restantes amostras;
- (3) No tratamento com Calgon (Fig. 13E), observa-se que o fundo da imagem parece mais limpo que os anteriores possivelmente porque o Calgon remove algumas partículas de potássio e cálcio presentes na amostra;

A figura 14 permite uma comparação entre os tratamentos combinados (ultrassons e Calgon) aplicados às CV. Algumas diferenças visuais, à semelhança das imagens anteriores, podem ser registadas, nomeadamente:

- (1) Ultrassons durante uma hora parte muitas partículas, aparecendo na imagem com um aspeto muito fragmentado;
- (2) Calgon durante uma hora não limpa as partículas de forma tão eficiente como durante 24 horas;
- (3) A amostra H1C24 apesar de não ser a mais “limpa” corrobora as observações de (1) e (2);

Devido a estes fatores e aos resultados da distribuição de massa das separações granulométricas discutidas anteriormente, decidi utilizar a amostra H1C24 para uma caracterização mais pormenorizada.

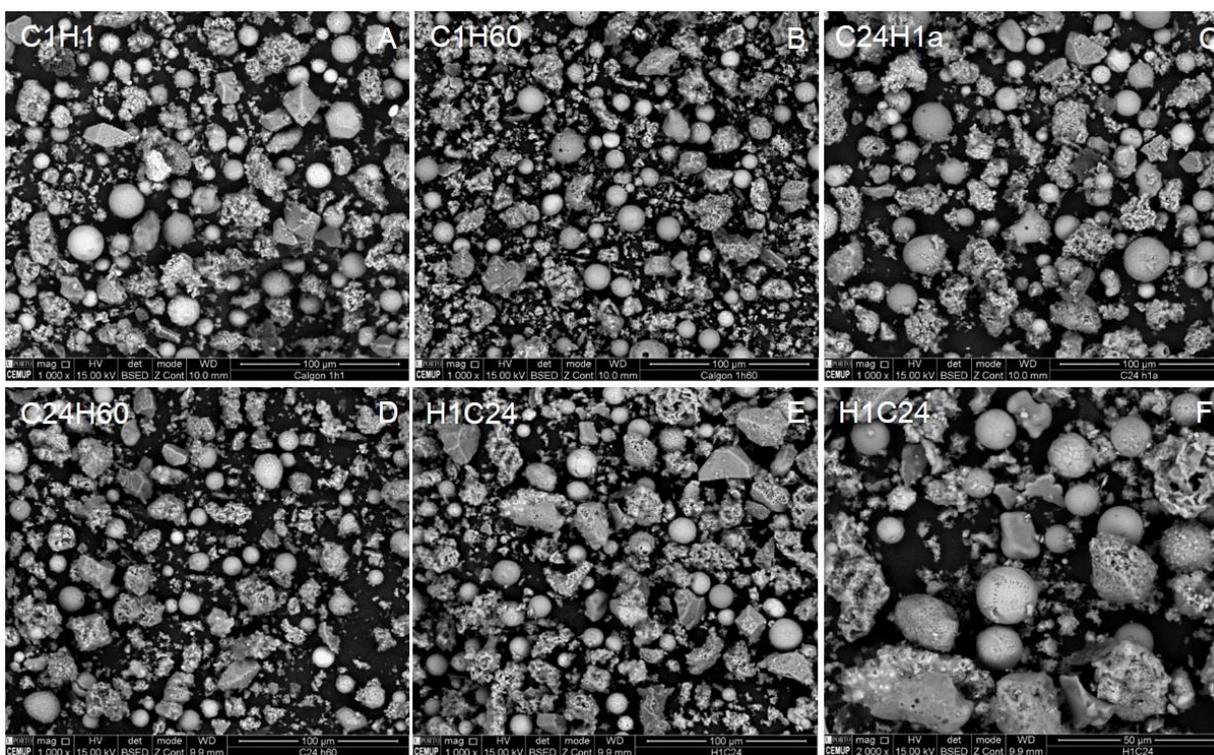


Figura 14 - Resultados SEM/EDS das frações <math>< 25\mu\text{m}</math> resultantes da peneiração húmida precedida dos seguintes procedimentos (modo BSE): A) Calgon 1 hora seguido de ultrassons 1 minuto ( $\times 1000$ ); B) Calgon 1 hora seguido de ultrassons 1 hora ( $\times 1000$ ); C) Calgon 24 horas seguido de ultrassons 1 minuto ( $\times 1000$ ); D) Calgon 24 horas seguido de ultrassons 1 hora ( $\times 1000$ ); E) Ultrassons 1 minuto seguido de Calgon 24 horas ( $\times 1000$ ); F) Ultrassons 1 minuto seguido de Calgon 24 horas ( $\times 2000$ ).

### 3.2. Separação física e química

### 3.2.1 Flutuações

#### i) Flutuação em solução aquosa com Calgon

A figura 15 representa as frações resultantes da flutuação numa solução aquosa com Calgon e visualmente algumas observações podem ser feitas, nomeadamente:

- (1) Grande parte do material pertence à fração pesada (Fig. 15);
- (2) Presença de char na fração pesada possivelmente porque este contém algumas partículas densas nos seus alvéolos;
- (3) Na fração leve (Fig. 15A) observa-se sobretudo char e placas de grandes dimensões (“flores do sal”) que se formaram à superfície da solução (mais exemplos no Anexo I);
- (4) No interior dos alvéolos da maior parte do char da fração leve observam-se pequenas partículas, esta ocorrência já tinha sido documentada por outros autores (Ex.: (Hwang, Sun, & Li, 2002));

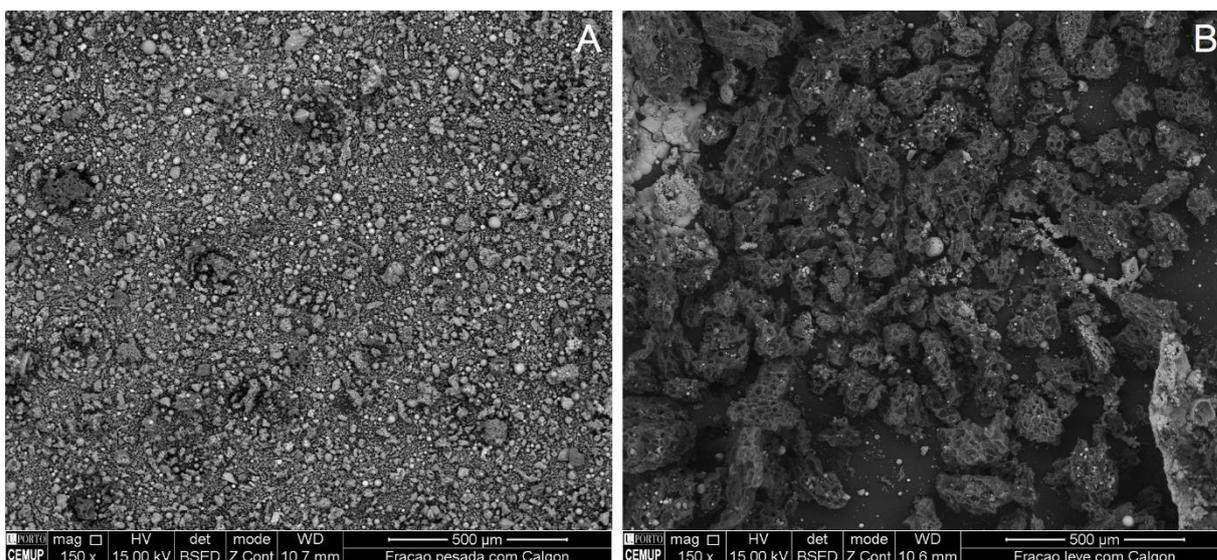


Figura 15 - Resultados SEM/EDS da flutuação em Calgon das CV do pó de cortiça: (modo BSE): A) Fração pesada ( $\times 150$ ); B) Fração leve ( $\times 150$ );

#### ii) Sequência de separação de flutuação em água seguida de flutuação em solução aquosa com Calgon seguida de refluxo com HCl

A partir metodologia que consistiu primeiro na flutuação em água de ca. de 115g de amostra proveniente de “CC2Q4” (tabela 4), seguida de flutuação em solução aquosa com Calgon da fração leve obtida e, finalmente, de refluxo com HCl da nova fração leve foi possível obter uma amostra de char com poucas impurezas (Tabela 6). Na primeira flutuação apenas com água a fração leve após secagem constituía ca. de 6% da amostra original. No entanto, a análise SEM/EDS revelou a presença de uma quantidade assinalável de impurezas (Fig. 16A e B). Essa fração leve foi, então, novamente flutuada, mas desta vez em solução aquosa com Calgon para eliminar os compostos de cálcio e as aglomerações de partículas. Ambas as frações resultantes, leve e pesada, foram observadas por SEM/EDS e verificou-se que o char

na fração leve (Fig. 16C, espectro Z1) é menos rico em Ca do que o char da fração pesada (Fig. 16C, espectro Z3). Assim, apesar da aplicação do Calgon, o char pode ainda conter bastantes partículas incorporadas no seu interior, mas que não tornam o conjunto mais denso que a água (Fig. 16A) ou serem ricas em Ca e conseqüentemente, terem uma densidade superior à da água. Resumidamente, quando se compara as micrografias das duas frações (Fig. 16) verifica-se que:

- (1) Grande parte do material pertence à fração pesada;
- (2) A fração leve final já não apresenta “flores de sal” uma vez que a maior parte do Ca já havia sido remobilizado e removido anteriormente, durante a flutuação só com água;
- (3) As partículas de char da fração pesada são mais ricas em Ca do que a fração leve.

Tabela 6 - Resultados de distribuição de massa do procedimento da flutuação em água da parte 2 da metodologia

Procedimento	Flutuação em água	Flutuação da F. Leve anterior em Calgon	Refluxo com HCl da F.Leve anterior
Fração Leve (g)	6,57 (6%)	4,32 (66%)	1,01 (25%)
Fração Pesada (g)	105,14 (94%)	2,25 (34%)	

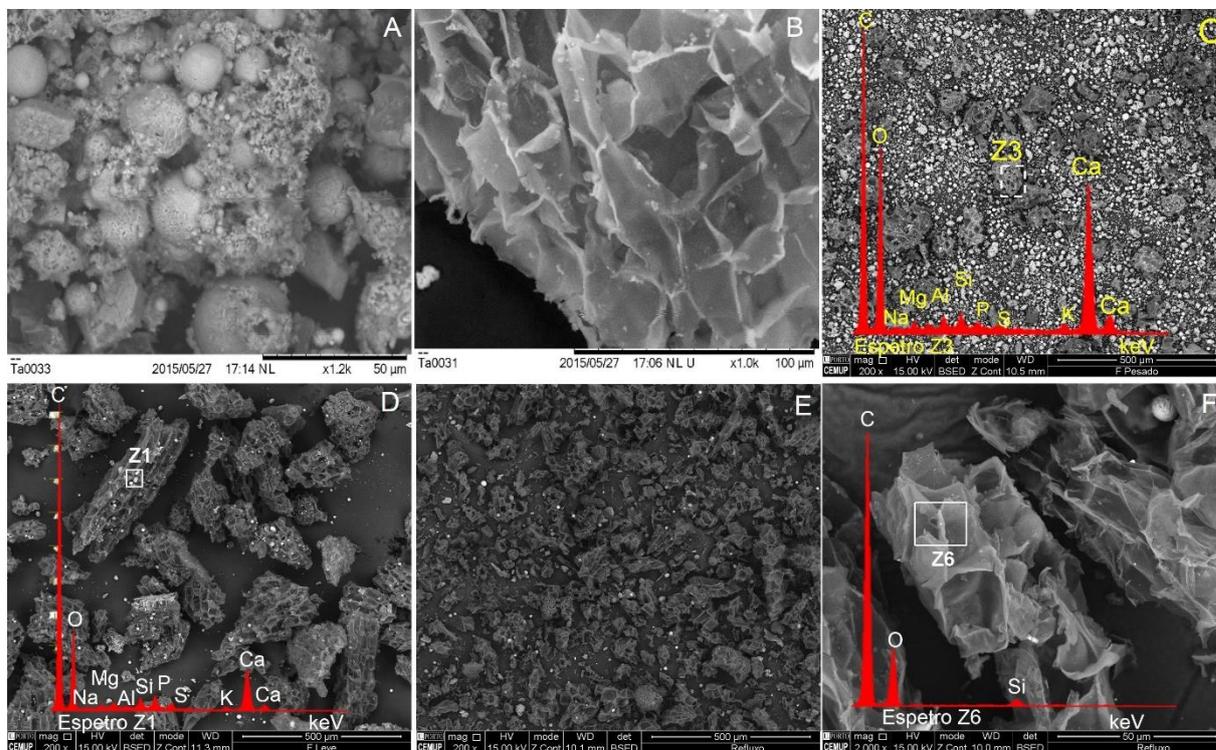


Figura 16 - Resultados SEM/EDS da sequência da separação de flutuação em água seguida de flutuação em solução aquosa com Calgon seguida de refluxo com HCl: A) Fração leve; B) Fração pesada; C) Fração pesada (x200) da flutuação em Calgon e espectro EDS Z3; D) Fração leve (x200) da flutuação em Calgon e espectro EDS Z1; E) Refluxo com HCl (x200); F) Char (x2000) do Refluxo com HCl e espectro EDS Z6.

De acordo com o objetivo pretendido nesta etapa, separar do char da restante amostra, realizou-se o refluxo em HCl da fração leve para retirar as partículas que permaneciam nos alvéolos do char (Fig. 16). Antes da aplicação do refluxo (Fig. 16D) as partículas de char tem maiores dimensões do que após o refluxo (Fig. 16F), concluindo-se que a aplicação do refluxo fragmenta o char, mas é bastante eficiente na remoção das partículas do interior do char. Assim, obteve-se uma amostra de char purificado cuja massa representa menos de 1% da amostra inicial de todos estes procedimentos.

Além de remover as partículas do interior dos alvéolos, regista se a ainda o facto da aplicação do refluxo remover o cálcio presente no char (Fig. 16F). O facto de o char não apresentar o cálcio e fósforo anteriormente detetados e ser constituído quase na totalidade por carbono e oxigénio (Fig. 16), tornando-o assim mais puro, é uma razão forte que poderá despertar interesse em aplicações industriais.

### iii) Flutuação da Fração $\geq 150 \mu\text{m}$ da peneiração húmida

A fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  da peneiração húmida simples da amostra CCH1 e CCH2, é constituída por duas classes de partículas com tonalidade e composição distintas (Fig. 17).

Após a flutuação em água desta fração as partículas identificadas no espetro Z1 da figura 17B) afundam-se devido a conterem Ca e Fe e possivelmente por possuírem uma estrutura interna densa. Já o char (partículas com medições realizadas a amarelo (Fig. 17A)) flutua devido a ser composto essencialmente por carbono e na sua grande maioria ser macroporoso, o que facilita a separação das outras classes de partículas recorrendo apenas a três métodos muito simples, (separação magnética, peneiração acima de 150 microns e flutuação em água).

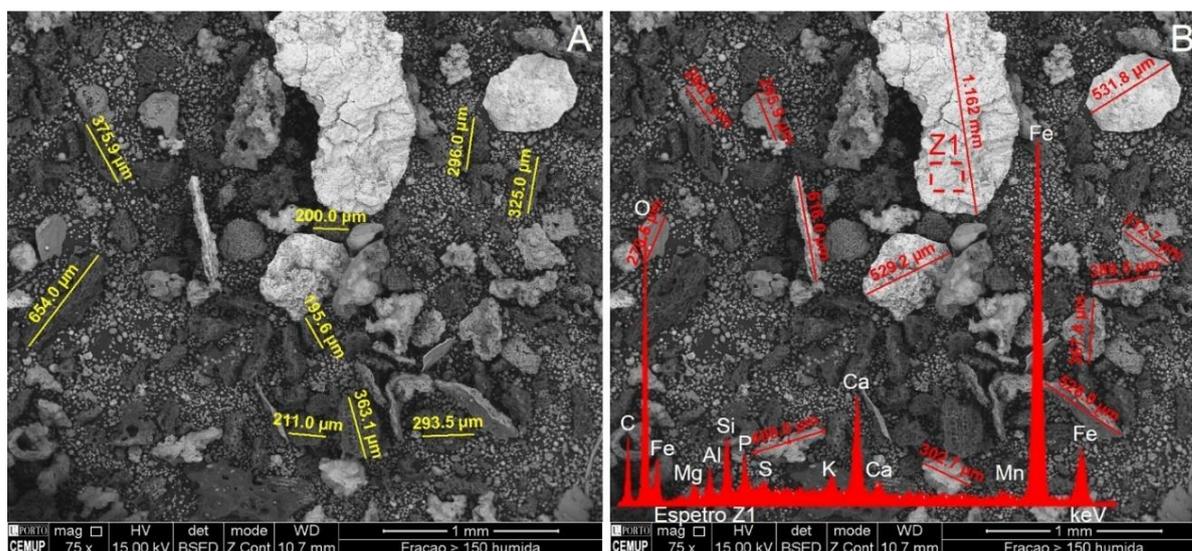


Figura 17 - Resultados SEM/EDS da peneiração húmida das CV do pó de cortiça, fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  (modo BSE): A) Medição de partículas ( $\times 75$ ); B) Medição de partículas ( $\times 75$ ) e espetro EDS Z1.

Os resultados da flutuação em água da fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  mostram que 20% do material flutuou (fração leve) e o restante (80%) afundou (fração pesada), comparando com os valores da flutuação da amostra

total em água podemos registrar que a fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  apresenta um conteúdo de partículas leves cerca de 3 vezes superior.

### 3.2.2 Separação magnética com íman de mão

Os resultados da figura 18 referem-se à fração magnética das CV de pó de cortiça. Como se pode verificar foram capturados diversos tipos de partículas, estão inclusivamente presentes algumas partículas de char nesta fração, fator que pode ser explicado devido à incrustação de partículas magnéticas no interior do char, este fator pode ter influência na valorização das cinzas para fins não envolvam char. No entanto, os principais tipos de partículas separadas pela via magnética incluem esferas vítreas com e sem magnetite dendrítica visível, relíquias de compostos de cálcio e grãos angulosos. Esta diversidade é um indicador de que a potência magnética do íman de neodímio utilizado é capaz de remover muitas partículas que possuirão pequenas quantidades de ferro (Fig.18).

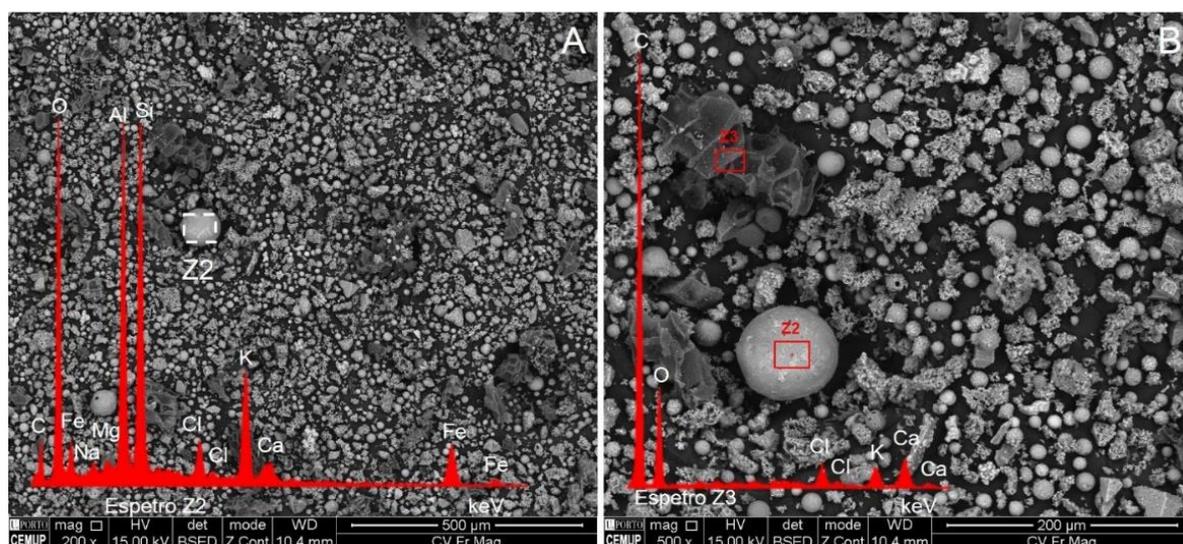


Figura 18 - Resultados SEM/EDS da separação magnética das CV do pó de cortiça, fração magnética (modo BSE): A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ ) e espectro EDS Z2; B) Ampliação ( $\times 500$ ) e espectro EDS Z3.

## 3.3. Caracterização da amostra H1C24 com e sem tratamento com HCl

### 3.3.1 Introdução

Os resultados relativos à terceira parte da metodologia, discutidos em seguida, englobam resultados de várias técnicas de análise. Em relação aos resultados SEM/EDS, as micrografias geradas, com indicação dos procedimentos utilizados, serão apresentadas, sempre que possível, na mesma ampliação para facilitar a comparação de resultados. A amostra H1C24 (Tabela 4) resulta de um conjunto de tratamentos aplicados

à amostra de CV tal qual recebida: quarteamento da amostra, pesagem e ultrassons durante um minuto, seguindo-se tratamento com Calgon durante 24 horas. Logo após os tratamentos descritos, realizou-se a separação granulométrica húmida e todas as frações granulométricas resultantes foram lavadas sucessivamente antes da filtragem e todos os filtros colocados na estufa até atingirem humidade constante. A amostra H1C24 apresenta uma divisão granulométrica muito semelhante em cada repetição e apresenta mais de 60% do material com dimensões abaixo dos 25  $\mu\text{m}$ . A aplicação dos tratamentos faz aumentar a massa das frações menores comparativamente com as amostras sem tratamento. As classes de partículas têm distribuições diferentes em cada fração, por exemplo os vários tipos esferas concentram se principalmente abaixo dos 45  $\mu\text{m}$  e as partículas de ferro acima dos 75  $\mu\text{m}$ . Os tratamentos aplicados fazem aumentar o conteúdo em esferas na fração < 25  $\mu\text{m}$ .

Uma vez que estes resultados são os melhores que se obtiveram ao longo dos diversos ensaios de peneiração e utilização de ultrassons e Calgon (Tabela 4), a amostra H1C24 foi a escolhida para ser caracterizada e, a partir dela, obter um concentrado de esferas de titânio para análise e estudo.

### 3.3.2 Amostra H1C24: separação magnética Frantz

Apesar dos resultados apontarem para uma divisão bem definida das duas frações, pode se observar que a fração paramagnética (Fig. 19B) apresenta aglomerados de partículas bem definidos enquanto que a fração diamagnética (Fig. 19A) apresenta partículas aleatoriamente distribuídas, os resultados não são conclusivos, na medida em que as partículas identificadas (ver Anexo I) não apresentam uma distribuição específica em cada fração, ou seja, a mesma classe de partículas está presente nas duas frações.

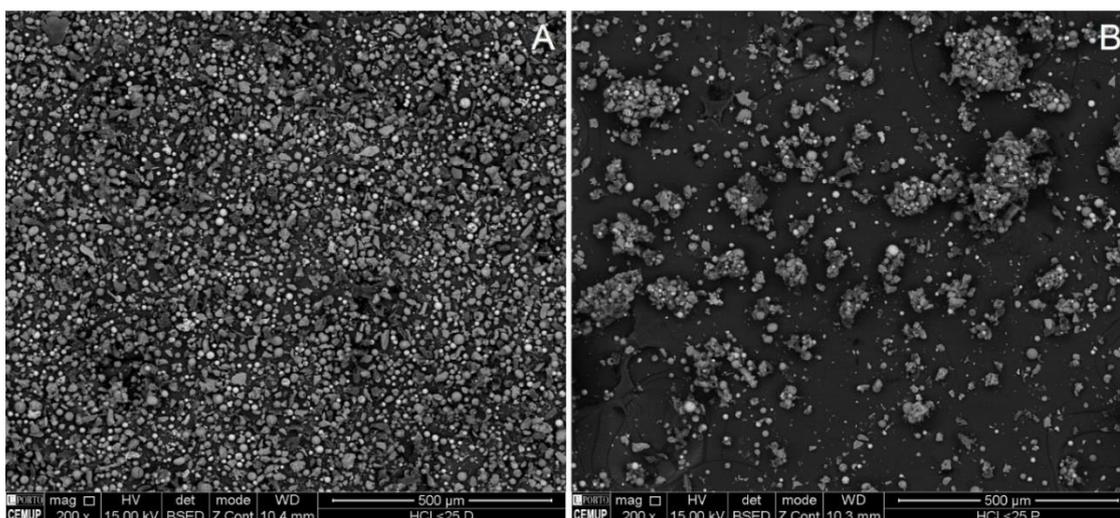


Figura 19 - Resultados SEM/EDS do ensaio Frantz amostra H1C24, Fração < 25  $\mu\text{m}$  após tratamento com HCl ( $\times 200$ ; modo BSE): A) Fração diamagnética; B) Fração paramagnética.

### 3.3.3 Caracterização da amostra H1C24 antes e depois do tratamento com HCl

Em seguida são apresentados uma série de resultados que permitem caracterizar a amostra H1C24 e avaliar se o efeito do tratamento com HCl assim como os procedimentos anteriores (parte 1 e 2 da metodologia), são eficientes na concentração de esferas de titânio.

Partindo da amostra “bulk” que apresenta uma grande variedade de tamanhos de partículas (Fig. 20F), a fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  é maioritariamente composta por char, partículas de cálcio e partículas de ferro de grandes dimensões, como visto anteriormente na observação SEM/EDS da mesma fração obtida por peneiração húmida, mas após o tratamento com ultrassons e solução aquosa com Calgon (1min 24h, respetivamente; amostra H1C24), a amostra tem um aspeto muito mais “limpo”, ainda que se observem pequenas quantidades de esferas micrométricas (Fig. 20A).

As frações  $\geq 75 \mu\text{m}$  e  $\geq 45 \mu\text{m}$  apresentam uma grande variedade de classes de partículas com formas irregulares (Fig. 20 B) e C)), o que dificulta a caracterização destas frações. Ainda assim, na fração  $\geq 75 \mu\text{m}$ , foram observados alguns morfotipos com forma irregular ricos em titânio (ver Anexo I - estampa 14, imagem K).

Na fração  $\geq 45 \mu\text{m}$ , óxidos de ferro de diferentes formas são observados mais frequentemente do que nas restantes frações, mas também se regista a presença de algumas esferas de  $\text{TiO}_2$  (Fig. 20C).

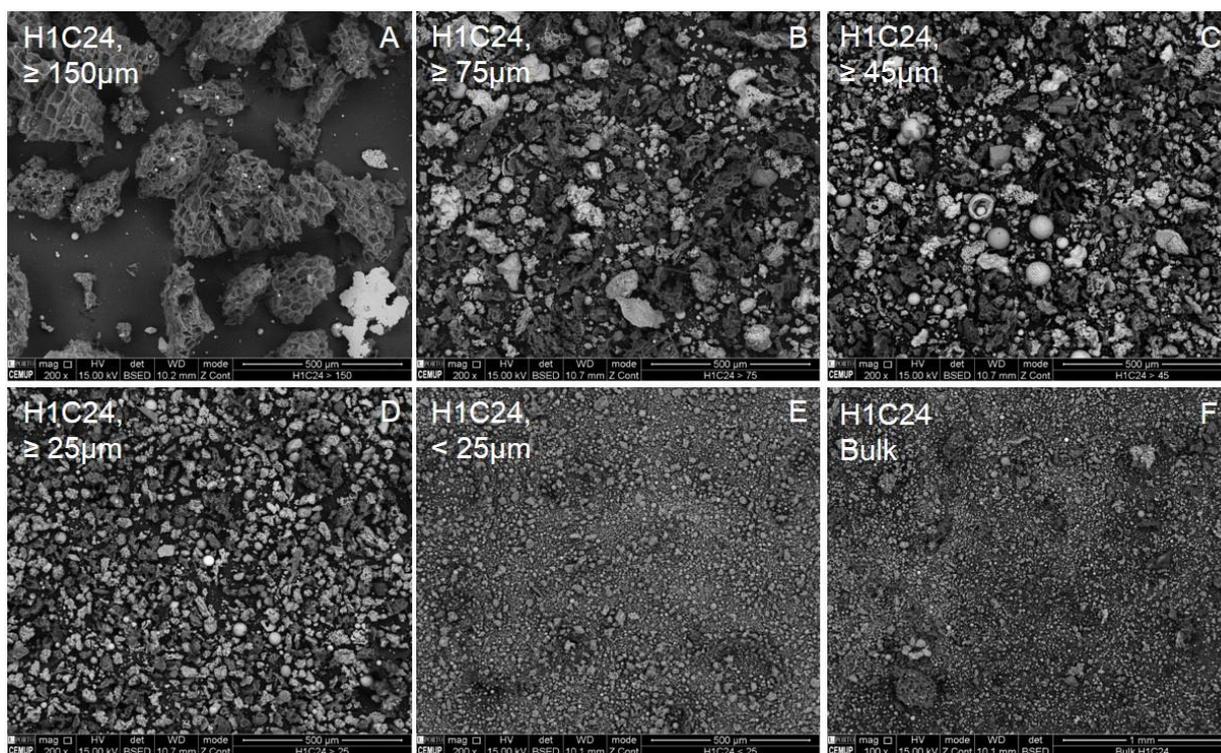


Figura 20 - Resultados SEM/EDS da amostra H1C24 ( $\times 200$ ; modo BSE): A) Fração  $\geq 150 \mu\text{m}$ ; B) Fração  $\geq 75 \mu\text{m}$ ; C) Fração  $\geq 45 \mu\text{m}$ ; D) Fração  $\geq 25 \mu\text{m}$ ; E) Fração  $< 25 \mu\text{m}$ ; F) Bulk ( $\times 100$ );

A fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  apresenta um grande número de partículas com dimensões bastante semelhantes e maioritariamente de forma esférica. Entre estas, foram identificadas esferas de titânio e esferas de fósforo,

entre outras resultantes da combinação de diversos elementos. Todas as frações  $\geq 25 \mu\text{m}$  possuem morfotipos constituídos por duas ou mais partículas com tamanhos inferiores à malha do peneiro, mas uma vez que se encontram aglomeradas ou incrustadas formam partículas de dimensões superiores que não passam no peneiro de 550 mesh. Entretanto, a fração  $< 25 \mu\text{m}$  é menos heterogênea quanto à dimensão e forma das partículas, as quais são tendencialmente esféricas. Esta fração foi alvo de várias observações em várias etapas deste trabalho, sempre documentadas no Anexo I, o que facilita a sua caracterização.

A fração  $< 25 \mu\text{m}$  é composta por partículas mais uniformes quer a nível de dimensões quer a nível de forma, tendencialmente esféricas. Esta fração foi alvo de várias observações em várias etapas deste trabalho, sempre documentadas no Anexo I, o que facilita a sua caracterização.

Como resultado da aplicação do HCl na fração  $< 25 \mu\text{m}$  da amostra H1C24, pode-se observar que a amostra aparece muito mais homogênea e sem o “fundo” de partículas finas, uma vez que estas são essencialmente compostas por cálcio que foi lixiviado pelo ácido (Fig. 21A e B). Estas conclusões são corroboradas pelos resultados analíticos apresentados mais adiante neste relatório. Restam, assim, silicatos (sobretudo relíquias de quartzo), alumino silicatos (esferas vítreas), algum char, e ainda, variadas formas ricas em titânio, à semelhança de outras frações.

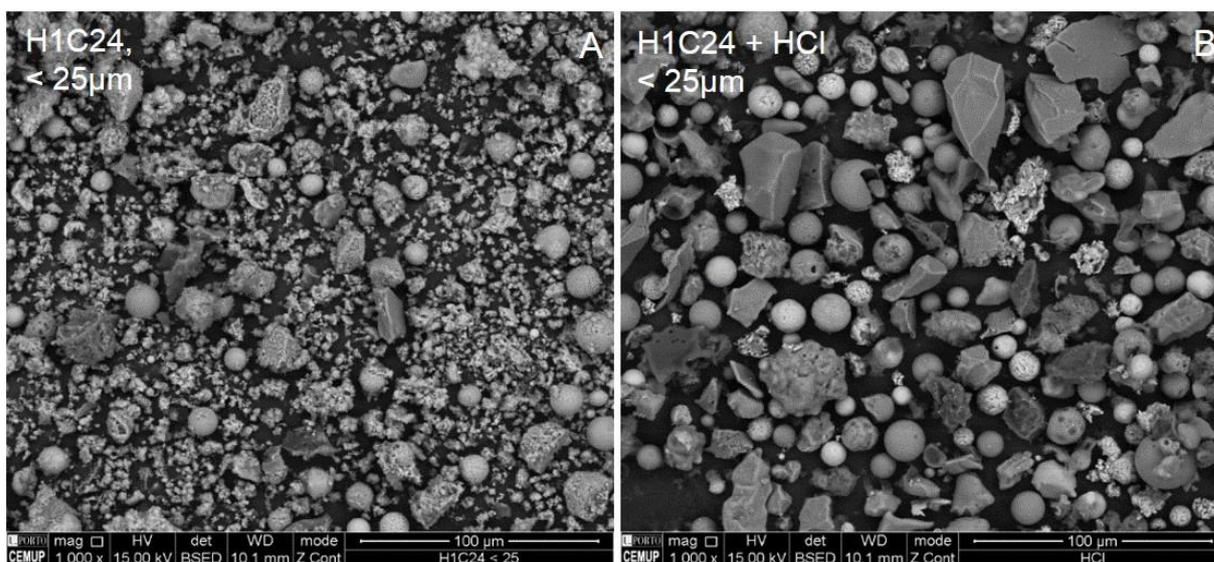


Figura 21 - Resultados SEM/EDS da amostra H1C24 ( $\times 1000$ ; modo BSE): A) Fração  $< 25 \mu\text{m}$ ; B) Fração  $< 25 \mu\text{m}$  após tratamento com HCl;

### 3.3.4 Blocos polidos

Os resultados da análise de blocos polidos por SEM/EDS da amostra H1C24 e das suas frações granulométricas encontram-se exemplificados na figura 22. Nesta figura é bem evidente que a quantidade de partículas por imagem aumenta com o decréscimo do tamanho das frações.

A amostra H1C24 apresenta uma grande variedade de classes e tamanhos de partículas (Fig. 22A). Porém as suas frações granulométricas permitem distinguir diferentes classes de morfotipos:

- No bloco polido da fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  (Fig. 22B) ocorreu uma separação das partículas por densidade durante a fase de cura da resina, pois o bloco apresenta uma camada de partículas no topo composta essencialmente por char nalguns casos preenchido por esferas vítreas e outras. A camada que se depositou no fundo do molde constituída por partículas mais densas geralmente ricas em Fe;
- A fração  $\geq 75 \mu\text{m}$  (Fig. 22C) apresenta uma grande variedade de partículas (ver anexo I);
- Na fração  $\geq 45 \mu\text{m}$  (Fig. 22D) regista-se a presença de algumas esferas, mas a quantidade observada é muito menor do que nas frações inferiores;
- Na fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  (Fig. 22E) a concentração de esferas é elevada. Contudo, regista-se a ocorrência de partículas de cobre, ainda que pouco frequentes, que não tinham sido observadas em nenhuma análise anterior;
- Na fração  $< 25 \mu\text{m}$  (Fig. 22F) formaram-se placas onde o material se aglomerou, este fenómeno pode ter ocorrido durante o processo de filtração. É possível que durante a secagem uma porção dos sais dissolvidos durante a peneiração húmida tenha precipitado e formado essas placas.

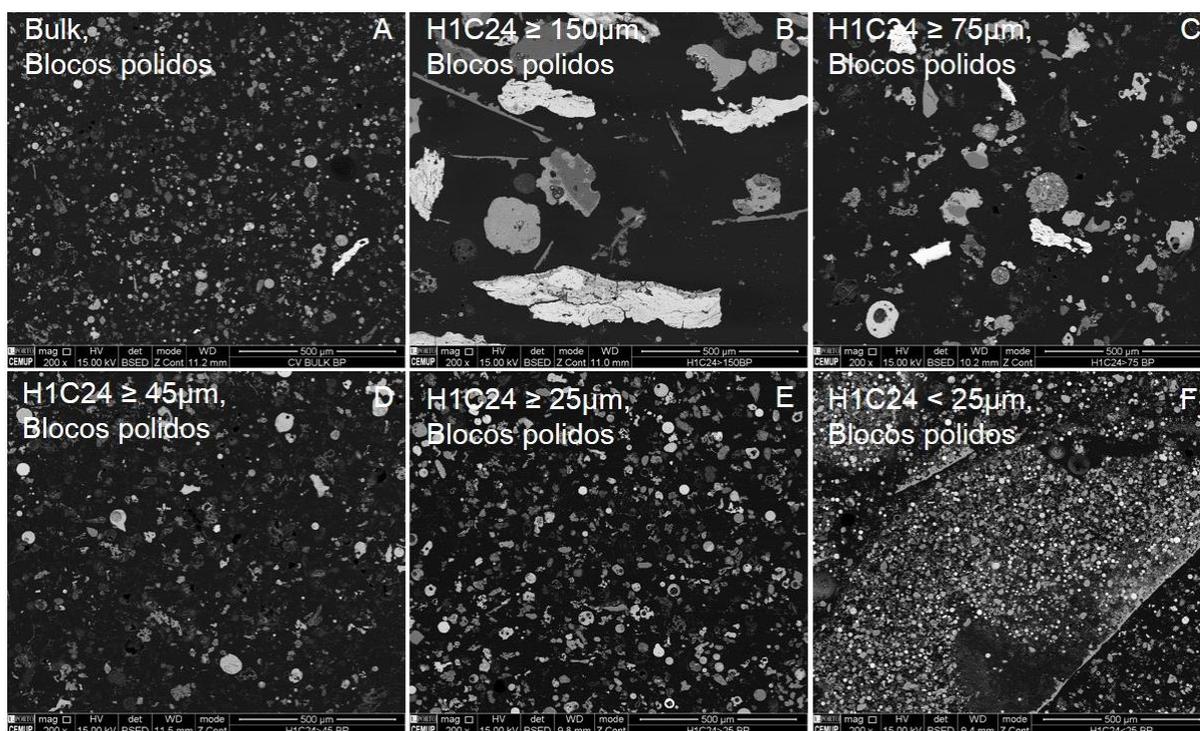


Figura 22 - Resultados SEM/EDS dos blocos polidos ( $\times 200$ ; modo BSE): A) Bulk ( $\times 75$ ); B) H1C24 fração  $\geq 150 \mu\text{m}$ ; C) H1C24 fração  $\geq 75 \mu\text{m}$ ; D) H1C24 fração  $\geq 45 \mu\text{m}$ ; E) H1C24 fração  $\geq 25 \mu\text{m}$ ; F) H1C24 fração  $< 25 \mu\text{m}$ ;

### 3.3.5 Caracterização das esferas de titânio

O tratamento com HCl permite uma melhor visualização das esferas de titânio, pois retira as partículas fragmentadas presentes na amostra assim como algumas partículas que se encontram aglomeradas com estas esferas, devido a este fator foi escolhida a amostra designada como “HCl” (Tabela 4) para uma observação extensiva das esferas de titânio (medições, ampliações, espectros EDS), presentes no Anexo I, contribuindo para uma caracterização bastante pormenorizada destas esferas de acordo com o objetivo principal deste trabalho.

As esferas de titânio analisadas através de SEM/EDS nas amostras em grão e nos blocos polidos, apresentam algumas diferenças relacionadas com:

- (1) Tamanho (Fig. 23);
- (2) Morfologia (Fig. 21, 22, 23, 24 e 25);
- (3) Estrutura (Fig. 22, 23, 24 e 25);
- (4) Composição química (Fig. 22, 23, 24 e 25);

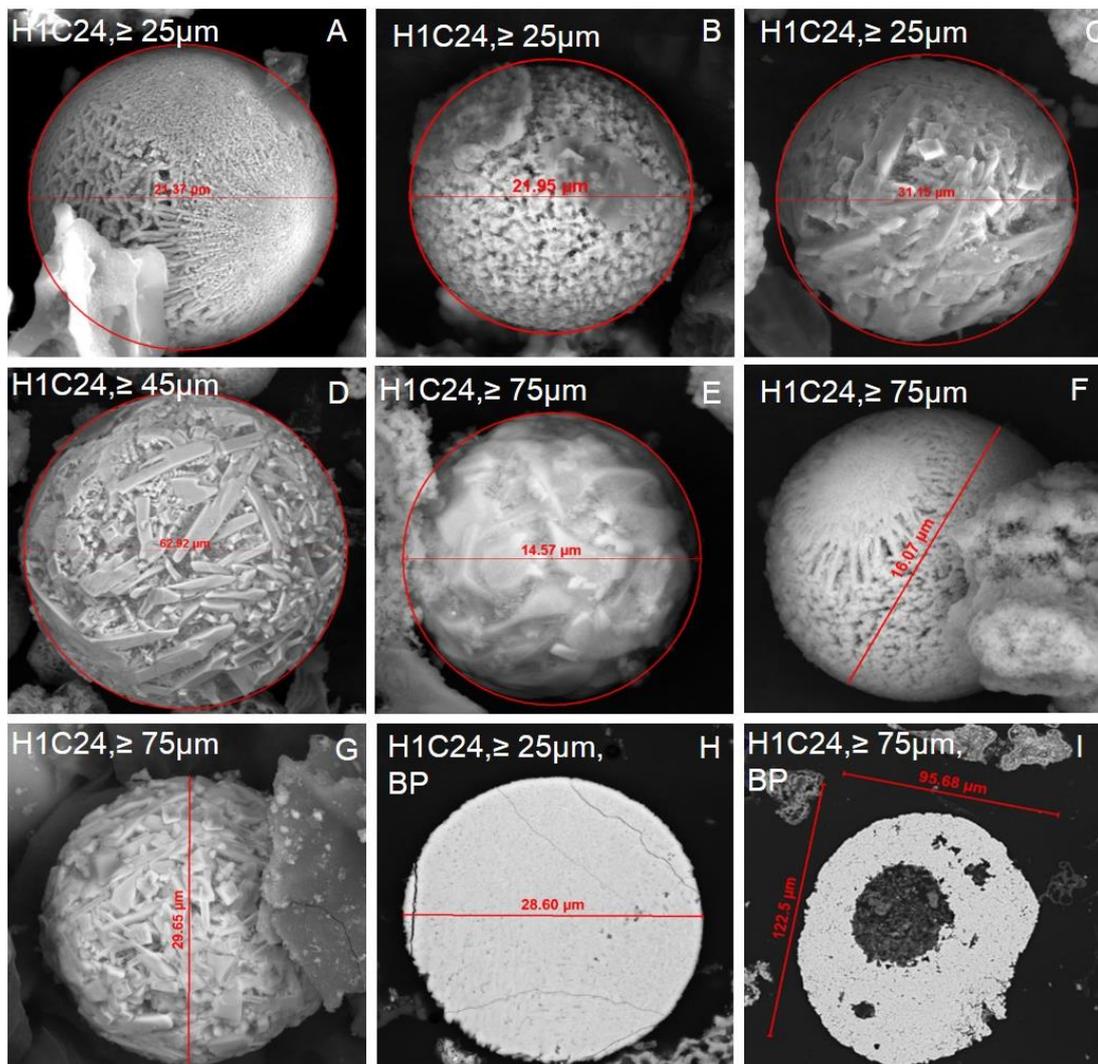


Figura 23 – Exemplos de esferas de titânio analisadas por SEM/EDS com identificação dos procedimentos utilizados e medições na figura

Foram registadas algumas medições em esferas de titânio, principalmente nas frações  $\geq 25 \mu\text{m}$ , com o objetivo de definir uma classe de tamanhos para estas partículas e perceber se a sua concentração é eficiente na fração  $< 25 \mu\text{m}$ . Posteriormente, foram analisadas esferas de varias dimensões, com diâmetros a variarem desde uma dimensão micrométrica até  $100 \mu\text{m}$ , e a primeira impressão com que se fica é que grande parte das esferas de titânio existentes tem diâmetros entre  $15$  e  $25 \mu\text{m}$ .

Entretanto, a caracterização de muitas das esferas, nomeadamente a sua medição, realizada em amostras de diversas granulometrias (Fig. 23A, 23B, 23E-G), indica que estas deveriam estar presentes em frações inferiores, mas possivelmente por estarem associadas a outras partículas não passam nos peneiros.

Na amostra “HCl” (proveniente da amostra H1C24, fração  $< 25 \mu\text{m}$  após tratamento com HCl) as esferas de titânio encontram-se perfeitamente isoladas e a sua superfície livre de compostos de Ca (Fig. 31). Estes morfotipos podem ser esféricos (Fig. 23A e 23C) ou ovais (e.g. Fig. 23B e 23D), e são compostos por cristais micrométricos de óxido de titânio aglomerados por uma matriz vítrea aluminosilicatada (Fig. 23, espetros EDS Z2-Z5). A estrutura interna destes morfotipos é essencialmente densa com uma distribuição, tamanho e desenvolvimento dos cristais de Ti bastante variável na matriz aluminosilicatada.

Relativamente à composição química, determinada por EDS, das esferas de titânio esta divide-se entre as fases que formam os cristais e cristalículos de óxido de titânio com Si e mais ou menos Ca e, ainda, nalguns casos com Mg e K (Fig. 24D). A matriz aluminosilicatada é do tipo ílítico, i.e. (Al-Si) (Na, Mg, K, Fe), com mais ou menos Ca e Ti (Fig. 24C e D).

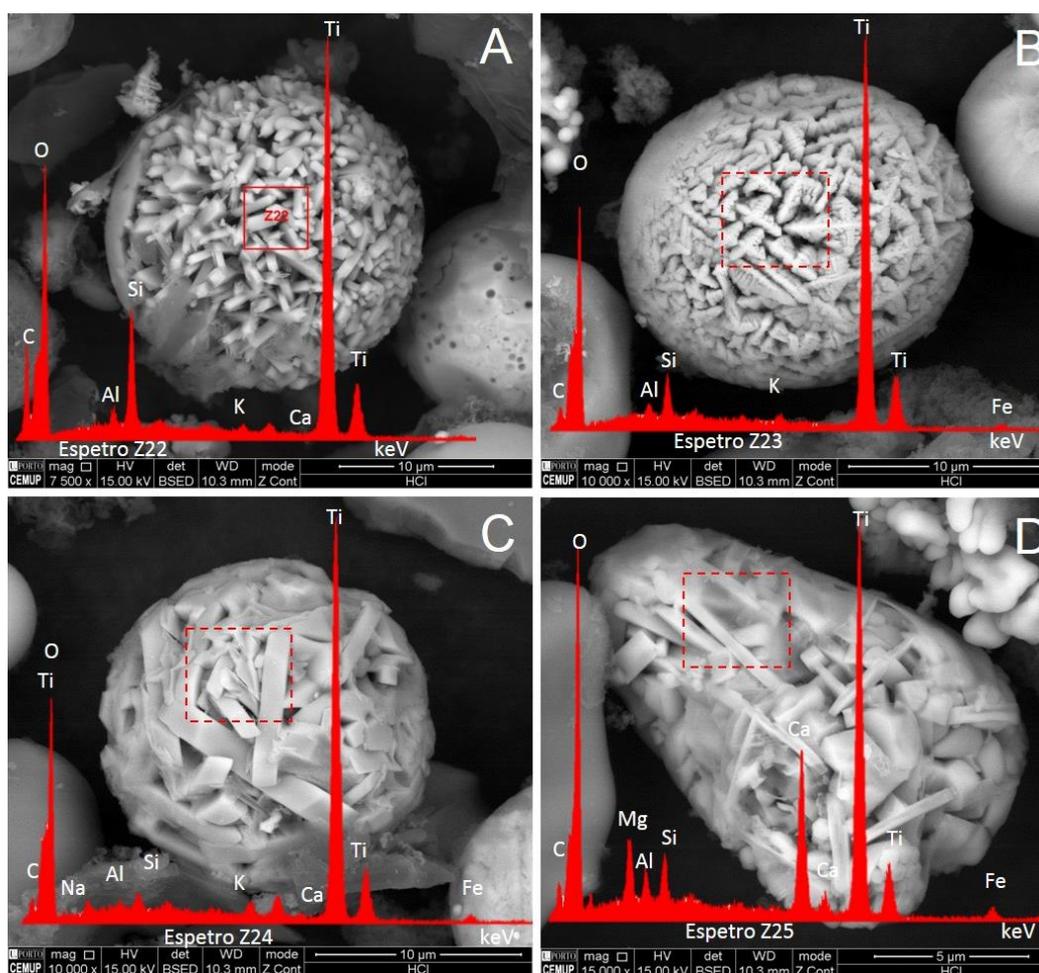


Figura 24 - Resultados SEM/EDS da amostra H1C24, fração < 25  $\mu\text{m}$  após tratamento HCl (modo BSE): A) Esfera de titânio ( $\times 7500$ ) e espectro Z22; B) Esfera de titânio ( $\times 10\,000$ ) e espectro Z23; C) Esfera de titânio ( $\times 10\,000$ ) e espectro Z24; D) Esfera de titânio ( $\times 15\,000$ ) e espectro Z25;

As diferenças apontadas, mostram que as esferas de Ti são relativamente heterogêneas, o que dificulta a sua concentração. No Anexo I, estão registadas inúmeras esferas de titânio, ocas, maciças, com constituições mais ou menos heterogêneas, que corroboram algumas afirmações proferidas no decorrer deste relatório. Para trabalhos futuros a introdução de um peneiro com medidas entre 15 e 20  $\mu\text{m}$  será uma solução a testar pois muitas das esferas têm diâmetros nesta gama o que poderia resultar numa percentagem em massa ainda superior de esferas de titânio.

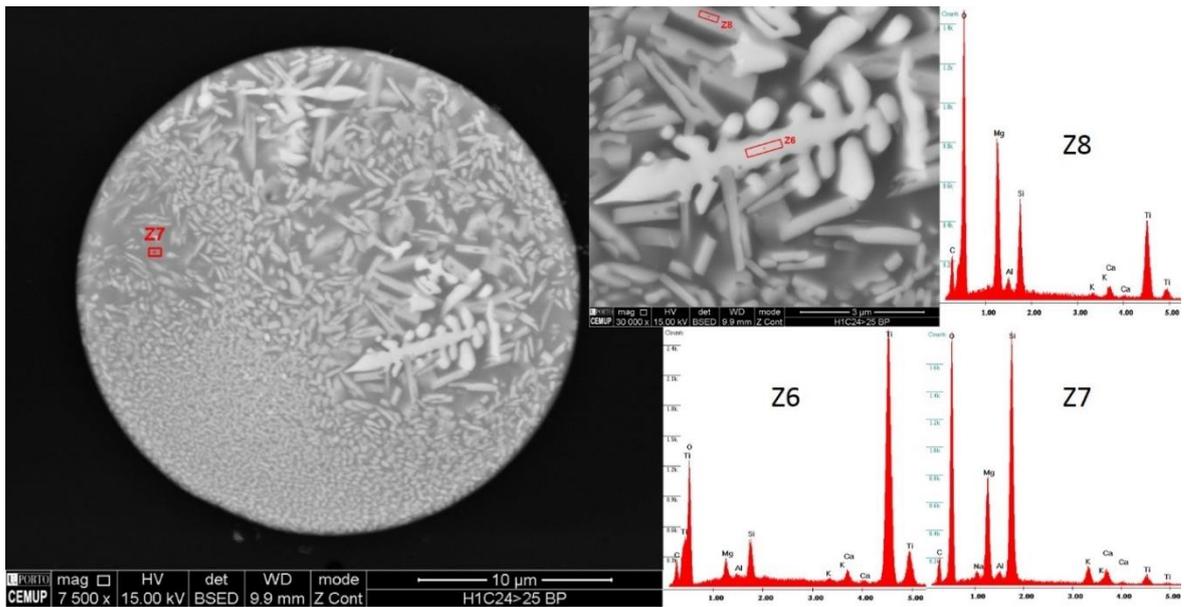


Figura 25 – Resultados SEM/EDS de esfera de titânio em bloco polido com diferentes ampliações e zonas analisadas.

A figura 26 apresenta uma esfera com um diâmetro de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  e morfológicamente bastante diferente da esfera da figura 25: a sua constituição é mais homogénea, com a ressalva de a partícula rica em Cr identificada no espectro Z9, sendo constituída maioritariamente de Ti e Ca.

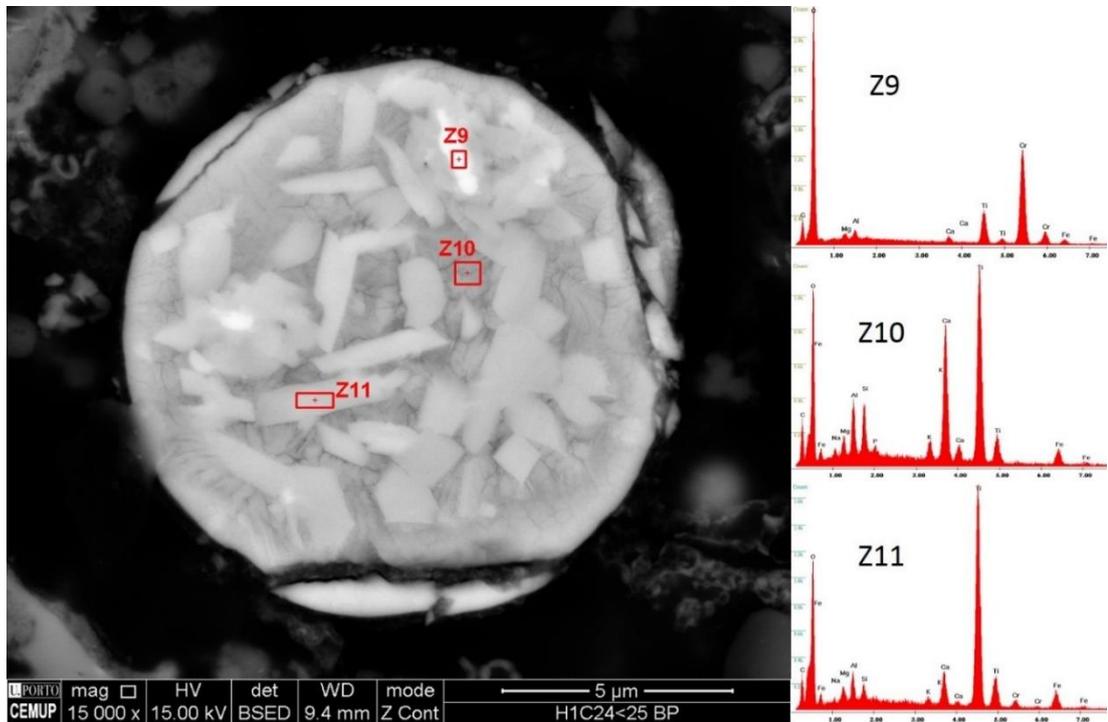


Figura 26 – Resultados SEM/EDS de esfera de titânio ( $\times 15\ 000$ ) com identificação e registo dos respetivos espetros.

A esfera da figura 27, com diâmetro de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , apresenta uma constituição quase semelhante à da figura 26, contudo parece possuir mais matriz aluminossilicatada daí a maior “dispersão” dos cristais de Ti e a formação de dendrites na matriz.

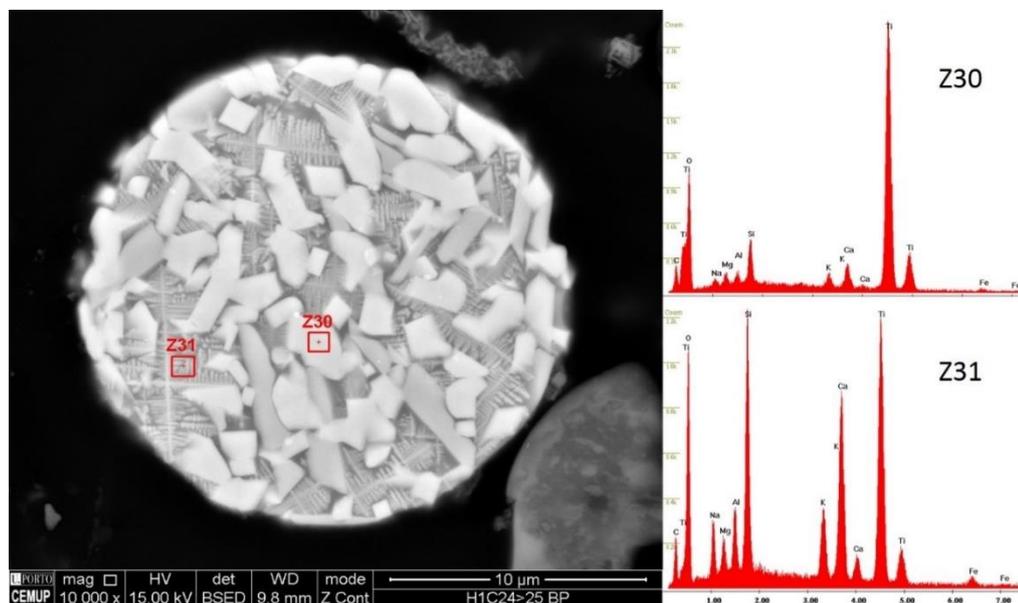


Figura 27 - Resultados SEM/EDS de esfera de titânio ( $\times 10\,000$ ) com identificação e registro dos respectivos espectros.

### 3.3.6. Caracterização dos morfotipos das CV de cortiça observados por MOR

Tanto quanto é do nosso conhecimento, a caracterização dos morfotipos das CV cortiça observados por MOR constituiu mais um trabalho inovador realizado no âmbito destes estudos, ainda que as análises SEM/EDS tenham sido cruciais para a identificação dos mesmos morfotipos em MOR. No entanto, foi necessário utilizar dois modos de observação em MOR, exemplificados na figura 28, onde se combinou a utilização de luz refletida retardada com e sem polarização (Fig. 28A e 28B, respetivamente) o que permite identificar, através de tonalidades diferentes, elementos específicos como por exemplo o Fe, e foi bastante útil na identificação das classes como as esferas de ferro e os óxidos de ferro.

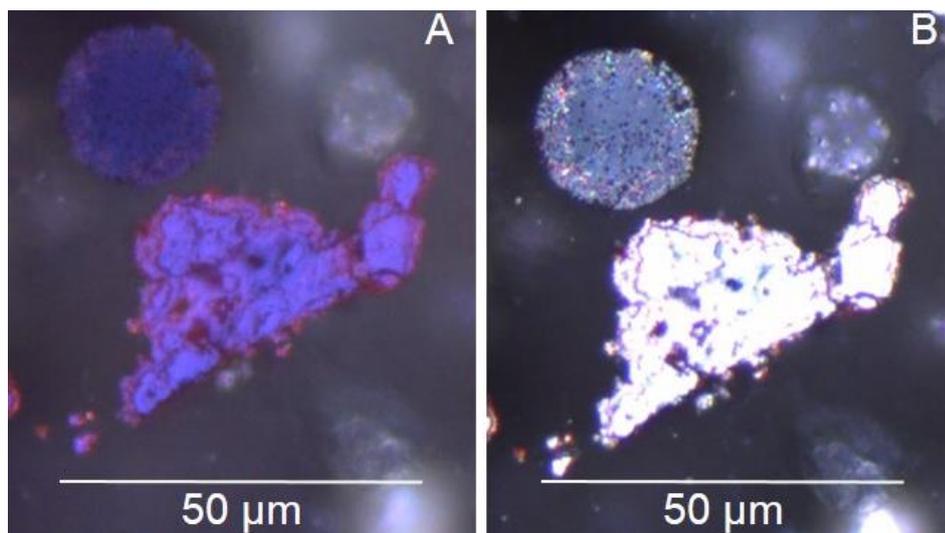


Figura 28 – Resultados MOR ( $\times 50$ ): A) Observação com polarizador B) Observação sem polarizador

### Char

O char analisado é constituído por componentes orgânicos provenientes da cortiça e que uma vez queimados são, essencialmente, um material isotrópico, não fundido e poroso ou denso consoante o tecido da cortiça em questão. No entanto, comparando com outros chares de biomassa descrito nos níveis 1, 3 e 5 da classificação do “*Atlas of fly ash occurrences*” (Suárez-Ruiz, et al., 2015).

O exemplo central da figura 29A foi observado em todas as frações com tamanhos variados e muitas vezes apresentava-se fragmentação muito provavelmente devido ao tratamento com ultrassons. Observaram-se partículas de char com diferentes tipos de aspetos em todas as frações analisadas e em muitos casos são observadas partículas distintas no seu interior como exemplificado na figura 29B).

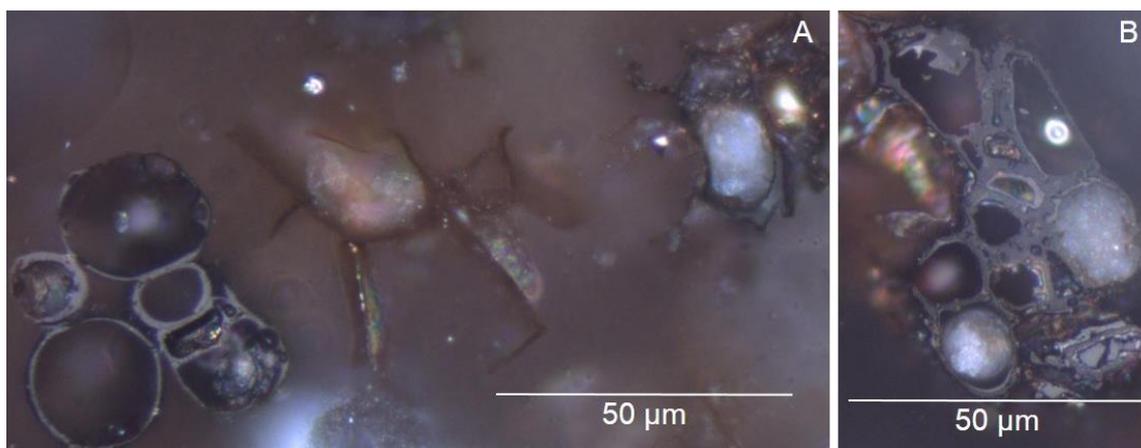


Figura 29 - Resultados MOR ( $\times 50$ ): A) Exemplo de alguns tipos de char observados B) Char com inclusão de partículas densas e leves.

Entretanto, a figura 30 apresenta alguns tipos de char com características óticas distintas (nível 2), mas que são observados com muito menos frequência e apenas nas frações  $\geq 45 \mu\text{m}$ . Nomeadamente, os morfotipos de char exemplificados na figura 30C resultam da fusão da biomassa durante a combustão o que é uma

característica mais comum no carvão (“*Atlas of fly ash occurrences*” (Suárez-Ruiz, et al., 2015)), mas não na biomassa. Contudo, este tipo de partículas não causou qualquer dúvida no decorrer das contagens.

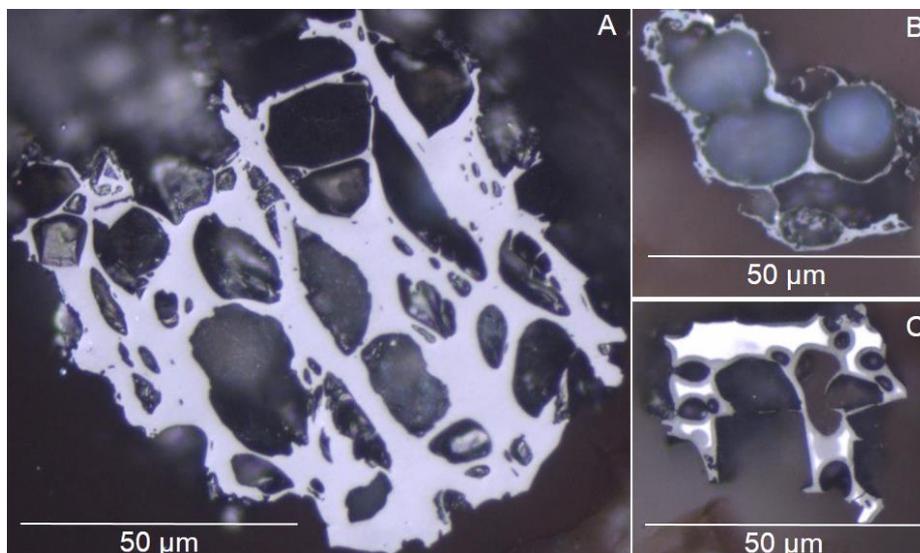


Figura 30 - Resultados MOR ( $\times 50$ ): A e C) Exemplos de char fundido; B) Exemplo de char não fundido

Uma situação inesperada, que se veio a elucidar apenas após as variações de massa detetadas nos concentrados de char antes e após refluxo com HCl, com implicações na determinação dos volumes de char, e em raciocínio inverso nos compostos de Ca (e.g. CaO e calcite), nomeadamente a sobrevalorização do char sobretudo nas frações  $\geq 45 \mu\text{m}$  e que se deve aos compostos de Ca que ocorrem associados ao char.

Como se pode verificar nas figuras 29 e 30 o interior dos lumens celulares está, em muitos casos, preenchido por compostos de Ca, tal como havia sido verificado por SEM/EDS. Se por um lado as propriedades óticas destes compostos foram muito úteis para permitir classificar compostos semelhantes que ocorrem isolados, por outro, a sua quantificação foi mais complicada, sendo contadas, apenas, quando coincidiam com o ponto de contagem e se encontravam bem delimitadas no interior do char, como já tinha sido referido anteriormente e observado por outros autores (e.g. (Hwang, Sun, & Li, 2002)).

Contudo, na figura 31 as paredes do char, que mais não são do que as paredes celulares, são os “traços” castanho-amarelado que circundam os preenchimentos de compostos de Ca, quando o esperado seria um material com elevada refletância, no caso de luz não retardada ou violeta sensível no caso de luz polarizada e retardada, uma vez que se trata de um material isotrópico. Veio, então, a verificar-se que a tonalidade castanho-amarelado se deve aos compostos de Ca e que estes constituirão até 75% em massa desses “traços”, pois esse foi o valor que o concentrado de char flutuado perdeu após o refluxo com HCl.

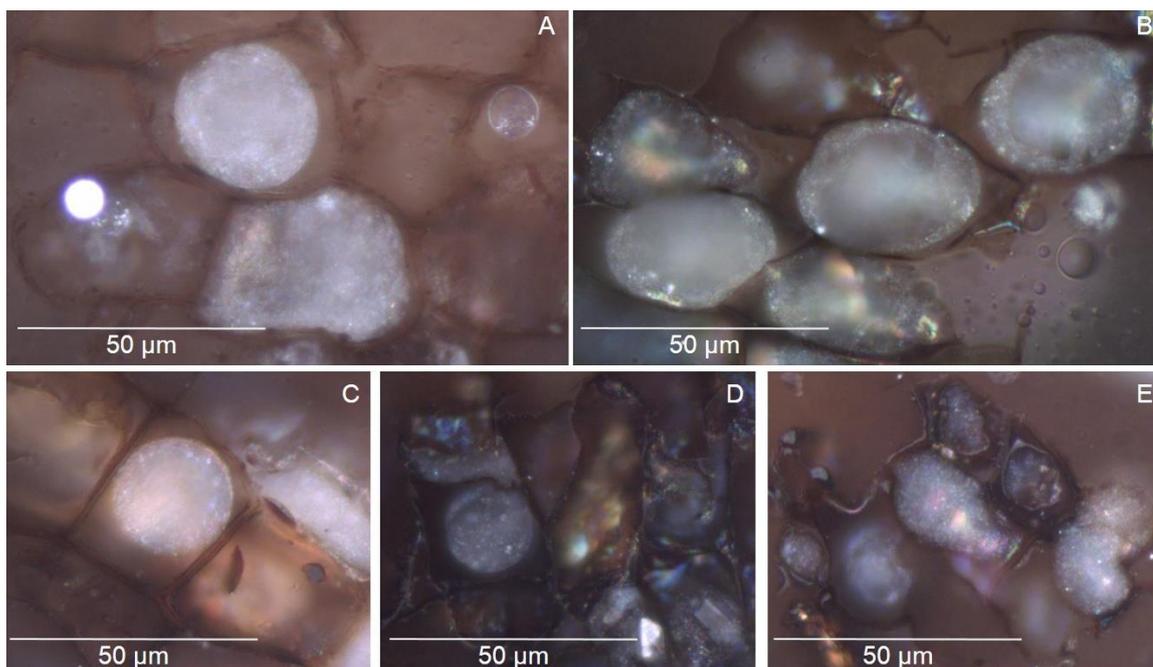


Figura 31 - Resultados MOR ( $\times 50$ ): A-E) Exemplos de char com partículas no interior dos alvéolos.

### Compostos de Ca (calcite, CaO, etc.)

As partículas mais frequentes de compostos de cálcio que ocorrem na amostra estão exemplificadas na figura 32. A tonalidade, geralmente branco-leitoso ou amarelado com reflexões internas, que podem resultar de efeitos relacionados com a porosidade das partículas, forma e grau de pureza. O seu tamanho é bastante variável, em parte devido à aplicação de ultrassons que fragmenta as partículas.

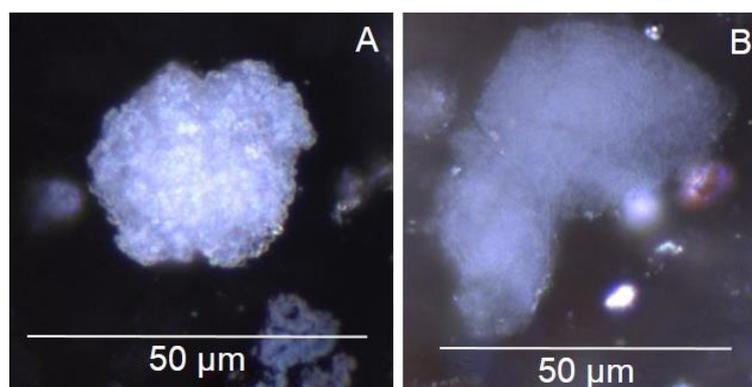


Figura 32 – Resultados MOR ( $\times 50$ ): A) Partícula de CaO mais densa; B) Partícula de CaO menos densa

### Esferas vítreas de composição variada

Em resultado da definição alargada desta classe, os resultados são bastante heterogéneos, registando se esferas com variados aspetos (Fig. 33), tamanhos e composições. Por exemplo, na figura 33A está representada uma esfera que pertence ao grupo das fosfosferas, anteriormente estudadas em pormenor (ver anexo II), apresentando uma textura interna comparada a uma romã devido à segregação do fósforo

relativamente aos outros elementos(referência). Na figura 33B está exemplificada uma esfera de cálcio, que apresenta densidade inferior às esferas ricas em Ti ou Fe. Os restantes exemplos (Fig. 33C a 33F) resultam de fases vítreas aluminosilicatadas mais ou menos ricas em Fe, Ca ou Mg.

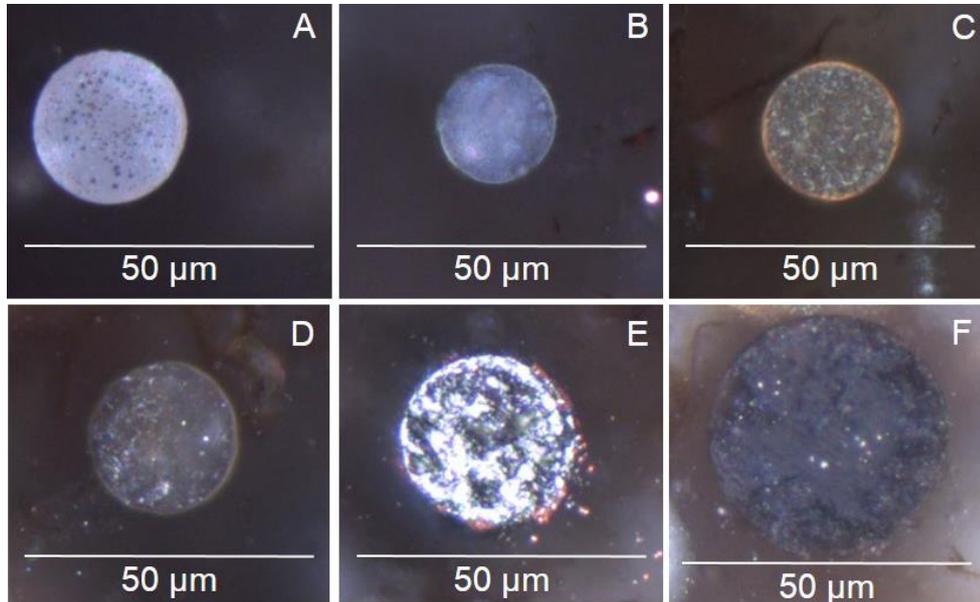


Figura 33 - Resultados MOR ( $\times 50$ ): A-F) Exemplos de esferas vítreas alumino silicatadas

### Esferas de Titânio

As esferas de Ti, como já referido anteriormente, apresentam algumas diferenças ao nível do tamanho ou da forma. A figura 34C exemplifica as formas de esferas de Ti mais frequentemente observadas, ainda que os tamanhos não sejam os mais representativos na amostra, uma vez que são relativamente grandes, mas foram escolhidas porque foi possível adquirir imagens mais nítidas. Na figura 34 pode se visualizar que as constituições das esferas são heterogêneas, fator que tinha sido apontado na visualização dos blocos polidos através de SEM/EDS. Contudo os resultados da microscopia Raman forneceram uma resposta mais efetiva para esta indefinição, pois verificou-se que se trata de diferentes fases de óxido de Ti.

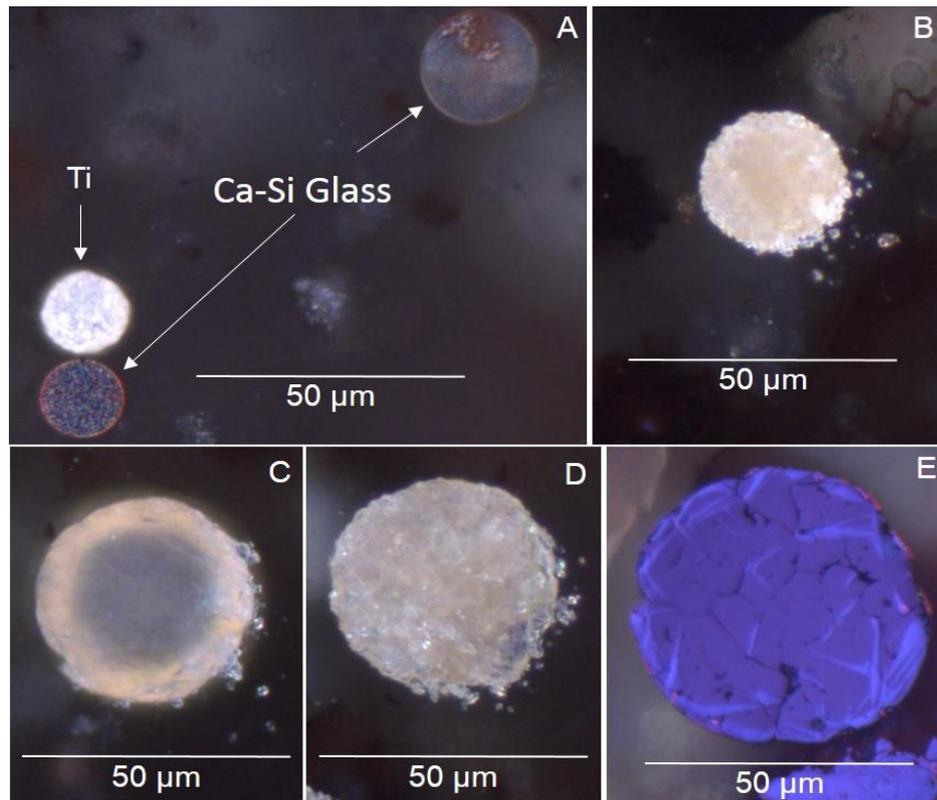


Figura 34 - Resultados MOR ( $\times 50$ ): A-E) Exemplos de esferas de titânio observadas

### Óxidos de Ferro

As partículas de classe, presente em dimensões  $\geq 45 \mu\text{m}$ , mas sobretudo acima dos  $75 \mu\text{m}$  (Fig. 35), chegando a ser observadas a olho nu. As suas propriedades óticas em MOR são conhecidas, pelo que se verificou que em luz branca não-polarizada possuem uma refletância muito superior à dos óxidos de Ti, e em luz branca polarizada e retardada são mais arroxeadas do que azuis.

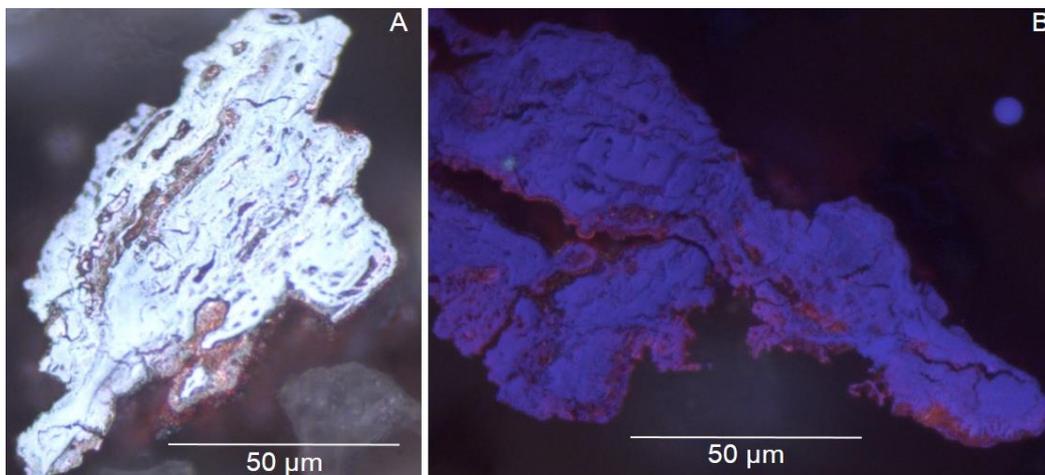


Figura 35 - Resultados MOR ( $\times 50$ ): A) Óxido de ferro da fração  $\geq 75 \mu\text{m}$ ; B) Óxido de ferro da fração  $\geq 150 \mu\text{m}$ ;

## Esferas de Ferro

As esferas de Fe identificam-se pela sua refletância e pela magnetite dendrítica que as caracteriza. Porém, nas amostras estudadas são pouco frequentes e ocorrem somente na fração  $\geq 150 \mu\text{m}$ .

## Outras classes

Foram observadas partículas para as quais não foram definidas classes, por não serem frequentes, por não apresentarem características específicas ou por outros motivos, conseqüentemente todas elas são consideradas como pertencentes ao grupo das outras classes, contribuindo para que esta classe seja composta por partículas bastante diferentes (Fig. 36). Num estudo mais alargado, mesmo não representando grande parte da amostra, estas partículas devem ser estudadas com mais pormenor.

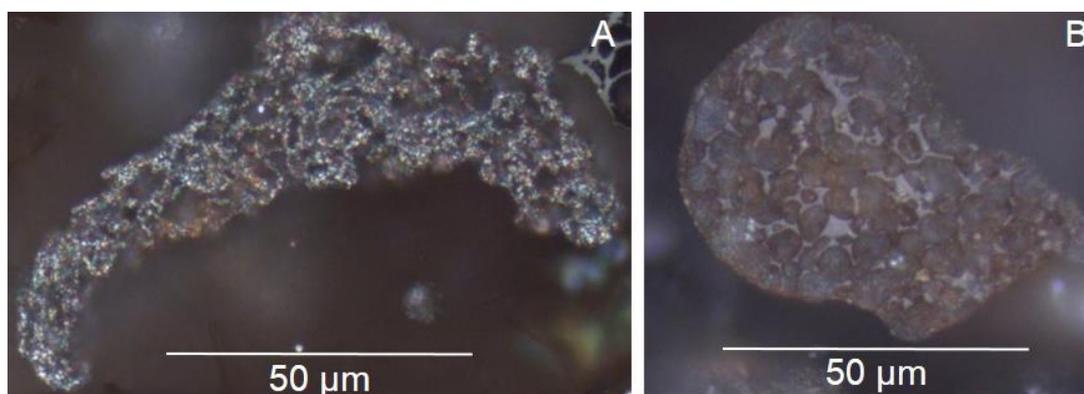


Figura 36 - Resultados MOR ( $\times 50$ ): A) e B) Exemplos de partículas pertencentes ao grupo das outras classes

Na tabela 7 apresenta-se a lista de resultados da análise petrográfica nomeadamente a contagem de pontos em microscopia ótica de reflexão efetuada nos blocos polidos das diferentes amostras com o objetivo de estimar a frequência de cada classe de partículas na amostra (Fig.37).

Tabela 7 - Resultado da análise petrográfica (% vol.) da amostra H1C24 e respetivas frações granulométricas.

Classe	Bulk	$\geq 150 \mu\text{m}$	$\geq 75 \mu\text{m}$	$\geq 45 \mu\text{m}$	$\geq 25 \mu\text{m}$	$< 25 \mu\text{m}$
Char	20	29	26	30	15	2
Quartzo	1	0	0	0	0	0
Calcite	54	60	61	54	62	58
Vidro Ca - Si	13	9	7	11	12	20
Esfera de Ti	6	0	1	2	9	16
Esferas de Fe	1	0	0	0	0	2
Óxidos de Fe	4	2	3	1	0	0
Outras classes	1	0	2	2	2	2

O char representa cerca de 20% em volume da amostra como recebida das CV de cortiça, o que fica dentro do valor médio apontado por Vassilev e coautores (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a),

para as CVB, concentrando se principalmente (25-30% vol.) nas frações  $\geq 45 \mu\text{m}$ , corroborando estudos que referem que a percentagem de char aumenta com a granulometria da amostra (e.g. (Wang, Shen, & Sheng, 2012)). Por exemplo, o char é residual na fração  $< 25 \mu\text{m}$ , é de cerca 15 % vol. na fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  e o dobro deste valor nas restantes frações, ou seja mais de 80 % vol. do char na amostra tal qual recebida encontra-se nas frações  $\geq 45 \mu\text{m}$ . E, ainda assim, o tratamento com ultrassons pode ter quebrado algum char que caso contrário poderia ter dimensões superiores a  $45 \mu\text{m}$ .

Relativamente aos morfotipos inorgânicos:

- O volume de relíquias de quartzo é baixo (0-1 % vol.), quando comparado com os valores reportados para as CVB (Referência, pode ser Vassilev);
- Os morfotipos ricos em cálcio (designados por calcite, mas que podem incluir CaO, etc.) constituem a maior parte da amostra (50-60 % vol.) sendo a sua concentração praticamente uniforme em todas as frações. Esta é a classe mais representativa da amostra, contudo, observam-se algumas partículas muito fragmentadas nas frações granulométricas  $< 45 \mu\text{m}$  (e.g. Fig. 38B), em parte devido ao tratamento com ultrassons. A presença desta classe nas frações superiores é também elevada registando-se, no entanto, a particularidade de algumas partículas se encontrarem no interior do char, esta situação será abordada com mais pormenor posteriormente.
- As esferas vítreas aluminosilicatadas representam cerca de 15% da amostra total, sendo que a concentração na fração  $< 25 \mu\text{m}$  é de 20% vol. o que é o dobro do que ocorre em cada uma das restantes frações. Porém, definiu se esta classe de forma muito alargada para acomodar todas as esferas vítreas independentemente das diferentes composições e fases visto não serem o foco principal do estudo, mas excluindo as esferas de ferro e as esferas de titânio.
- As esferas de titânio aumentam proporcionalmente com o decréscimo do tamanho das frações, a sua concentração na fração  $< 25 \mu\text{m}$  é aproximadamente três vezes superior à amostra tal e qual. Através dos resultados estatísticos desta análise pode-se concluir que a concentração de esferas de titânio é eficiente na fração  $< 25 \mu\text{m}$ .
- Os resultados, relativos às esferas de ferro e às outras classes, não são significativos pois cada classe apenas representa ca. de 1% vol. da amostra total. No caso das outras classes dividem-se uniformemente por todas as frações (exceto  $\geq 150 \mu\text{m}$ ) enquanto que as esferas de ferro se concentram principalmente na fração  $< 25 \mu\text{m}$ .
- No que se refere aos óxidos de ferro (morfotipos ricos em ferro oxidados em parque ou durante o manuseamento) podemos afirmar que a sua concentração representa 4% vol. da amostra total e está apenas concentrada nas frações  $\geq 45 \mu\text{m}$ . Como indicado anteriormente estes componentes, possivelmente, podem ser retirados facilmente por separação magnética.

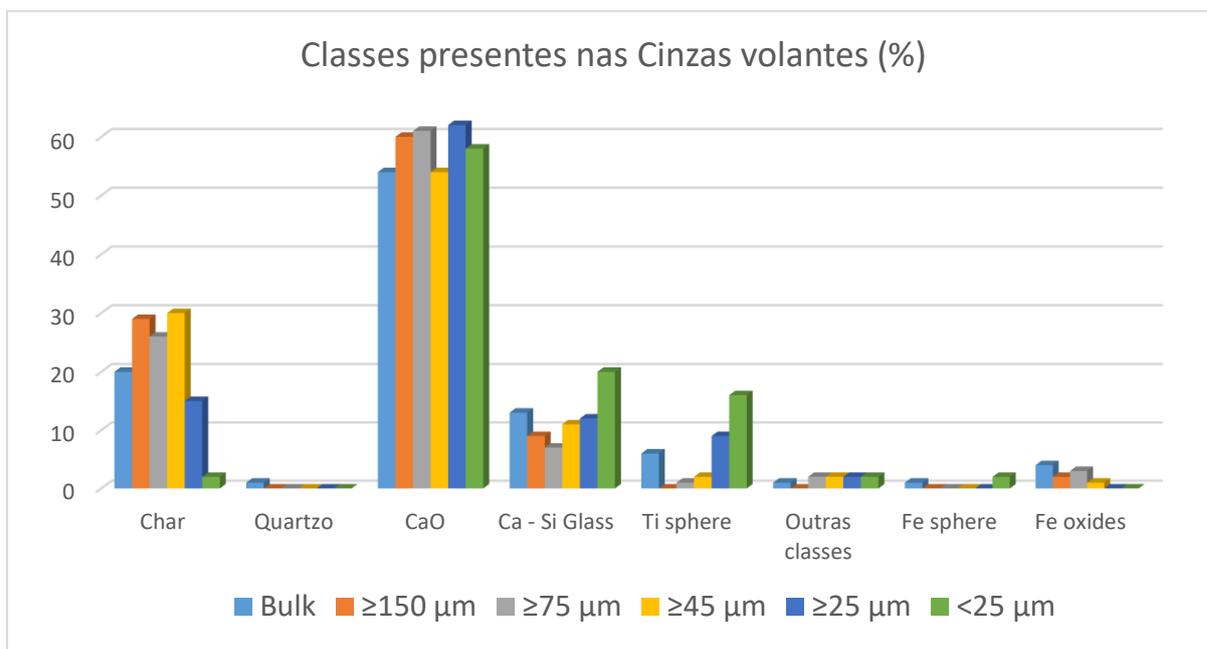


Figura 37 – Histograma da análise petrográfica da amostra H1C24 e respectivas frações granulométricas.

### 3.3.7 Caracterização química e mineralógica (XRF e XRD)

As amostras tal qual recebida e as frações granulométricas resultantes da amostra H1C24, foram selecionadas para determinação da concentração em óxidos principais e composição mineralógica, com o objetivo de analisar quantitativamente as diferenças registadas na aplicação dos tratamentos aplicados por forma a aumentar a concentração de esferas de Ti.

#### XRF

Na tabela 8 estão expressos os resultados em termos de óxidos principais presentes na amostra, com e sem tratamento, assim como valores usados na literatura, para termo de comparação. Os resultados da literatura são referentes à média dos valores de vários tipos de biomassa normalizados para 100%.

Os resultados da amostra tal e qual comparativamente aos resultados de CVB de diversas origens publicados por Vassilev et al. (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a) não apresentam na generalidade grandes diferenças, exceto no caso do  $TiO_2$  da amostra bulk que é cerca de vinte vezes superior à média das CVB, sendo um fator bastante relevante para o âmbito deste estudo.

Entretanto, a aplicação dos tratamentos (ultrassons, Calgon e HCl) alterou substancialmente a concentração dos óxidos principais da amostra:

- O  $TiO_2$  apresenta uma percentagem em massa quatro vezes superior na amostra H1C25 < 25 μm HCl;
- O  $SiO_2$  apresenta um aumento na percentagem de massa na amostra H1C25 < 25 μm HCl;
- O CaO sofreu um decréscimo muito grande uma vez que os componentes que contêm cálcio foram removidos pela aplicação de HCl;

- Os óxidos de K e Mg reduziram muito após a peneiração húmida devido à dissolução dos componentes que contém potássio e magnésio;

O óxido de ferro diminuiu nas amostras com tratamentos, mas este fator deve-se à etapa de peneiração que retém as partículas de Fe descritas na figura 35, pelo que os restantes tratamentos não são eficientes para a remoção deste componente. Porém, grande parte deste componente podia ser removido previamente através da separação magnética, como documentado na parte 2 deste relatório.

Tabela 8 - Resultados XRF e XRD das cinzas volantes de pó de cortiça

Óxidos principais	XRF				Fase	Composição	XRD		
	Bulk	H1C24 < 25 µm	H1C24 < 25 µm HCl	CB*			Bulk	H1C24 < 25 µm	H1C24 < 25 µm HCl
SiO <sub>2</sub>	9,39	11,85	48,52	22,22	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	5,5	5,1	9,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,60	3,93	4,77	5,09	Calcite	CaCO <sub>3</sub>	27,3	48,3	
TiO <sub>2</sub>	4,16	5,15	19,68	0,29	Anidrite	CaSO <sub>4</sub>	14,3	6,0	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,37	1,13	1,16	3,44	Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>	31,9	32,8	
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,51	0,57	0,11		Anortoclase	(Na,K)AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3,9		
CaO	37,93	38,98	5,22	43,03	Silvite	KCl	6,2		
MgO	3,52	4,15	0,97	6,07	Apatite	Ca(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Cl, F, OH, CO <sub>3</sub> )	6,2	6,3	
Na <sub>2</sub> O	0,82	0,67	0,60	2,85	CaO	CaO	1,3	0,3	
K <sub>2</sub> O	5,90	1,46	2,39	10,75	Periclase	MgO	2,1		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,09	7,42	1,50	3,48	Rútilo	TiO <sub>2</sub>	1,3	1,1	4,1
SO <sub>3</sub>	2,70	2,69	0,26	2,78	Perovskite	CaTiO <sub>3</sub>			4,3
BaO	0,11	0,16	0,69		Priderite	(K, Ba)(Ti, Fe <sup>3+</sup> ) <sub>8</sub> O <sub>16</sub>			1,2
LOI	23,86	21,00	13,41		Corindo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1,3
Total	99,96	99,17	99,27	100	Mililite	(Ca,Na) <sub>2</sub> (Al,Mg,Fe <sup>2+</sup> )[(Al,Si)SiO <sub>7</sub> ]			0,8
					Amorfos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>			78,8

\*Cinzas de biomassa (valor médio) adaptado (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a)

## XRD

Os resultados (Tabela 8) são conclusivos quanto ao grau de concentração de fases de Ti, quando comparados os resultados das amostras bulk e H1C24 < 25 µm com a amostra H1C25 < 25 µm HCl, pois o valor do somatório das fases de Ti passa de um máximo de 1,3 % m/m para 9,6 % m/m. Adicionalmente, o tratamento com HCl parece remover alguns componentes das esferas de Ti que até aí “encobriam” a fase perovskite e provavelmente, também, a fase priderite.

Entretanto, a matéria amorfa que ficou abaixo dos limites de deteção nas outras amostras, na amostra H1C25 < 25 µm HCl representa quase 80% das fases presentes e o quartzo aumenta para o dobro. Ao passo que as fases contendo Na, K e Ca já não são detetadas devido a terem sido dissolvidas e lixiviadas durante os processos de peneiração húmida e refluxo com HCl, respetivamente.

Relativamente ao fracionamento granulométrico, as fases contendo cálcio, com exceção da anidrite, apresentam maior expressão na amostra H1C24 < 25 µm comparativamente à bulk. Já tinha sido referido

por alguns autores que as fases contendo cálcio se concentram principalmente entre os 1–50 µm (e.g. (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a)). Verifica-se, assim, nas amostras estudadas que a calcite aumenta em cerca de 20% da amostra bulk para a amostra H1C24 < 25 µm, possivelmente porque a aplicação dos tratamentos desintegrou e fragmentou algumas destas partículas aumentando a sua concentração na fração < 25 µm, acrescentado ainda o facto de outros constituintes terem sido retirados por dissolução resultando numa maior percentagem de massa de calcite na H1C24 < 25 µm.

Através da combinação de óxidos principais determinados por XRF e sua projeção num diagrama ternário (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013b), as cinzas volantes de pó de cortiça estudadas (amostra bulk) classificam-se como “Cinzas Tipo C (cálcico) de baixa acidez”, o que significa que não se englobam no grupo das cinzas da “Área da Biomassa” (Tipo K, i.e. potássico), o que é um aspeto interessante a reter (Fig. 38).

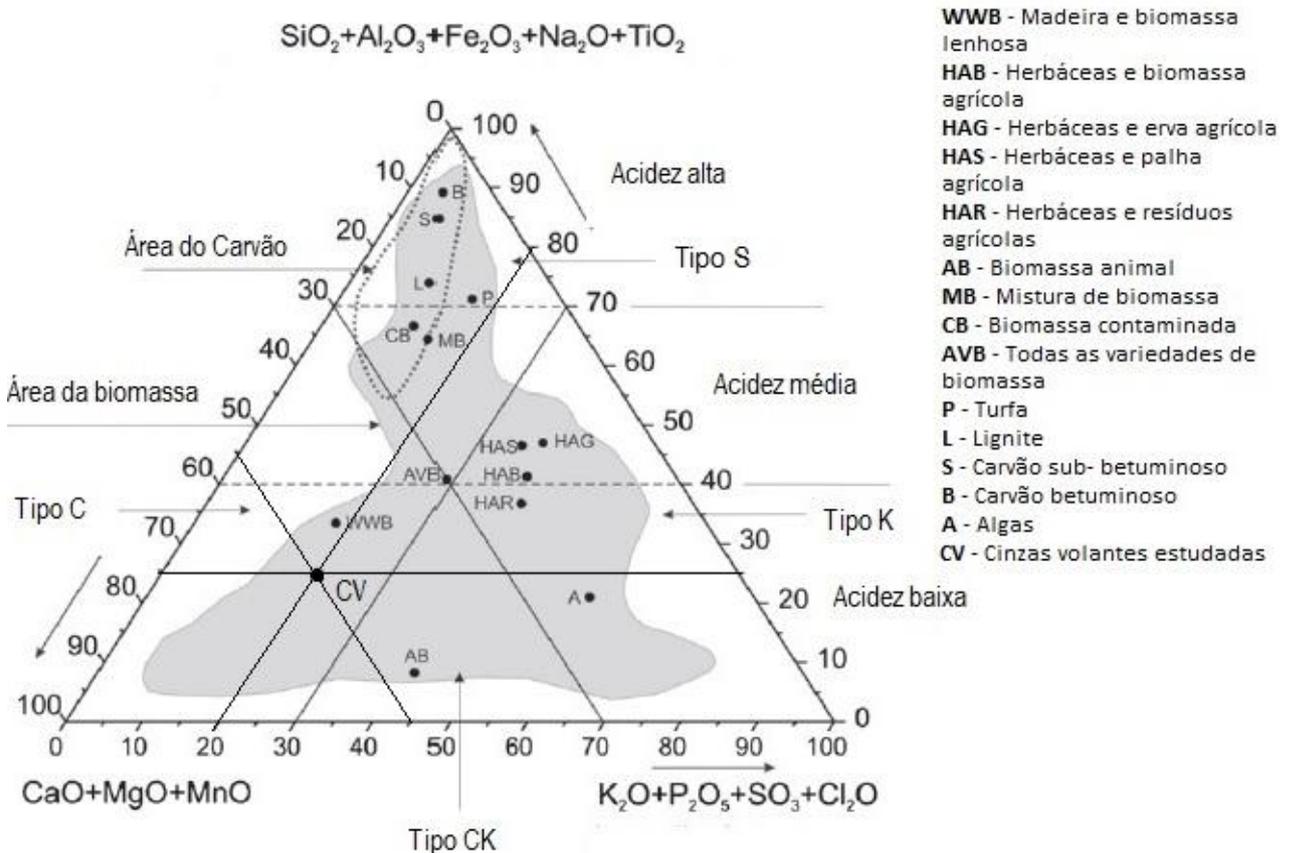


Figura 38 - Diagrama triangular de classificação das cinzas de vários materiais através dos seus constituintes com projeção dos resultados das cinzas estudadas, adaptado de (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013b)

### 3.3.8 Análise química por ICP\_MS da amostra H1C24 e respetivas frações granulométricas (≥ 150 µm; ≥ 75 µm; ≥ 45 µm; ≥ 25 µm e < 25 µm da peneiração húmida)

A amostra tal qual recebida (“Bulk”) assim como todas as frações inferiores a 150 µm da amostra H1C24 foram analisadas através da técnica ICP-MS, na tabela 9 estão documentados todos os resultados, porém apenas alguns, que detém maior importância, serão discutidos.

De uma forma geral, a concentração dos elementos é muito similar tanto na amostra tal qual recebida como nas frações da amostra H1C24.

Tabela 9 - Resultados XRF e XRD

		Cinzas volantes																		
		Bulk	>75 µm	>45 µm	>25 µm	<25 µm	C. B. <sup>a</sup>								Bulk	>75 µm	>45 µm	>25 µm	<25 µm	C. B. <sup>a</sup>
Li	ppm	19,90	20,60	24,40	22,10	24,70	37,30	Sn	ppm	2,80	3,80	3,00	4,20	3,50	2,10					
Be		<1	<1	1,00	<1	<1	20,90	Sb		0,42	0,96	0,90	0,57	0,50	0,71					
Na	wt. %	0,42	0,25	0,29	0,31	0,27	0,05	Te		3,54	2,60	3,00	3,61	3,33						
Mg		1,98	1,49	1,90	2,52	2,43	2,92	Cs		1,30	0,80	0,80	1,20	0,90	4,98					
Al		1,04	1,98	1,83	2,09	1,55	0,17	Ba		127,00	306,00	209,00	130,00	61,00	1786,00					
P		1,32	0,97	1,05	2,13	1,96	7012*	La		7,00	8,80	8,70	9,20	8,20	2,41					
S		1,05	0,37	0,48	0,85	1,06	0,20	Ce		9,86	12,86	12,91	14,48	11,10	3,52					
K		1,38	1,01	1,27	1,30	1,18	9,64	Pr		1,20	1,40	1,50	2,00	1,50	0,32					
Ca		24,56	17,34	20,00	23,17	23,59	28,96	Nd		5,20	5,80	5,70	6,90	5,60	1,79					
Sc	ppm	0,50	0,90	1,00	0,20	1,00	2,10	Sm		1,10	1,00	1,20	1,30	1,10	0,57					
Ti	wt. %	0,40	0,40	0,45	1,05	0,33	91*	Eu		0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21					
V	ppm	3,00	12,00	11,00	4,00	6,00	8,90	Gd		0,70	1,00	0,80	1,00	0,70	0,62					
Cr		33,00	59,00	75,00	53,00	46,00	24,00	Tb		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,09					
Mn		3272,00	3229,00	4387,00	3704,00	4858,00	10595,00	Dy		0,50	0,80	0,80	0,90	0,70	0,49					
Fe	wt. %	0,97	1,66	1,32	0,69	0,79	0,16	Ho		<0,1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10					
Co	ppm	7,50	7,80	9,90	9,50	10,80	4,20	Er		0,30	0,40	0,50	0,50	0,30	0,32					
Ni		36,50	47,80	66,90	40,30	54,40	36,00	Tm		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,09					
Cu		562,40	579,40	673,60	656,00	770,10	98,00	Yb		0,30	0,40	0,50	0,40	0,30	0,79					
Zn		130,90	222,70	207,20	148,30	170,30	213,00	Lu		<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,08					
Ga		1,30	3,26	2,93	2,99	2,39	37,70	Hf		0,16	0,47	0,53	0,64	0,20	0,44					
As		3,90	1,40	2,90	<0,2	2,00	4,50	Ta		<0,1	<0,1	<0,1	0,10	<0,1	0,15					
Se		0,30	<0,3	<0,3	0,50	0,40	16,40	W		0,20	0,50	0,50	0,50	0,40	0,53					
Rb		16,50	15,10	17,40	17,90	16,30	453,00	Re		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Sr		1442,00	1157,00	1368,00	1761,00	1765,00	324,00	Tl		0,24	2,37	1,41	0,21	0,09						
Y		3,40	3,70	4,30	4,30	3,80	3,18	Pb		13,23	23,35	26,62	19,23	22,77	38,70					
Zr		13,00	29,90	33,10	39,10	16,30	6,20	Bi		0,43	0,63	0,59	0,44	0,54						
Nb		1,45	1,72	1,92	5,49	1,76	0,45	Th		1,50	1,80	1,80	2,30	1,70	0,27					
Mo		1,62	1,42	1,54	1,52	1,61	2,06	U		0,60	0,80	1,00	0,80	0,90	0,11					
Ag	ppb	129,00	153,00	185,00	200,00	159,00	1,08*	TOT/C	wt. %	5,68	21,19	16,24	4,02	9,18						
Cd	ppm	1,54	1,43	1,63	1,74	2,00	4,90	TOT/S		1,19	0,58	0,69	1,12	1,36						
In		< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01		C/ORG		1,91	17,14	12,44	0,77	4,97						

<sup>a</sup>cinzas de biomassa, valores médios adaptados de (Vassilev S. , Baxter, Andersen, & Vassileva, 2013a)

Contudo, apresenta resultados discordantes relativamente ao TiO<sub>2</sub>, as contrações de fases de Ti e os volumes de esferas de Ti determinados, respetivamente por XRF, XRD e MOR, uma vez que apresenta a

maior destes na fração < 25  $\mu\text{m}$  contrariando os resultados de ICP-MS onde a maior concentração de titânio é mais baixa do que nas restantes frações e inclusivamente do que na amostra total. Contudo, isso poderá indicar que algum Ti está também em esferas de Ti de maiores dimensões e disperso nas fases aluminosilicatadas.

Porém, estes resultados, analisados na perspetiva da utilização destas cinzas como corretor de solos forneceram resultados que aconselham cautelas quanto a utilização descuidada das mesmas. Assim, possibilidade de utilização destas cinzas como fertilizante é discutida em função dos valores limites documentados na legislação portuguesa (Tabela 10) (Decreto-Lei n.º 103/2015, 2015).

Tabela 10 – Parâmetros analisados nas cinzas estudadas por ICP-MS e valores limites para utilização como fertilizante.

Parâmetro (ppm)	CV (frações da amostra H1C24)					Matéria fertilizante			
	Bulk	>75 $\mu\text{m}$	>45 $\mu\text{m}$	>25 $\mu\text{m}$	<25 $\mu\text{m}$	Classe I <sup>a</sup>	Classe II <sup>a</sup>	Classe II A <sup>a</sup>	Classe III <sup>a</sup>
Cd	1,54	1,43	1,63	1,74	2,00	0,70	1,50	3,00	5,00
Pb	13,23	23,35	26,62	19,23	22,77	100	150	300	500
Cu	562,4	579,4	673,6	656,0	770,1	100	200	400	600
Cr	33	59	75	53	46	100	150	300	400
Ni	36,5	47,8	66,9	40,3	54,4	50	100	200	200
Zn	130,9	222,7	207,2	148,3	170,3	200	500	1000	1500

<sup>a</sup> (Decreto-Lei n.º 103/2015, 2015)

De acordo com a legislação portuguesa para introdução de matéria fertilizante, as CV estudadas apenas poderão ser utilizadas na Classe III, ou seja, em solo onde não se pretenda implantar culturas destinadas à alimentação humana e animal, uma vez que os valores de Cd e Cu ultrapassam os valores limites da Classe I (utilização em solos agrícolas) quer na amostra total quer nas frações granulométricas da amostra H1C24. Outros elementos, como o Ni e o Zn apenas ultrapassam esse valor nalgumas frações granulométricas da amostra H1C24.

Os resultados apresentados na tabela 10 confirmam as observações de Budhathoki e Väisänen (Budhathoki & Väisänen, 2016) que verificaram que as frações  $\geq 75 \mu\text{m}$  são as mais indicadas para uso como fertilizante, devido a terem menor conteúdo em metais que as restantes frações apesar de as frações menores apresentarem maiores teores principalmente de potássio, mas também de fósforo. Ainda que as nossas amostras pareçam indicar que a utilização como fertilizante está fora de questão devido aos elementos Cd e Cu. Contudo, mais estudos incidindo sobre a ocorrência destes elementos poderão fornecer pistas para que se possa diminuir a sua concentração.

### 3.3.9 Espectroscopia Raman

A figura 39 regista os resultados da técnica de Raman, onde foram identificadas as fases a que pertencem as esferas de titânio. Segundo os resultados de Raman observa-se que a fase dominante nas esferas de titânio é o rútilo, possivelmente porque a temperaturas de cerca de 1000°C dá-se a transformação das outras fases em rútilo. Foram também registadas algumas partículas com 2 fases e ainda algumas da fase anatase, mas devido à baixa frequência destas fases os resultados não foram registados.

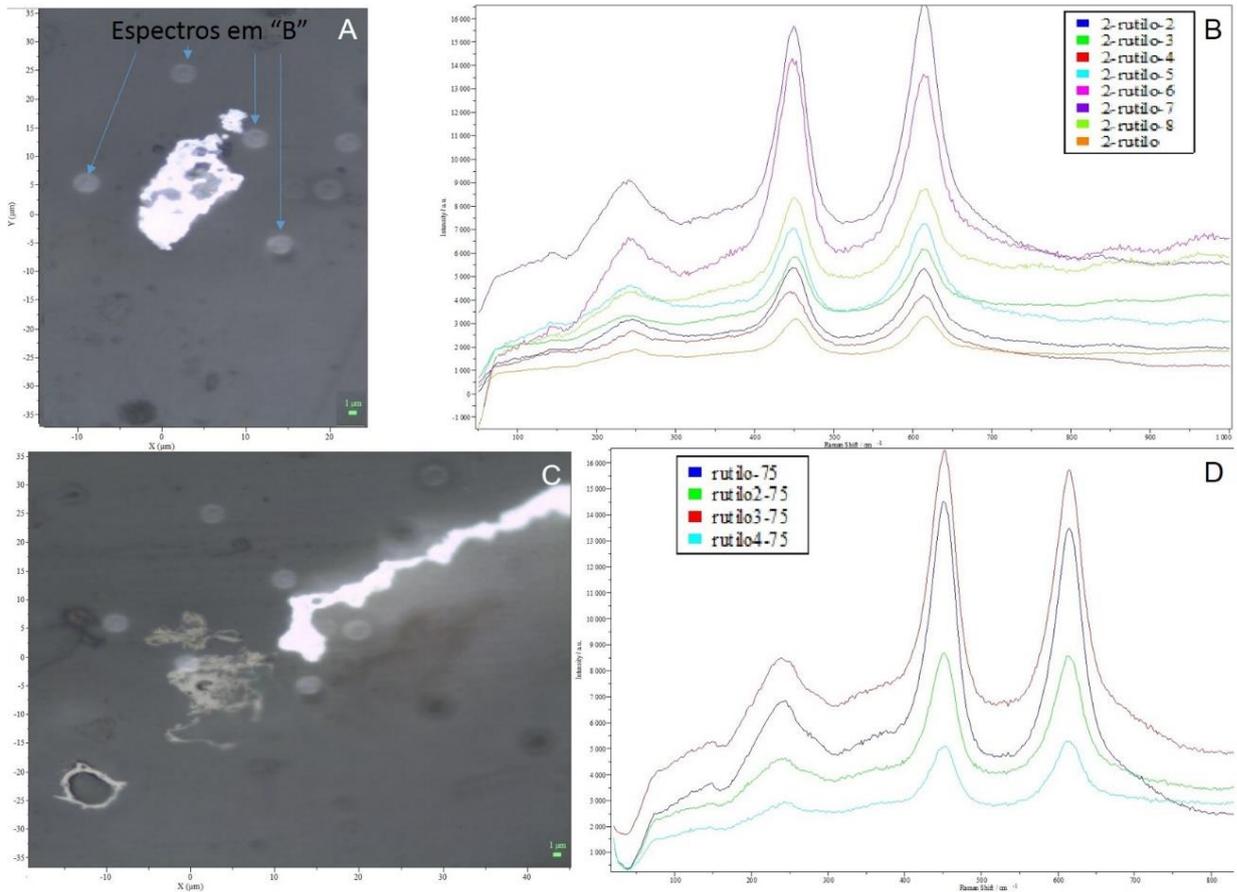


Figura 39 – Resultado de Espectroscopia Raman das Cinzas volantes de pó de cortiça.

## 4. CONCLUSÕES

---

Foram realizadas várias peneirações (a seco e húmida) onde a fração inferior a 25  $\mu\text{m}$  representou uma média entre 50% a 60% das CV do ciclone. Contudo, a peneiração a seco revelou-se uma técnica pouco adequada para este tipo de amostras onde se observou que a temperatura de secagem influencia os resultados da peneiração, a solução encontrada foi a peneiração húmida que obteve resultados bastantes concordantes sendo considerada a melhor opção.

Porém, o tratamento com ultrassons e Calgon, separadamente ou em combinação, revelou que a percentagem da fração <25  $\mu\text{m}$  é bastante similar em todos os ensaios e a técnica SEM/EDS permite visualizar uma amostra mais limpa e dispersa que nos casos da peneiração mecânica a seco e húmida (sem tratamentos).

Observou-se que a separação da fração de 25  $\mu\text{m}$  por estes métodos revela ser um método promissor para a pré-concentração das esferas de titânio, pois foram aí identificadas, através de SEM/EDS e MOR, esferas de titânio com diversas morfologias.

Finalmente, após conjugar todos os resultados conclui-se que a amostra H1C24 é a que mais se aproxima dos objetivos deste trabalho e consequentemente foi a amostra caracterizada com mais pormenor através de várias técnicas analíticas.

O ensaio Frantz não foi eficiente para a separação de esferas na fração <25  $\mu\text{m}$  da amostra H1C24, no entanto, a aplicação de HCl revelou ser um método bastante promissor, removendo o cálcio e o potássio aumentando assim a % (m/m) de esferas de titânio na amostra.

Através dos processos utilizados foi possível concentrar as esferas de titânio e foi registado que a % (m/m) destas é quatro vezes superior na fração <25  $\mu\text{m}$  comparativamente à amostra total tal qual recebida.

Após a concentração das esferas de titânio, estas foram submetidas a diversas técnicas analíticas onde foi possível aferir diversas informações relativas à sua morfologia, tamanho, constituição, entre outras.

Concluiu-se que grande parte das esferas apresentam diâmetros entre os 15 e os 25  $\mu\text{m}$ , podendo ser esféricas ou mesmo ovais, apresentam constituições e associações distintas, no entanto foi observado que as associações de Ti-Ca, Ti-Si-Mg-Ca, são as mais frequentes, sendo o silício grande parte das vezes, a matriz da esfera.

Concluiu-se que as esferas de  $\text{TiO}_2$  que ocorrem com mais frequência são da fase rútilo, no entanto outras fases foram igualmente registadas (e.g. anatase).

Registou-se que as frações  $\geq 75 \mu\text{m}$ , apresentam conteúdos menores, principalmente de metais, do que as frações inferiores, e apesar de apresentarem teores mais baixos de alguns dos compostos mais importantes para os solos, as frações  $\geq 75 \mu\text{m}$  são as mais indicadas para a utilização como matéria fertilizante. Contudo, mesmo as frações  $\geq 75 \mu\text{m}$  apenas podem ser utilizadas segundo a legislação portuguesa atual

como matéria fertilizante da classe III. No entanto alguns fatores como a sazonalidade e a matéria prima de origem devem ser estudados com mais pormenor.

## 5. REFERÊNCIAS

---

- Ahmad, A., & Alam, M. (1997). Utilization of fly ash and *Paecilomyces lilacinus* for the control of *Meloidogyne incognita*. *Int. J. Nematol*, 162-164.
- APCOR. (2015). *Estudo de caracterização sectorial – estatísticas e prospetiva*.
- Bagchi, S., & Jadhan, R. (2006). Pesticide dusting powder formulation using fly ash— a cost effective innovation. *Indian J. Environ. Prot*, 1019-1021.
- Batra, V., Urbonaite, S., & Svensson, G. (2008). Characterization of unburned carbon in bagasse fly ash. *Fuel*, 87, 2972-76.
- Baudys, M., Krysa, J., Zlámál, M., & Mills, A. (2015). Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 261, 83-87.
- Branco, F. G., Reis, M. L., & Tadeu, A. (2006). Utilização da cortiça como agregado em betões. *Encontro Nacional sobre Qualidade e Inovação na Cosntrução*.
- Brown, R., & Dykstra, J. (1995). Systematic errors in the use of loss-on-ignition to measure unburned carbon in fly ash. *Fuel*, 74, 570-574.
- Budhathoki, R., & Väisänen, A. (2016). Particle size based recovery of phosphorus from combined peat and wood fly ash for forest fertilization. *Fuel Processing Technology*, 146, 85-89.
- Carneiro, P., & Ferreira, P. (2012). The economic, environmental and strategic value of biomass. *Renew Energy*, 17-22.
- Chang, C., Wang, C., Mui, D., & Chiang, H. (2009). Application of methods (sequential extraction procedures and high-pressure digestion method) to fly ash particles to determine the element constituents: A case study for BCR 176. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 578-587.
- Costa, A., Vilar, M., Lira, H., Kiminami, R., & Gama, L. (2006). Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. *Cerâmica*, 52, 255-259.
- Dabler, A., Feltz, A., Jung, J., Ludwig, W., & Kaiserberger, E. (2005). Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 33.
- Dahl, O., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., & Watkins, G. (2009). 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.
- Decreto-Lei n.º 103/2015. (2015). Diário da República, 1.ª série — N.º 114.
- Decreto-Lei n.º 276/2009. (2009). *Legislação Portuguesa relativa à utilização de lamas de depuração em solos agrícolas*. Diário da República, 1.ª série — N.º 192 .

- DIRETIVA 2009/28/CE . (2009). *do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009. J. Of. da União Eur. 2009.*
- Ericsson, K. (2007). Co-firing – a strategy for bioenergy in Poland. *Energy, 32*, 1838-47.
- ERSE, E. R. (2015). Tarifas transitórias de venda a clientes em Portugal continental em 2015. Portugal.
- European List of Wastes. (2000). *Commission Decision 2000/532/EC.*
- Evans, J., & Williams, P. (2000). Heavy metal adsorption onto flyash in waste incineration flue gases. *Trans IChemE(78)*, 40-46.
- Font, O., Querol, X., Plana, F., Lopez-Solar, A., Chimenos, J., March, M., . . . Alliman, C. (2001). Occurrence and distribution of valuable metals in fly-ash from Puertollano IGCC power plant, Spain. *International Ash Utilization Symposium*. Lexington, USA.
- Freire, M., Lopes, H., & Tarelho, L. (2015). Critical aspects of biomass ashes utilization in soils: Composition, leachability, PAH and PCDD/F. *Waste Mangement, 46*, 304-315.
- Gao, R., Jiao, Z., Wang, Y., Xu, L., Xia, S., & Zhang, H. (2016). Eco-friendly synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> nanostructures with controlled morphology for efficient lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal, 304*, 156-164.
- Gieré, R., Carleton, L., & Lumpkin, G. (2003). Micro- and nanochemistry of fly ash from a coal-fired power plant. *American Mineralogist, 88*, 1853-1865.
- Gil, L. (1997). Cork powder waste: an overview. *Biomass and bioenergy, 13*, 59-61.
- Gil, L., Santos, J., & Florêncio, M. (1986). *Identificação e caracterização de vários tipos de pós obtidos no processamento industrial da cortiça*. Instituto dos Produtos Florestais.
- González, A., Navia, R., & Moreno, N. (2009). Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: current and innovative potential applications. *Waste Manag Res., 976-87.*
- González, B., Llamas, B., Juan, A., & Guerra, I. (2007). Tests on concrete containing cork powder admixtures. *Materiales de Construcción, 83-90.*
- Grinis, L., Kotlyar, S., Ruhle, S., Grinblat, J., & Zaban, A. (2010). Conformal Nano-Sized Inorganic Coatings on Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films for Low-Temperature Dye-Sensitized Solar Cell Fabrication. *Advanced Functional Materials, 282-288.*
- Guimarães, R., Carvalho, J., Leal, V., & Dias, A. (2014). Caracterização, proposta de tratamento e recuperação de metais dos resíduos dos dispositivos médicos de implante ativo. *Comunicações Geológicas, 101*, 1011-1014.
- Guimarães, R., Guedes, A., Rocha, R., & Valentim, B. (2016). Characterization and concentration of Ti-spheres in fly ash cork powder. *5th PYChem*. Guimarães, Portugal.

- Gupta, V., Jain, C., Ali, I., Sharma, M., & Sainia, V. (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water Res*, *37*, 4038-44.
- Haglund, N. (2008). *Technical Report – Guideline for classification of ash from solid biofuels and peat utilized for recycling and fertilizing in forestry and agriculture*. Oslo, Norway: Nordic Innovation Centre.
- Hwang, J., Sun, X., & Li, Z. (2002). Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption: I. Separation and Characterization of Unburned Carbon. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, *1*, 39-60.
- IEA, I. E. (2012). Technology roadmap. Bioenergy for heat and power. França.
- INE. (2014). *Sistema de Contas Integradas das Empresas*.
- Insam, H., & Knapp, B. (2011). Recycling of Biomass Ashes. *Springer*.
- Itskos, G., Itskos, S., & Koukouzas, N. (2010). Size fraction characterization of highly-calcareous fly ash. *Fuel Processing Technology*, *91*, 1558-63.
- Iver, R., & Scott, J. (2001). Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resources, Conservation and recycling*, 217-228.
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Miller Jr., T. R., & Miles, T. R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, *54*, 17-46.
- Junkar, I., Kulkarni, M., Drašler, B., Rugelj, N., Mazare, A., Flašker, A., . . . Iglič, A. (2016). Influence of various sterilization procedures on TiO<sub>2</sub> nanotubes used for biomedical devices. *Bioelectrochemistry*, *109*, 79-96.
- Kalembkiewicz, J., & Chmielarz, U. (2014). Functional speciation and leachability of titanium group from industrial fly ash. *Fuel*, *123*, 73-78.
- Khan, A., Jong, W., Jansens, P., & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Process. Technol*, *90*, 21-50.
- Khan, B., Gupta, P., Jala, S., & Goyal, D. (2003). Fly ash as an adsorbent for textile dyes from aqueous solution. *J. Environ. Protec*, *23*, 415-418.
- Khan, N., Khan, M., & Singh, K. (1997). Management of root-knot disease of tomato by the application of fly ash in soil. *Plant Pathol*, 33-43.
- Klinghoffer, N., Castaldi, M., & Nzihou, A. (2015). Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. *Fuel*, *157*, 37-47.
- Koukouzas, N., Ward, C., Papanikolaou, D., Li, Z., & Ketikidis, C. (2009). Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass–coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology. *Journal of Hazardous Materials*, *169*, 100-107.

- Kutchko, B., & Kim, A. (2006). Fly ash characterization by SEM–EDS. *Fuel*, 2537-44.
- Lanzerstorfer, C. (2015). 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.
- Lima, A., Ottosen, L., Pedersen, A., & Ribeiro, A. (2008). Characterization of fly ash from bio and municipal waste. *Biomass and Bioenergy*, 32, 277-282.
- Loo, S., & Koppejan, J. (2008). *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. London, UK: Earthscan.
- Matos, A. M., Nunes, S., & Sousa-Coutinho, J. (2015). Cork waste in cement based materials. *Materials and Design*, 85, 230-239.
- Mckendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol*, 83, 37-46.
- Mohan, S., & Gandhimathi, R. (2009). Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, 169, 125-131.
- Moreno, N., Querol, X., Plana, F., Andres, J., Janssen, M., & Nugteren, H. (2002). Pure zeolite synthesis from silica extracted from coal fly-ashes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, 274-279.
- Nordin, A. (1994). Chemical elemental characteristics of biomass fuels. *Biomass and Bioenergy*, 6, 339-47.
- Norma ISO 7404-2. (2009). Preparação de carvão para análise petrográfica.
- Norrish, K., & Hutton, J. (1969). An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 431-453.
- NP EN 450-1. (2012). *Cinzas volantes para betão – Parte 1: Definição, especificações e critérios de conformidade*.
- Obernberger, I., & Supancic, K. (2009). Possibilities of ash utilization from biomass combustion plants. *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition*. Hamburg, Germany.
- Obernberger, L., Biedermann, F., Widmann, W., & Riedi, R. (1997). Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy*, 12 (3), 211-224.
- Ochecova, P., Tlustos, P., & Szakova, J. (2014). Wheat and soil response to wood fly ash application in contaminated soils. *Agronomy Journal*, 995-1002.
- Parikka, M. (2004). Wheat and soil response to wood fly ash application in contaminated soils. *Biomass and Bioenergy*, 27, 613-620.

- Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M., Dyaz-Pinzon, L., & Ordonez, L. (2002). Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. *J Chem Technol Biotechnol*, 77, 321-5.
- Pengthamkeerati, P., & Satapanajaru, T. (2013). Analysis and modeling of column operations on reactive dye removal onto alkaline-treated biomass fly ash. *Desalin Water Treat*, 54(1), 1-8.
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., Chatsatapattayakul, N., Chairattanamanorm, P., & Sananwai, N. (2010). Alkaline treatment of biomass fly ash for reactive dye removal from aqueous solution. *Desalination*, 261(1), 34-40.
- Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Iglesias- Godino, F., Martínez-García, C., & Corpas-Iglesias, A. (2012). Recycling of ash from biomass incinerator in clay matrix to produce ceramic bricks. *Journal of Environmental Management*, 95.
- Ponte-e-Sousa, J., & Neto-Vaz, A. (2011). Cork and metals: a review. *Wood Sci Techol*, 45, 183-202.
- Rajamma, R., Ball, R., Tarelho, L., Allen, G., Labrincha, J., & Ferreira, V. (2009). Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *J. Hazard Mater.*, 172, 1049-1060.
- Ramos, T., Matos, A., & Sousa-Coutinho, J. (2014). Strength and durability of mortar using cork waste ash as cement replacement. *Materials Research*, 17, 183-193.
- Rietveld, J. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 65-71.
- Saleiro, G., Cardoso, S., Toledo, R., & Holanda, J. (2010). Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 56, 162-167.
- SECIL. (2011). Argamassas com agregados de cortiça. *Ficha técnica*.
- Shabtai, Y., & Mukmenev, I. (1996). A combined chemical-biotechnological treatment of coal fly ash (CFA). *Journal of Biotechnology*, 309-217.
- Sharma, M., Khan, A., Puri, S., & Tuli, D. (2012). Wood ash as a potential heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. *Biomass and bioenergy*, 41, 94-106.
- Shreya, N., Valentim, B., Paul, B., Guedes, A., Pinho, S., Ribeiro, J., . . . Flores, D. (2015). Multi-technique study of fly ash from the Bokaro and Jharia coalfields (Jharkhand state, India): a contribution to its use as a geoliner. *Int. J. Coal Geol.*, 15, 25-38.
- Smijs, T., & Pavel, S. (2011). Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnology, Science and Applications*, 95-112.
- Somerset, V., Petrik, L., & Iwuoha, E. (2008). Alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites 3: The removal of mercury and lead ions from wastewater. *J. Environ. Manage.*, 87, 125-131.

- Srikanth, S., Das, S., Ravikumar, B., Rao, D., Nandakumar, K., & Vijayan, P. (2004). Nature of fireside deposits in a bagasse and groundnut shell fired 20MW thermal boiler. *Biomass and Bioenergy*, *27*, 375-84.
- Srivastava, V., Mall, I., & Mishra, I. (2006). Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chem Eng J*, *117*, 79-91.
- Suárez-Ruiz, I., Valentim, B., Borrego, Á., Bouzinos, A., Flores, D., Kalaitzidis, S., . . . Wagner, N. (2015). Atlas of Fly Ash Occurrences. *International Committee for Coal and Organic Petrology - ICCP*. International Committee for Coal and Organic Petrology - ICCP.
- Tarelho, L., Teixeira, E., Silva, D., Modolo, R., Labrincha, J., & Rocha, F. (2015). Characteristics of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor. *Energy*, *90*, 387-402.
- Taylor, J. (1991). Computer programme for standard less quantitative analysis of minerals using the full power diffraction profile. *Power Diffraction*, 65-71.
- Tripathi, M., Sahu, J., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *55*, 467-481.
- Valentim, B., Flores, D., Guedes, A., Guimarães, R., Shreya, N., Paul, B., & Ward, C. (2016b). Notes on the occurrence of phosphate mineral relics and spheres (phosphospheres) in coal and biomass fly ash. *J. Coal Geol.*, 43-56.
- Valentim, B., Hower, J., Guedes, A., & Flores, D. (2009). 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.
- Valentim, B., Rocha, R., & Guedes, A. (2015). Quercus suber cork and respective fly ash characterization by FEG-ESEM/EDS. *10th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers*.
- Valentim, B., Shreya, N., Paul, B., Gomes, C. S., Sant'Ovaia, H., Guedes, A., . . . Ward, C. R. (2016a). Characteristics of ferrospheres in fly ashes derived from Bokaro and Jharia (Jharkand, India) coals. *International Journal of Coal Geology*, *153*, 52-74.
- Vassilev, S., & Vassileva, C. (1996). Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Process. Technol.*, 261-280.
- Vassilev, S., & Vassileva, C. (2005). Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: A critical overview. *Energy & Fuels*, *19*, 1084-1098.
- Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., & Vassileva, C. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, *89*, 913-933.

- Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., & Vassileva, C. (2013a). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1: Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, *10*, 40-76.
- Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., & Vassileva, C. (2013a). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1: Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, *10*, 40-76.
- Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., & Vassileva, C. (2013b). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potencial utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, *105*, 19-39.
- Vassilev, S., Baxter, D., Vassileva, C., & Morgan, T. (2012). An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, *94*, 1-33.
- Vassilev, S., Vassileva, C., & Baxter, D. (2014). Trace element concentrations and associations in some biomass ashes. *Fuel*, *129*, 292-313.
- Visa, M., Isac, L., & Duta, A. (2015). New fly ash TiO<sub>2</sub> composite for the sustainable treatment of wastewater with complex pollutants load. *Applied Surface Science*, *339*, 62-68.
- Wang, C., Hwang, W., Chu, H., Lin, H., Ko, H., & Wang, M. (2016). Kinetics of anatase transition to rutile TiO<sub>2</sub> from titanium dioxide precursor powders synthesized by a sol-gel process. *Ceramics International*, *42*, 13136-43.
- Wang, G., Shen, L., & Sheng, C. (2012). Characterization of biomass ashes from power plants firing agricultural residues. *Energy Fuels*, *26*, 102-111.
- Wojciechowski, K., Zukowska, G., Korczagin, I., & Malanowski, P. (2015). Effect of TiO<sub>2</sub> on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints. *Progress in Organic Coatings*, *85*, 123-130.
- Wright, L., Boundy, B., Perlack, B., Davis, S., & Saulsbury, B. (2006). *Biomass Energy Data Book: edition 1 IOMASS ENERGY DATA BOOK*. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory.
- Zhan, G., Erich, M., & Ohno, T. (1996). Release of trace elements from wood ash by nitric acid. *Water, Air and Soil Pollution*, 297-311.
- Zhang, L., Zhang, J., Jiu, H., Zhang, X., & Xu, M. (2015). Graphene-based hollow TiO<sub>2</sub> composites with enhanced photocatalytic activity for removal of pollutants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *86*, 82-89.
- Zielinski, R., & Finkelman, R. (1997). *Radioactive elements in coal and fly ash: abundance, forms and environmental significance*. US Geological Survey.

## ANEXOS

---

### ANEXO I – ATLAS DAS CINZAS VOLANTES DE PÓ DE CORTIÇA

#### ESTAMPA 1

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração mecânica a seco**):

A e B) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );

#### ESTAMPA 2

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) e identificação de espectros EDS Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5;

B) Ampliação ( $\times 1000$ ) do quadrado tracejado em “A” e identificação de espectro EDS Z5;

C) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio com Ca;

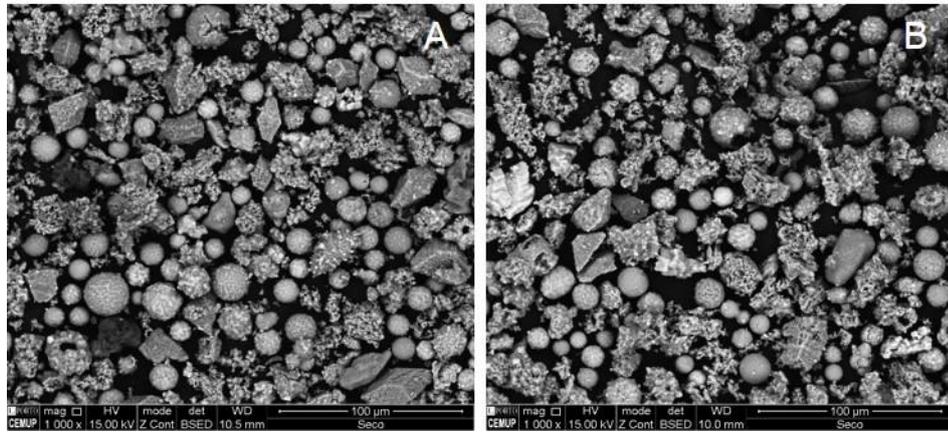
D) Espectro EDS Z2 de alumino silicato com K;

E) Espectro EDS Z3 de alumino silicato de cálcio, fósforo e magnésio com Ti, K e Na;

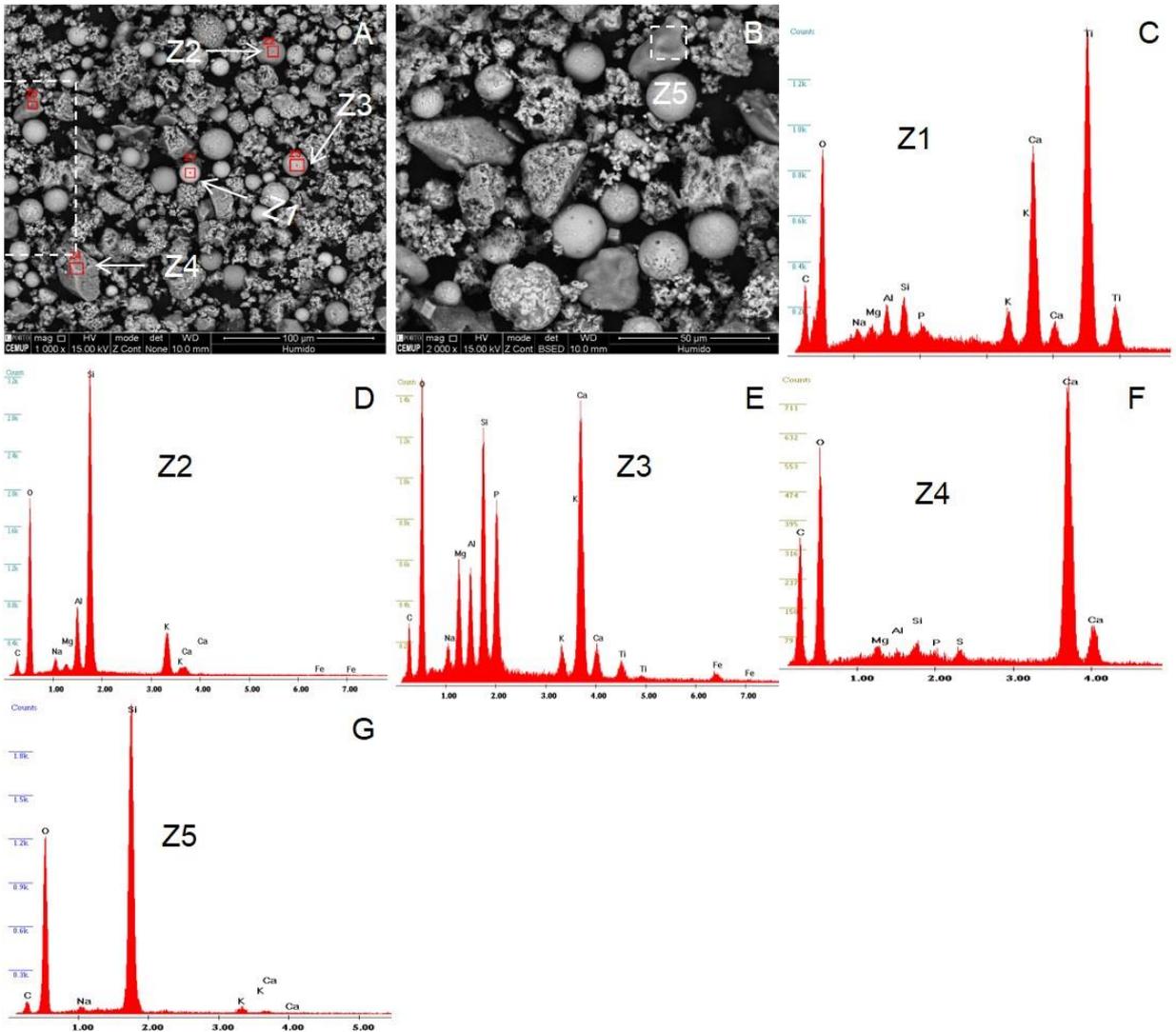
F) Espectro EDS Z4 de relíquia de carbonato de cálcio;

G) Espectro EDS Z5 de morfotipo de silício;

ESTAMPA 1



ESTAMPA 2



## ESTAMPA 3

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração < 25 µm (**peneiração húmida, ultrassons 60s**):

A) Vista geral da amostra (×1000) e identificação de espectros EDS Z1, Z2, Z3, Z4, Z5, Z6 e Z7 (modo BSE);

B) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio com Ca;

C) Espectro EDS Z2 de alumino silicato de cálcio e potássio;

D) Espectro EDS Z3 de alumino silicato de cálcio e potássio;

E) Espectro EDS Z4 de alumino silicato de fósforo com Na e Ca;

F) Espectro EDS Z5 de relíquia de carbonato de cálcio;

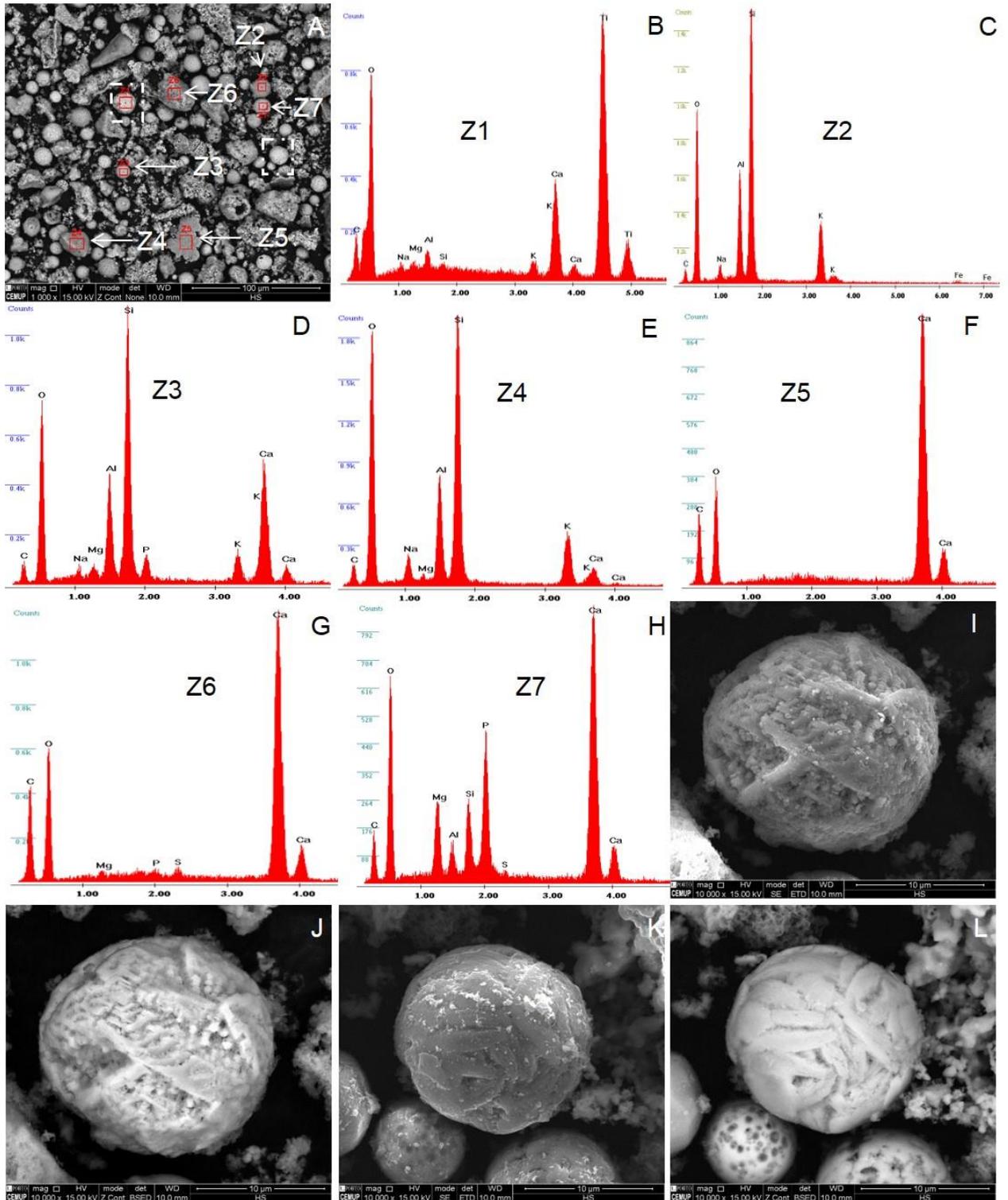
G) Espectro EDS Z6 de relíquia de carbonato de cálcio;

H) Espectro EDS Z7 de relíquia de carbonato de cálcio com P, Si, Mg e Al;

I e J) Ampliação (×10 000) do quadrado tracejado mais à esquerda em “B” (modo SE, “I”; modo BSE “J”);

K e L) Ampliação (×10 000) do quadrado tracejado mais à direita em “B” (modo SE, “K”; modo BSE “L”);

ESTAMPA 3



ESTAMPA 3 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: Espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s**):

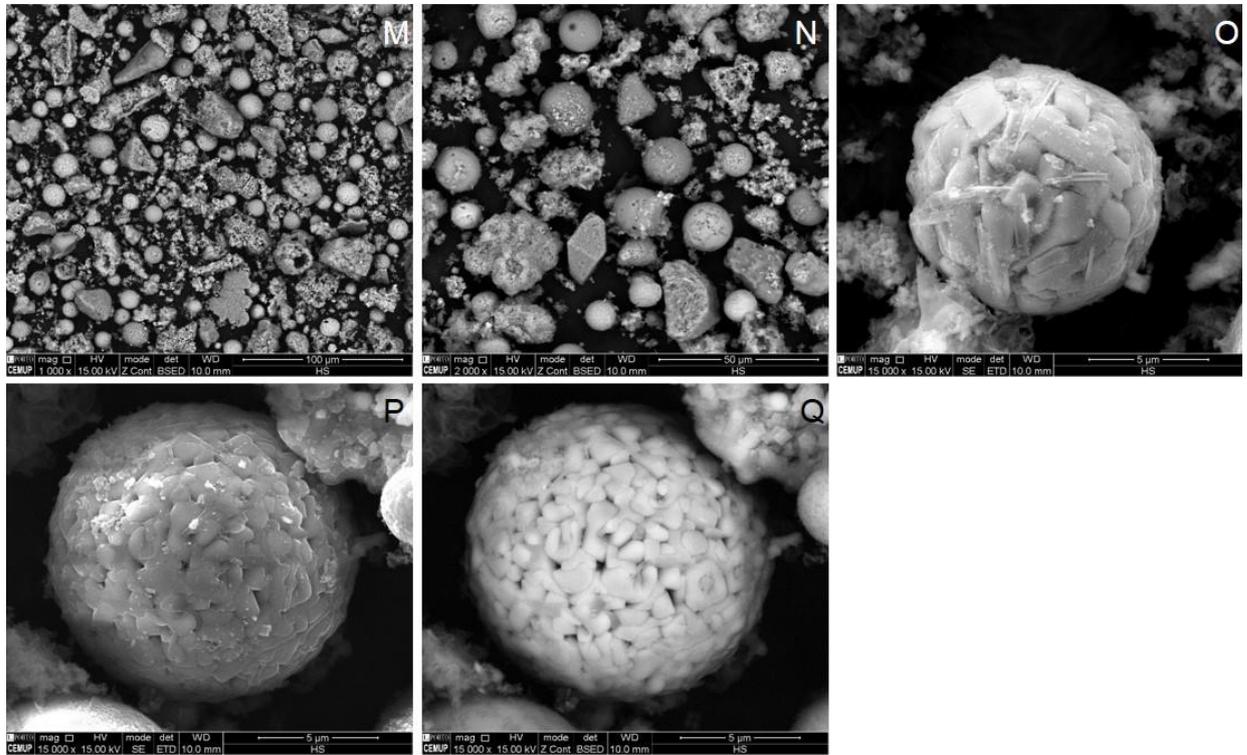
M) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) (modo BSE);

N) Vista geral da amostra ( $\times 2000$ ) (modo BSE);

O) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) de esfera de titânio (modo SE);

P e Q) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) de esfera de titânio (confirmado por EDS) (modo SE, "P"; modo BSE "Q");

ESTAMPA 3 (continuação)



## ESTAMPA 4

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 1h**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) e identificação de espectros EDS Z1, Z2, Z3, Z4 e Z5 (modo BSE);

B–C) Vista geral da amostra ( $\times 2000$ ) (modo BSE);

D) Ampliação ( $\times 7500$ ) de esfera de titânio (modo SE; confirmado por EDS);

E) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) do quadrado tracejado em “A” (modo SE, “E”);

F) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) do quadrado tracejado em “A” (modo BSE);

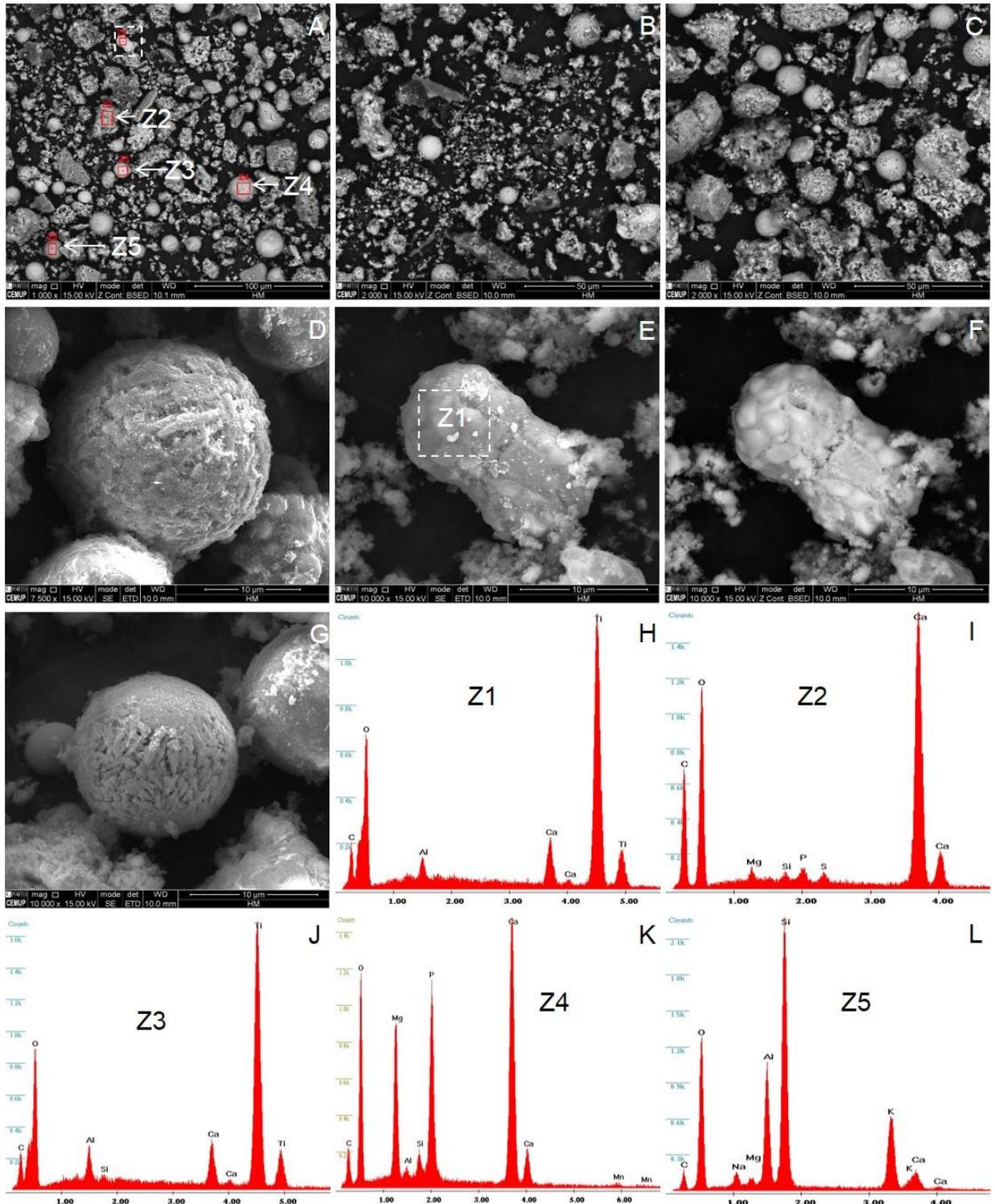
G) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) de esfera de titânio (modo SE; confirmado por EDS);

H) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio (modo BSE);

I) Espectro EDS Z2 de relíquia de carbonato de cálcio (modo BSE);

J–L) Espectros EDS: Z3 de morfotipo de silício; Z4 de alumino silicato de cálcio, fósforo e magnésio com Mn; Z5 de alumino silicato de potássio com Na, Mg e Ca.

ESTAMPA 4



## ESTAMPA 5

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, Calgon 24h**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );

B) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) e identificação de espectros EDS Z1, Z2, Z3 e Z4;

C) Vista geral da amostra ( $\times 2000$ );

D) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) do quadrado tracejado em “B”;

E) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) de esfera de titânio (confirmado por EDS);

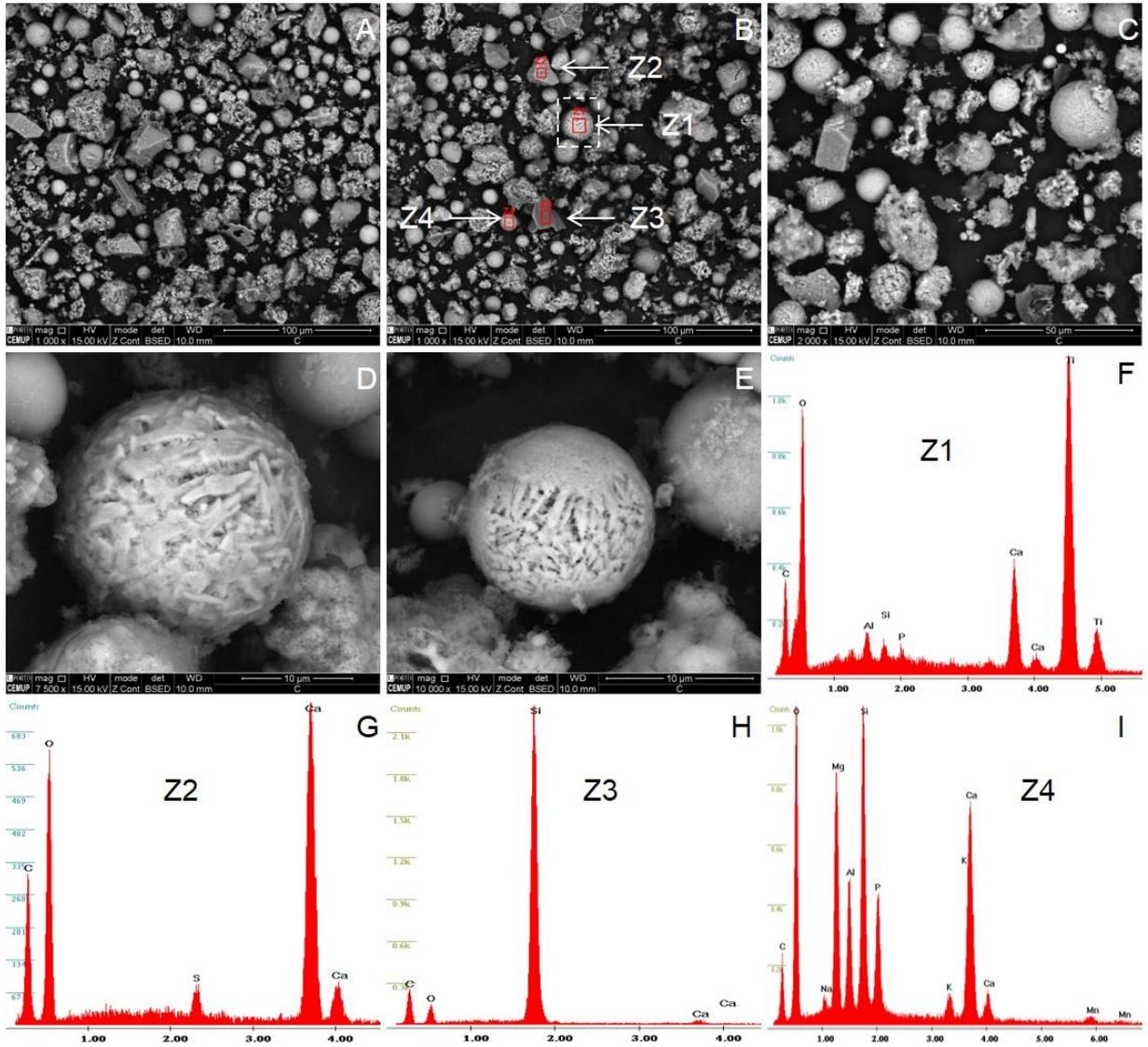
F) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio;

G) Espectro EDS Z2 de relíquia de carbonato de cálcio;

H) Espectro EDS Z3 de morfotipo de silício;

I) Espectro EDS Z4 de alumino silicato de cálcio, fósforo e magnésio com Mn, K e Na.

ESTAMPA 5

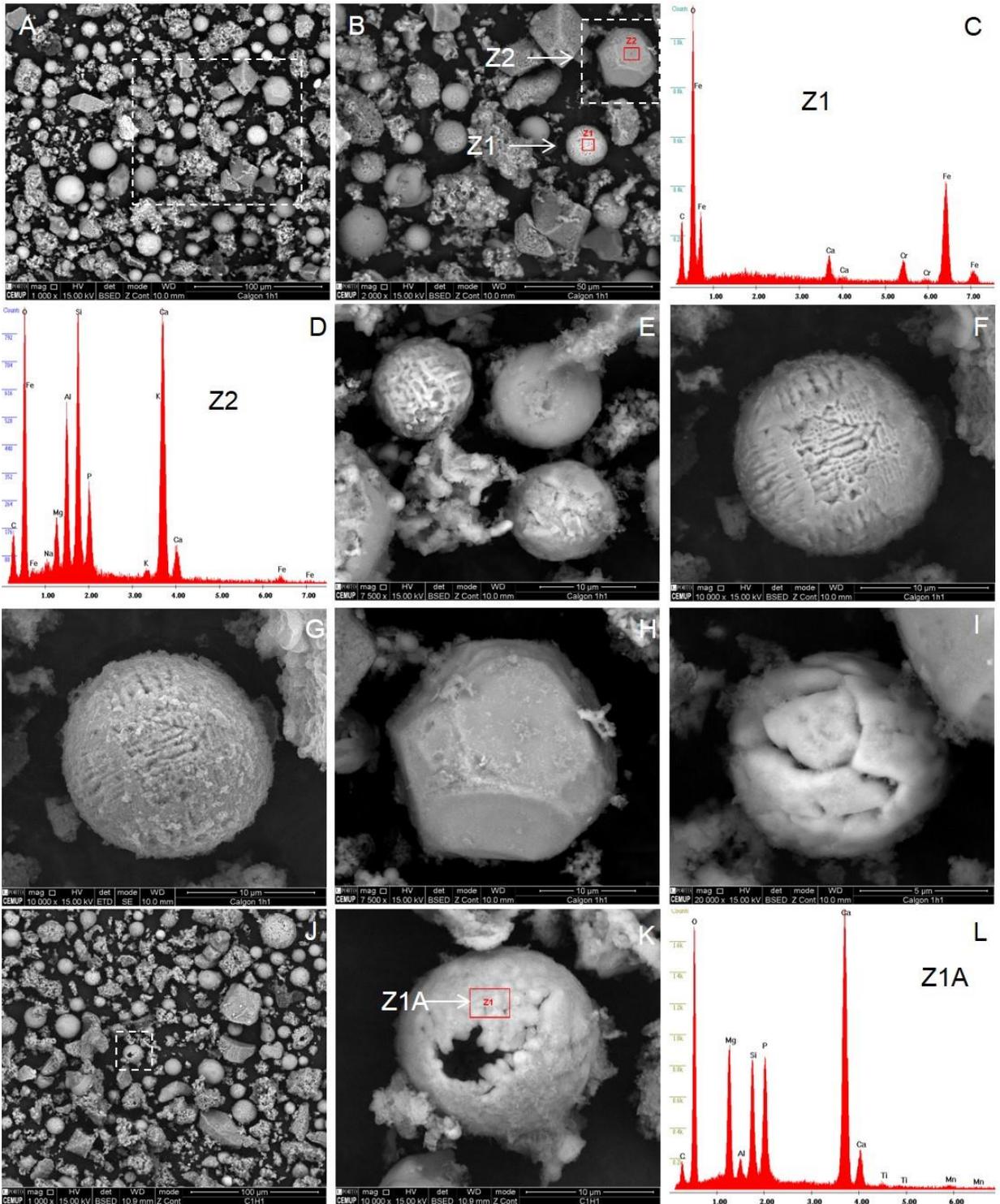


## ESTAMPA 6

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, Calgon 1h e ultrassons 60s**):

- A) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) (modo BSE);
- B) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em “A” e identificação dos espectros EDS Z1 e Z2 (modo BSE);
- C) Espectro EDS Z1 de ferrosfera com Ca e Cr;
- D) Espectro EDS Z2 de alumino silicato de cálcio, fósforo e magnésio com Na, Fe e K;
- E) Ampliação ( $\times 7000$ ) de esferas (modo BSE);
- F) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) de esfera (modo BSE);
- G) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) de esfera (modo SE);
- H) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) do quadrado tracejado em “B” (modo BSE);
- I) Ampliação ( $\times 20\ 000$ ) de esfera de titânio (modo BSE; confirmado por EDS);
- J) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) (modo BSE);
- K) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) do quadrado tracejado em “J” e identificação do espectro EDS Z1A (modo BSE);
- L) Espectro EDS Z1A de esfera de cálcio com Mg, Si, P e Al;

ESTAMPA 6

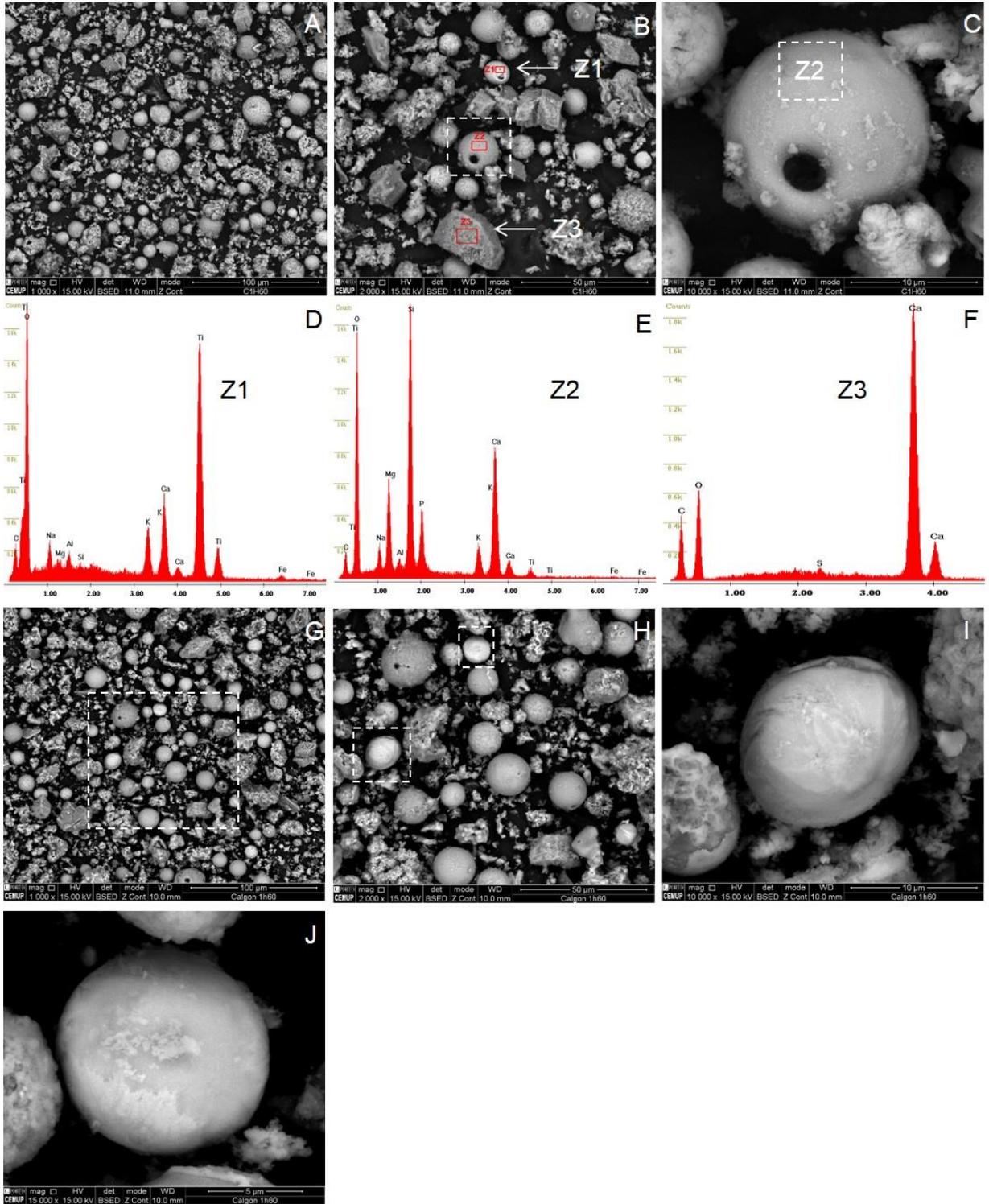


## ESTAMPA 7

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, Calgon 1h e ultrassons 1h**):

- A) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );
- B) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) e identificação dos espectros EDS Z1, Z2 e Z3;
- C) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) do quadrado tracejado em “B”;
- D) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio com Ca e K;
- E) Espectro EDS Z2 de esfera de Ca–P–Si com Mg, K e Na;
- F) Espectro EDS Z3 de relíquia de carbonato de cálcio;
- G) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );
- H) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em “G”;
- I) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) do quadrado tracejado mais à esquerda em “H”;
- J) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) do quadrado tracejado mais à direita em “H”;

ESTAMPA 7



## ESTAMPA 8

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE e SE) e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, Calgon 24h e ultrassons 1h**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) (modo BSE);

B) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em “A” e identificação dos espectros EDS Z1, Z2 e Z3 (modo BSE);

C) Espectro EDS Z1 de morfotipo de silício;

D) Espectro EDS Z2 de esfera de titânio com Ca;

E) Espectro EDS Z3 de esfera de titânio com Ca e K;

F) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) (modo BSE);

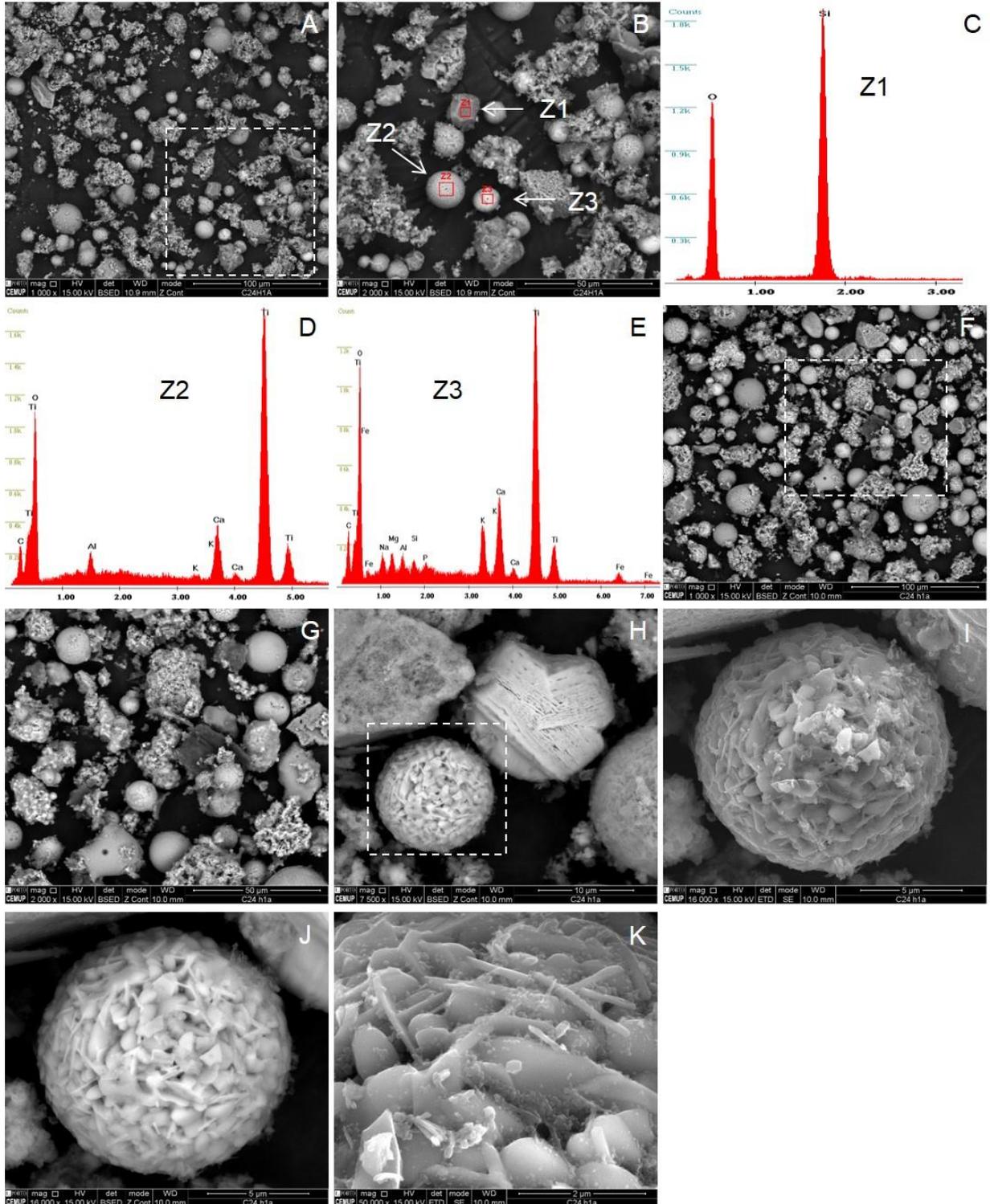
G) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em “F” (modo BSE);

H) Ampliação ( $\times 7500$ ) de esferas (modo BSE);

I e J) Ampliação ( $\times 16\ 000$ ) do quadrado tracejado em “I” (modo SE, “I”; modo BSE, “J”);

K) Ampliação ( $\times 50\ 000$ ) da superfície da esfera em “J” (modo BSE);

ESTAMPA 8



## ESTAMPA 9

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, Calgon 24h e ultrassons 60s**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) e identificação de espectro EDS Z2;

B) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em “A” e identificação do espectro EDS Z1;

C) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio com Ca e K;

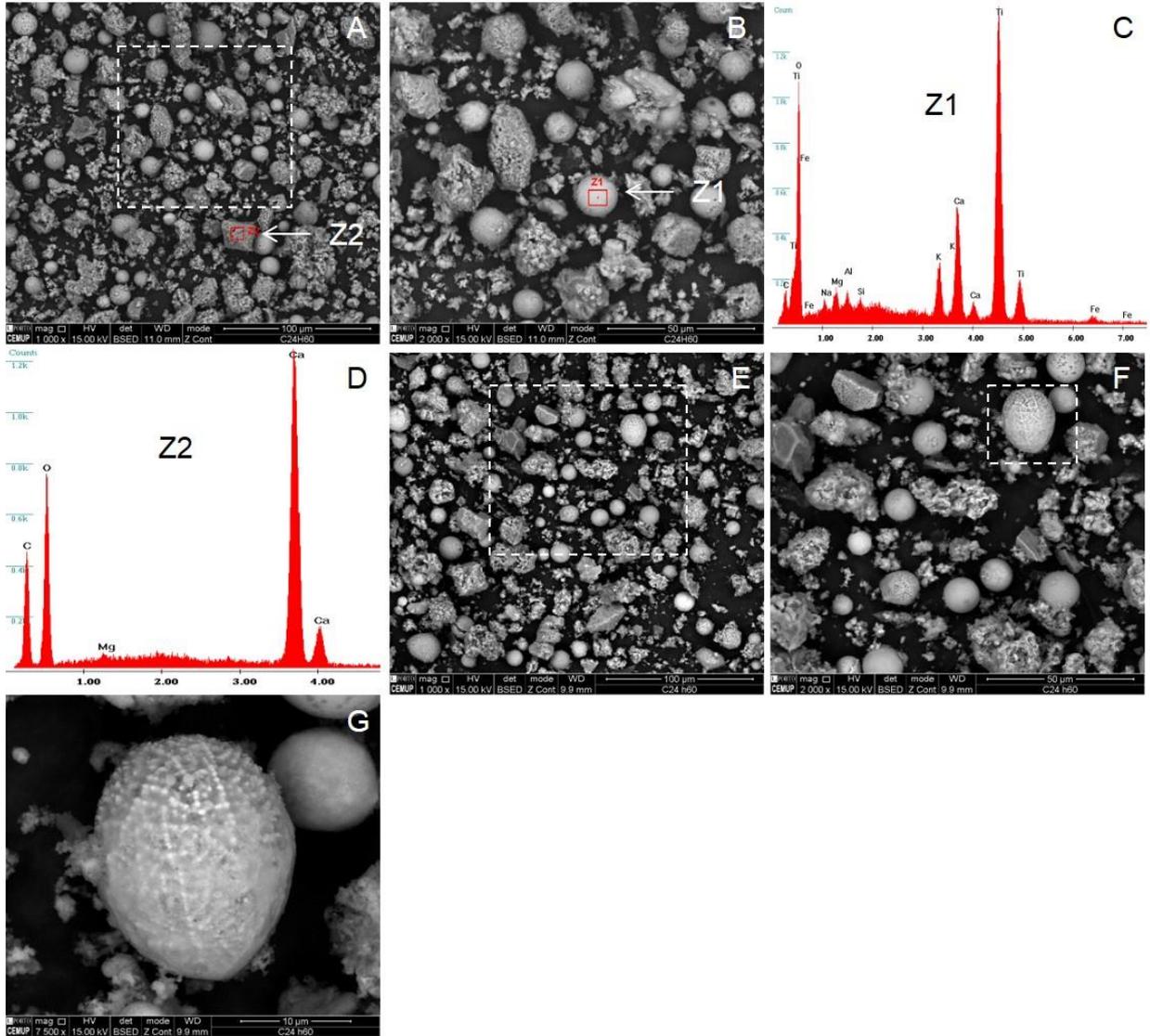
D) Espectro EDS Z2 de relíquia de carbonato de cálcio com Mg;

E) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );

F) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em “E”;

G) Ampliação ( $\times 7500$ ) do quadrado tracejado em “F”;

ESTAMPA 9

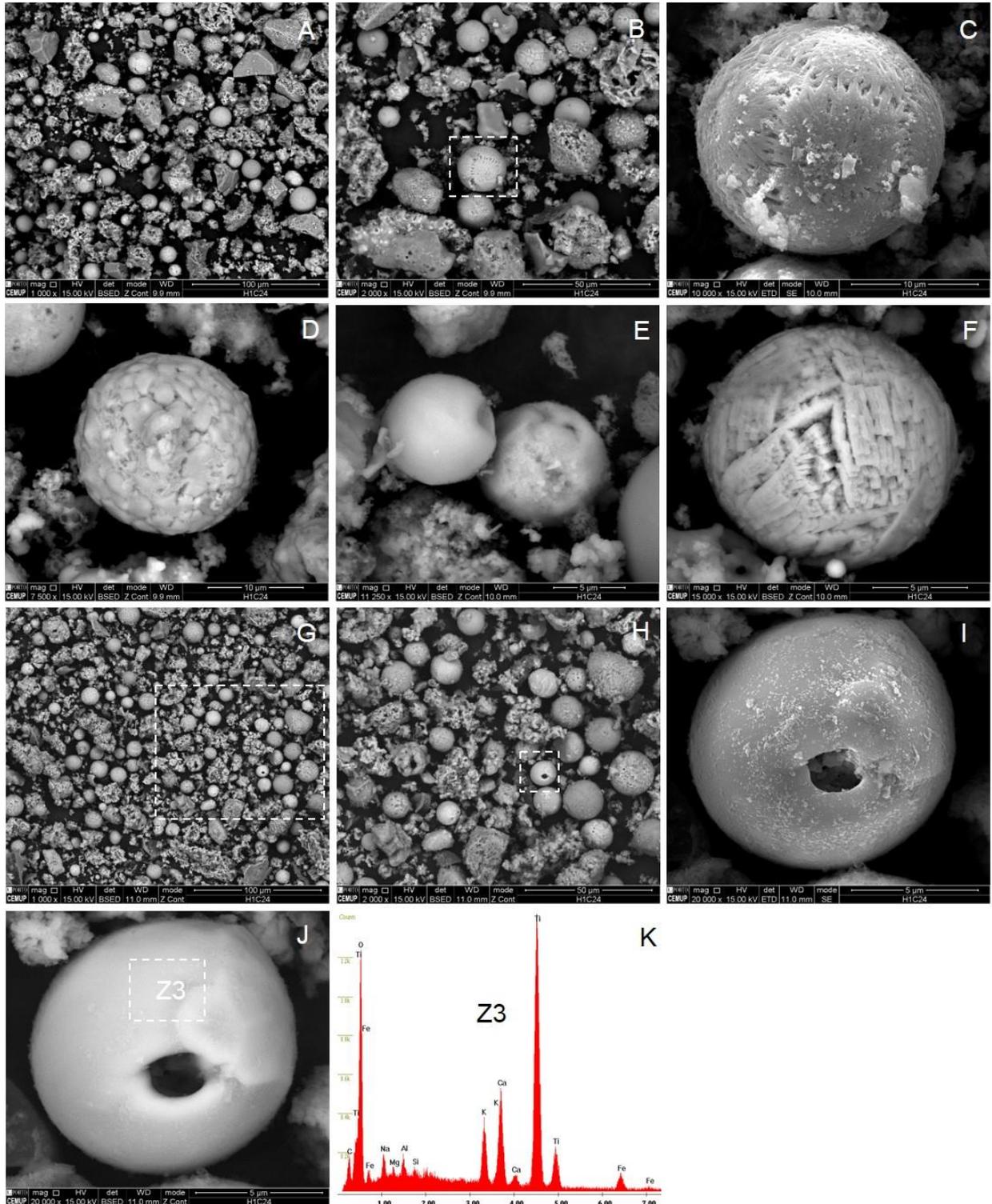


## ESTAMPA 10

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

- A) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) (modo BSE);
- B) Vista geral da amostra ( $\times 2000$ ) (modo BSE);
- C) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) do quadrado tracejado em “B” (modo SE);
- D) Ampliação ( $\times 7500$ ) de esfera de titânio e cálcio (modo BSE; confirmado por EDS);
- E) Ampliação ( $\times 11\ 250$ ) de esferas (modo BSE);
- F) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) de esfera de titânio (modo BSE; confirmado por EDS);
- G) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) (modo BSE);
- H) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em “G” (modo BSE);
- I) Ampliação ( $\times 20\ 000$ ) do quadrado tracejado em “H” (modo SE);
- J) Ampliação ( $\times 20\ 000$ ) do quadrado tracejado em “H” e identificação de espectro Z3 (modo BSE);
- K) Espectro EDS Z3 de esfera de titânio com Ca e K;

ESTAMPA 10



ESTAMPA 10 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25 µm  
**(peneiração húmida, ultrassons 60s Calgon 24h):**

L) Vista geral da amostra (×2000) e identificação de espectros EDS Z1 e Z2;

M) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio e cálcio com Si, K, Na, Mg e Al;

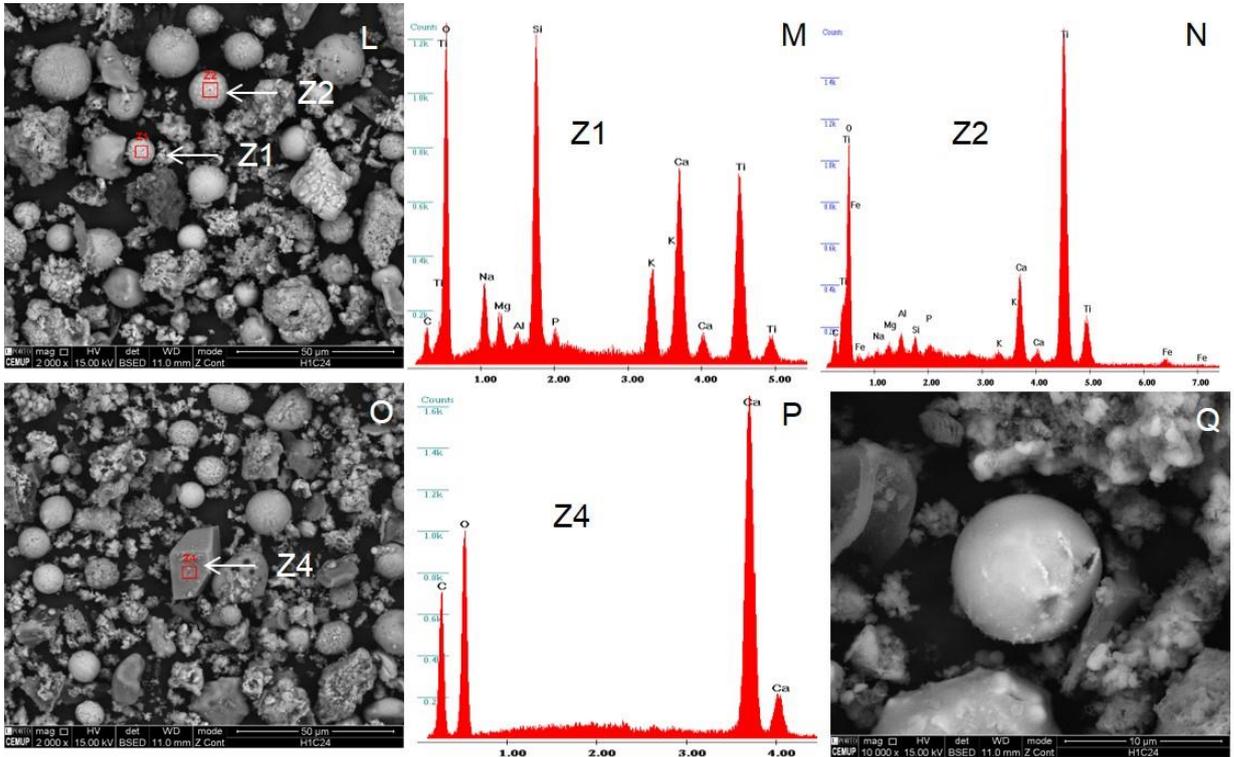
N) Espectro EDS Z2 de esfera de titânio com Ca;

O) Vista geral da amostra (×2000) e identificação de espectro EDS Z4;

P) Espectro EDS Z4 de relíquia de carbonato de cálcio;

Q) Esfera (×10 000) de titânio;

ESTAMPA 10 (continuação)

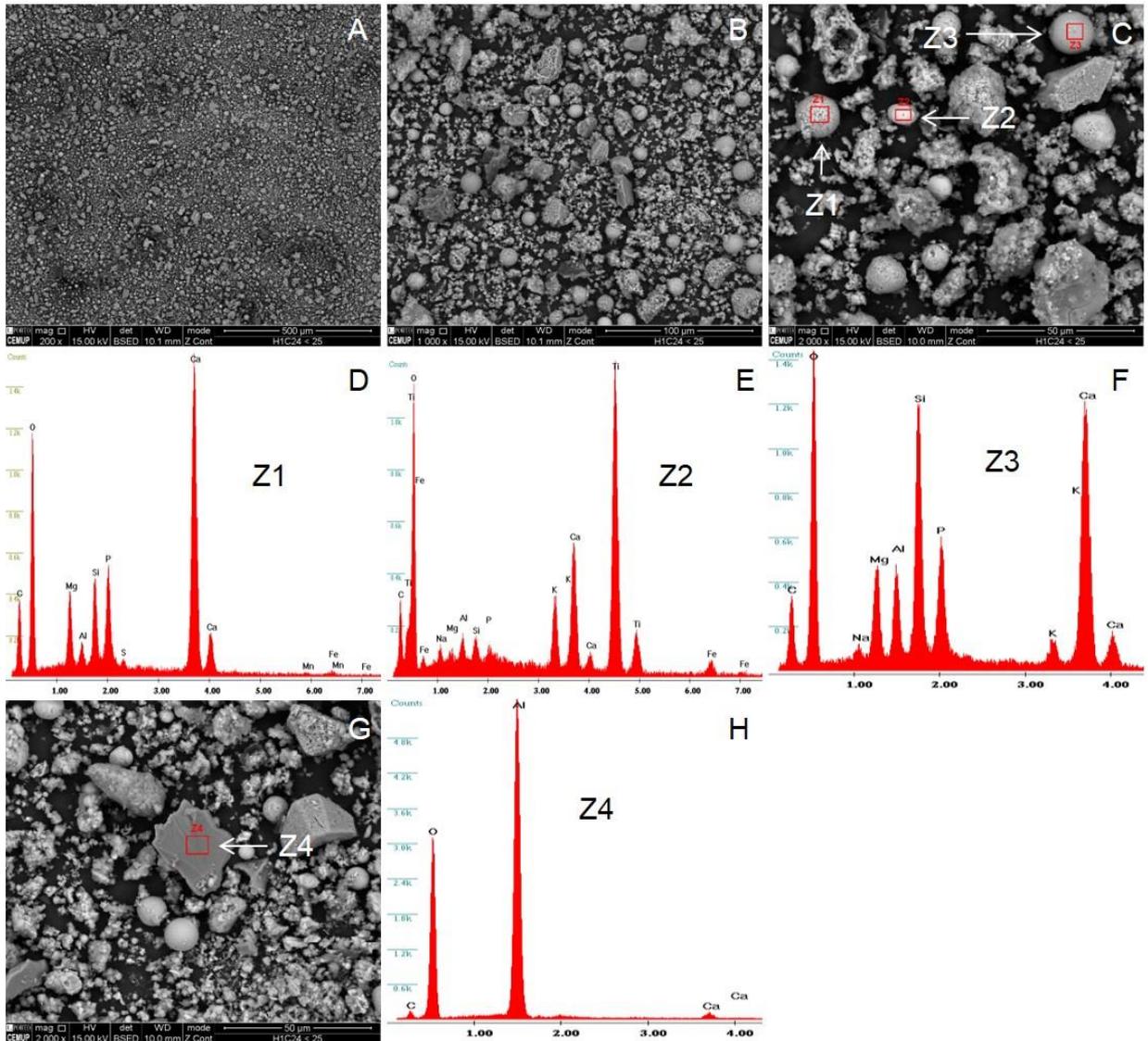


## ESTAMPA 11

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25 µm (peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h), (2ª observação):

- A) Vista geral da amostra (×200);
- B) Vista geral da amostra (×1000);
- C) Vista geral da amostra (×2000) e identificação de espectros EDS Z1, Z2 e Z3;
- D) Espectro EDS Z1 relíquia de carbonato de cálcio com P, Si, Mg e Al;
- E) Espectro EDS Z2 de esfera de titânio com Ca e K;
- F) Espectro EDS Z3 de alumino silicato de cálcio com Mg e P.
- G) Vista geral da amostra (×2000) e identificação de espectro EDS Z4;
- H) Espectro EDS Z4 de óxido de alumínio

ESTAMPA 11



## ESTAMPA 12

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

A e B) Vista geral da amostra ( $\times 200$ ) (modo BSE);

C) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) (modo BSE);

D) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) e medições de diâmetro de algumas esferas (modo BSE);

E) Ampliação ( $\times 5000$ ) de ferrosfera e identificação de espectro EDS Z1 (modo BSE);

F) Espectro EDS Z1 de ferrosfera com Cr e Ca;

G) Ampliação ( $\times 7500$ ) de esfera de titânio e cálcio e medição do diâmetro (modo SE);

H) Ampliação ( $\times 7500$ ) de esfera de titânio e cálcio e identificação de espectro EDS Z2 (modo BSE);

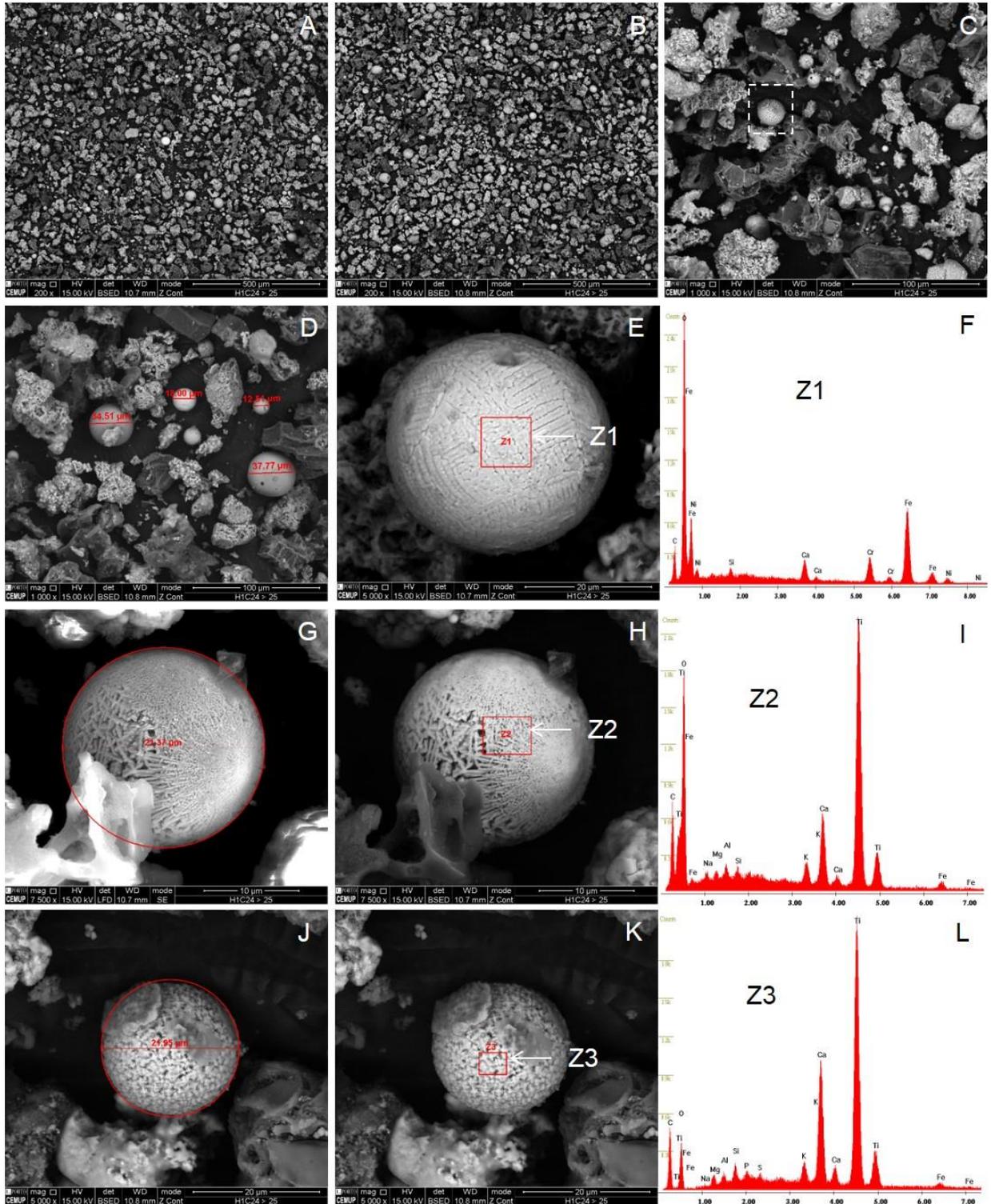
I) Espectro EDS Z2 de esfera de titânio com Ca;

J) Ampliação ( $\times 5000$ ) do quadrado tracejado em “C” e medição do diâmetro da esfera de titânio e cálcio (modo BSE);

K) Ampliação ( $\times 5000$ ) do quadrado tracejado em “C” e identificação de espectro EDS Z3 (modo BSE);

L) Espectro EDS Z3 de esfera de titânio com Ca;

ESTAMPA 12



ESTAMPA 12 (continuação)

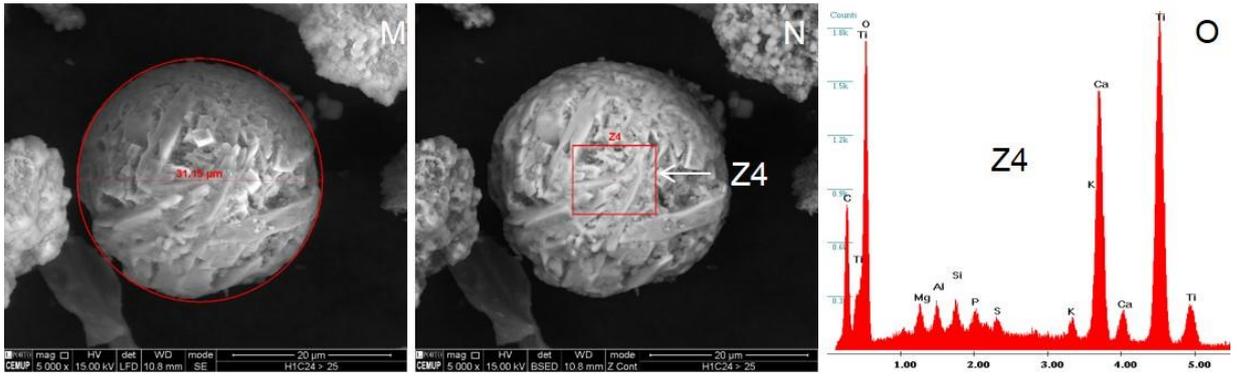
Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

M) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera de titânio e cálcio e medição do diâmetro (modo SE);

N) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera de titânio e cálcio e identificação de espectro EDS Z4 (modo BSE);

O) Espectro EDS Z4 de esfera de titânio e cálcio;

ESTAMPA 12 (continuação)

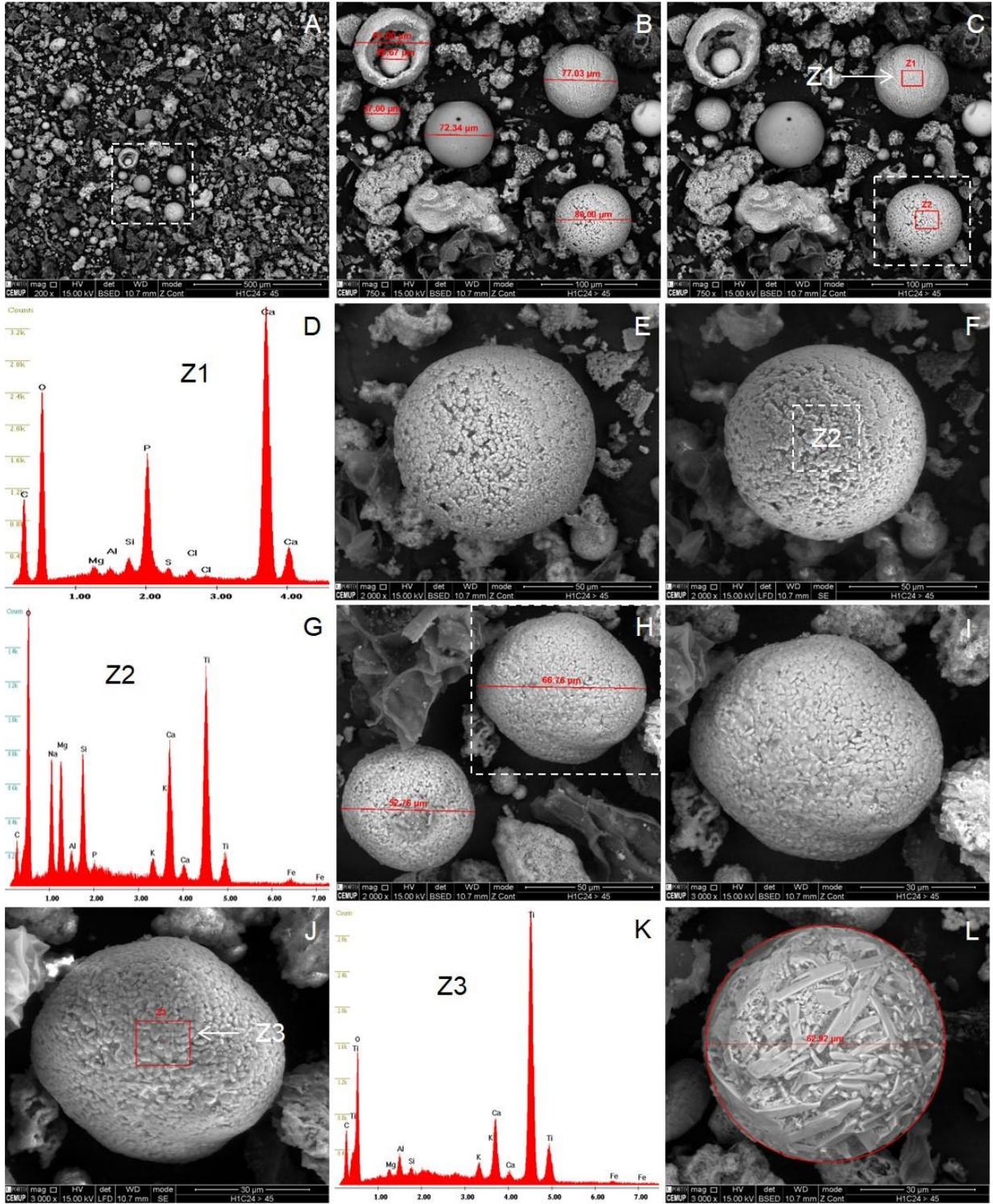


## ESTAMPA 13

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração  $\geq 45 \mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

- A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ ) (modo BSE);
- B) Ampliação ( $\times 750$ ) do quadrado tracejado em “A” e medição do diâmetro de esferas (modo BSE);
- C) Ampliação ( $\times 750$ ) do quadrado tracejado em “A” e identificação de espectros EDS Z1 e Z2 (modo BSE);
- D) Espectro EDS Z1 de relíquia de carbonato de cálcio com P;
- E) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em “C” (modo BSE);
- F) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em “C” e identificação de espectro EDS Z2 (modo SE);
- G) Espectro EDS Z2 de esfera de titânio com Ca, Si, Mg e Na;
- H) Ampliação ( $\times 2000$ ) de esferas de titânio com medição dos diâmetros (modo BSE);
- I) Ampliação ( $\times 5000$ ) do quadrado tracejado em “H” (modo BSE);
- J) Ampliação ( $\times 5000$ ) do quadrado tracejado em “H” e identificação de espectro EDS Z3 (modo SE);
- K) Espectro EDS Z3 de esfera de titânio com Ca;
- L) Ampliação ( $\times 3000$ ) de esfera de titânio com medição do diâmetro (modo BSE);

ESTAMPA 13



## ESTAMPA 13 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração  $\geq 45 \mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

M) Ampliação ( $\times 3000$ ) de esfera de titânio (modo SE);

N) Ampliação ( $\times 10\,000$ ) do quadrado tracejado em “M” e identificação de espectros EDS Z4 e Z5 (modo BSE);

O) Espectro EDS Z4 de cristalículos de  $\text{TiO}_2$ ;

P) Espectro EDS Z5 da composição da matriz;

Q) Ampliação ( $\times 15\,000$ ) de esfera de titânio com cálcio (modo SE);

R) Ampliação ( $\times 15\,000$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z6 (modo BSE);

S) Espectro EDS Z6 de esfera de titânio com Ca;

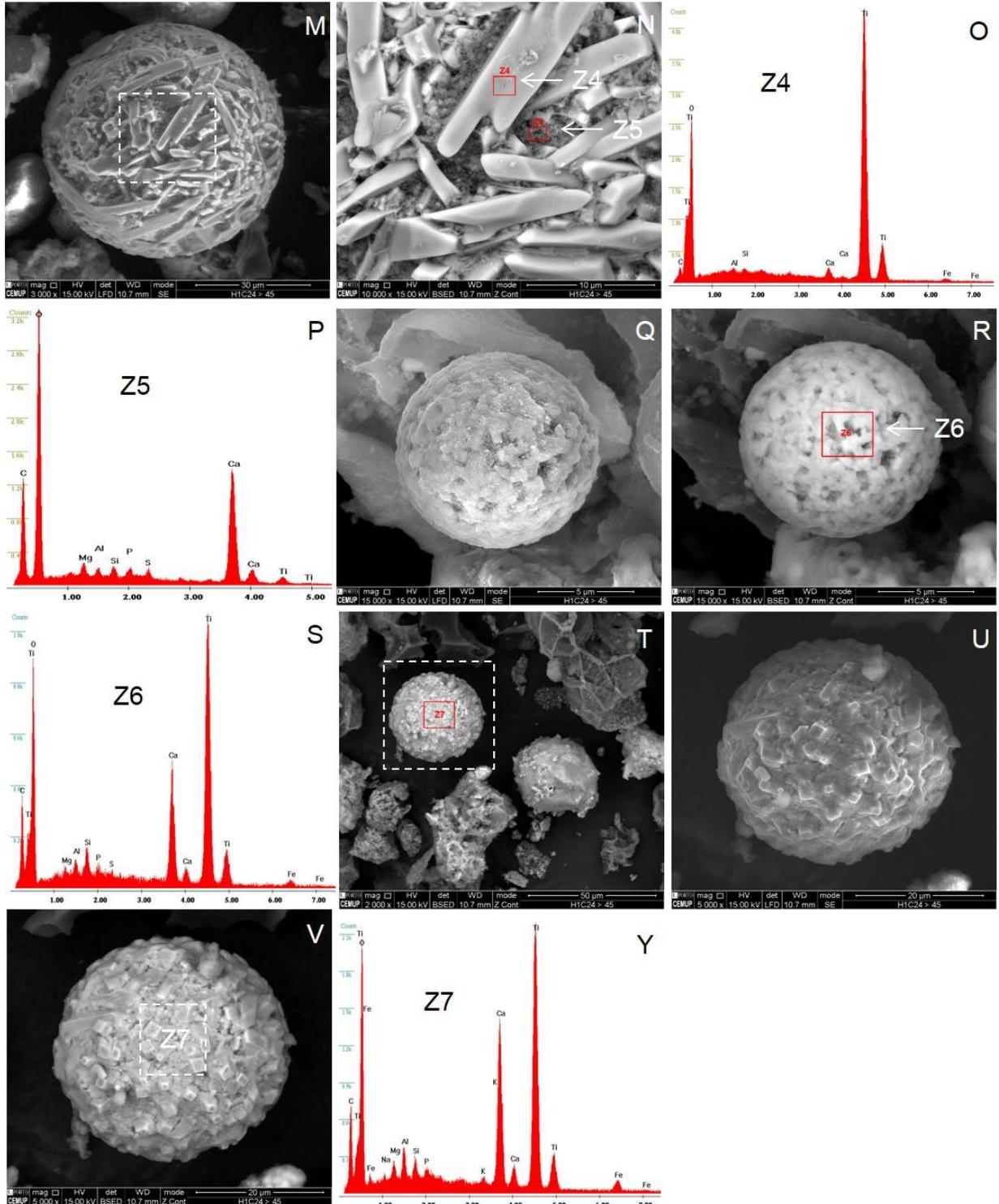
T) Vista geral da amostra ( $\times 2000$ ) e identificação de espectro EDS Z7 (modo BSE);

U) Ampliação ( $\times 5000$ ) do quadrado tracejado em “T” (modo SE);

V) Ampliação ( $\times 5000$ ) do quadrado tracejado em “T” e identificação de espectro EDS Z7 (modo BSE);

Y) Espectro EDS Z7 de esfera de titânio com Ca;

ESTAMPA 13 (continuação)



## ESTAMPA 14

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração  $\geq 75 \mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );

B) Ampliação ( $\times 10\,000$ ) de esfera de titânio e medição do diâmetro;

C) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera de titânio e identificação de espectro EDS Z1;

D) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio com Ca;

E) Ampliação ( $\times 8195$ ) de esfera de titânio e medição do diâmetro;

F) Ampliação ( $\times 8195$ ) de esfera de titânio e identificação de espectro EDS Z2;

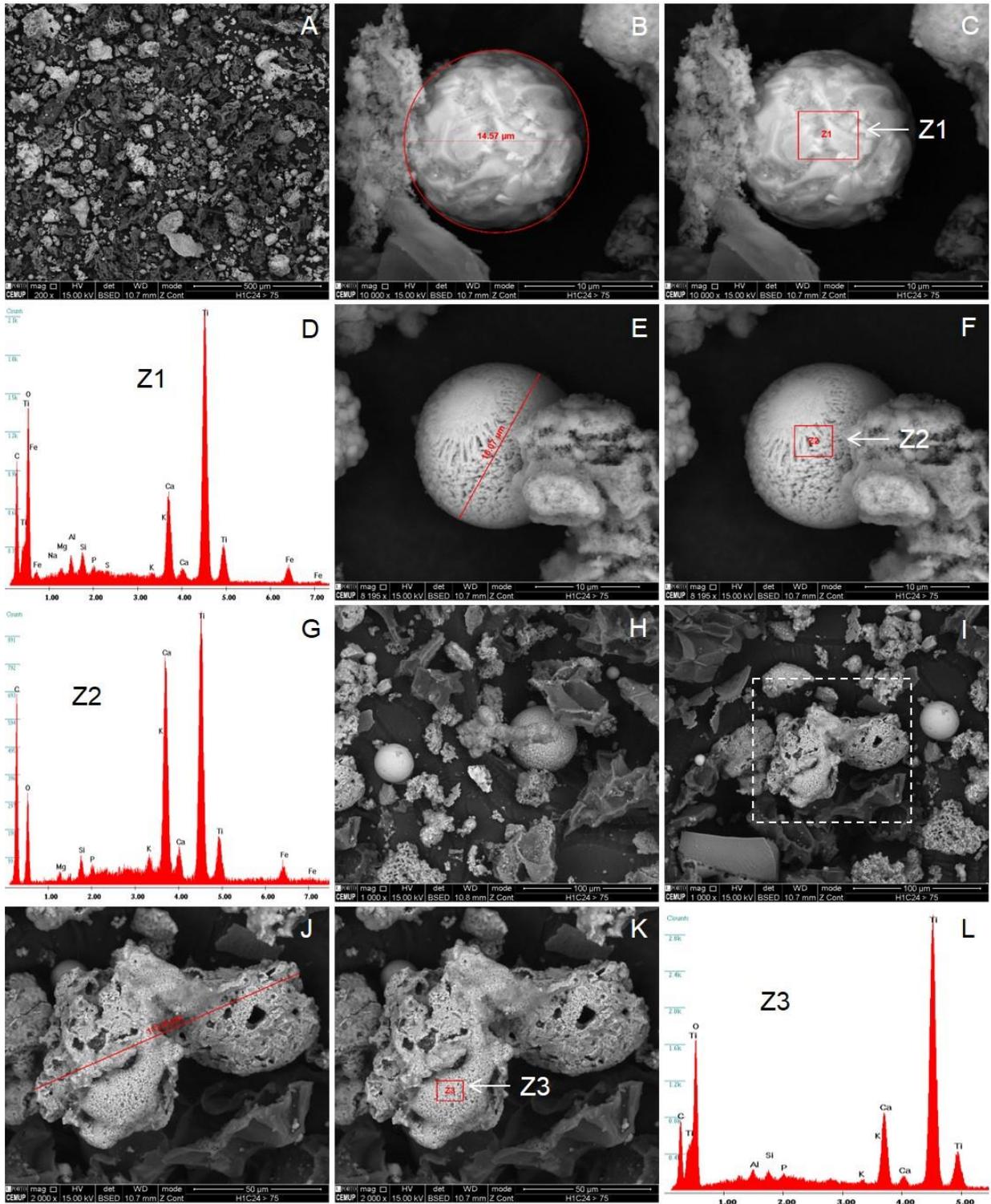
G) Espectro EDS Z2 de esfera de titânio com Ca;

H e I) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );

J e K) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em "I". Medição ("J") e área EDS ("K"): partícula irregular que parece uma esfera que rebentou;

L) Espectro EDS Z3 partícula de titânio com Ca;

ESTAMPA 14



## ESTAMPA 14 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração  $\geq 75 \mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

M) Vista geral da amostra ( $\times 2000$ ) e identificação de espectro EDS Z4;

N) Espectro EDS Z4 de partícula de carbono;

O) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera de titânio e medição do diâmetro;

P) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera de titânio e identificação de espectro EDS Z5;

Q) Espectro EDS Z5 de esfera de titânio com Ca;

R) Vista geral da amostra ( $\times 200$ ) e identificação de espectros EDS Z6 e Z7;

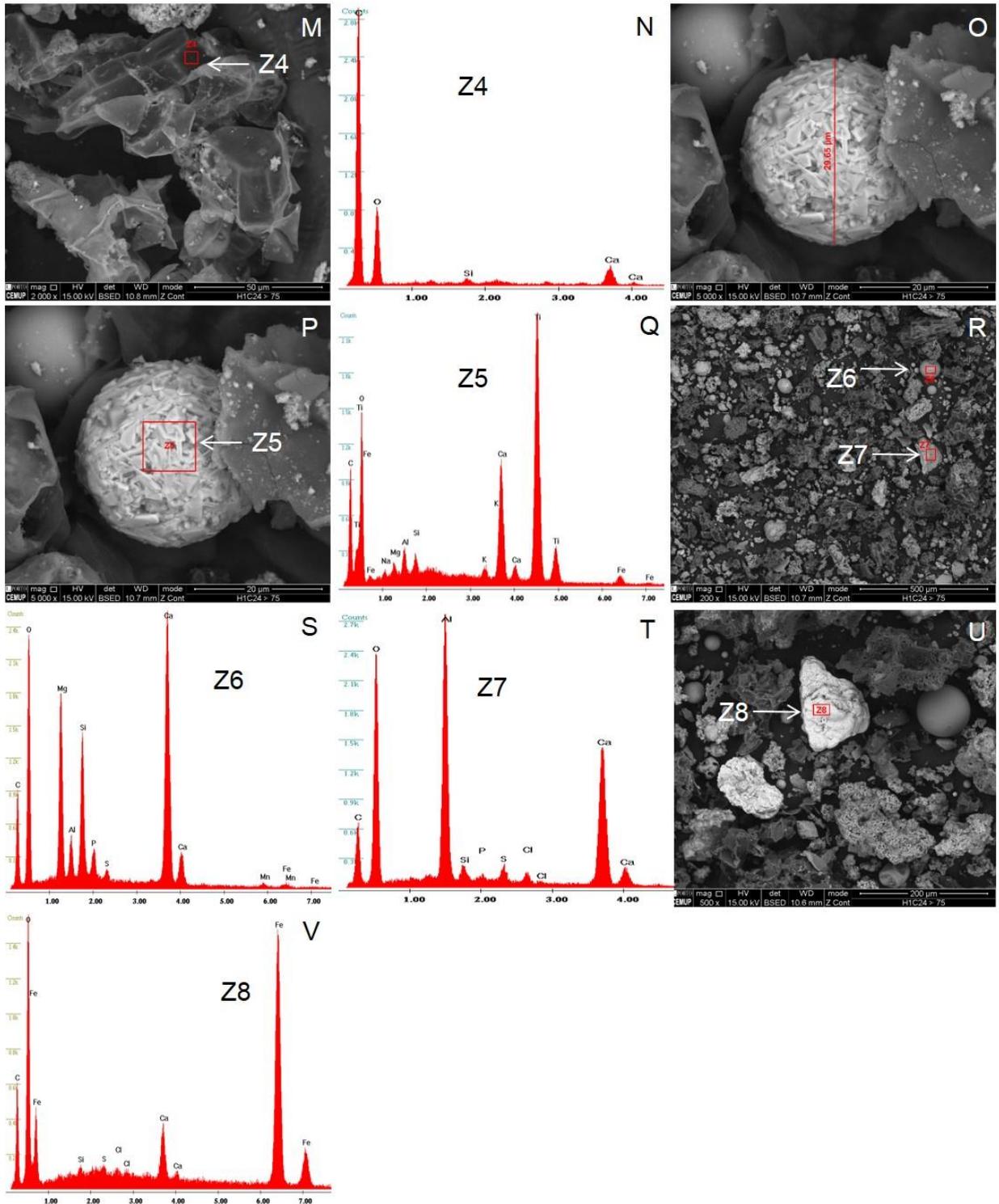
S) Espectro EDS Z6 de esfera de cálcio com Mg, Si, Al, P e S;

T) Espectro EDS Z7 de partícula de alumínio e cálcio;

U) Vista geral da amostra ( $\times 500$ ) e identificação de espectro EDS Z8;

V) Espectro EDS Z8 de óxido de ferro com Ca;

ESTAMPA 14 (continuação)

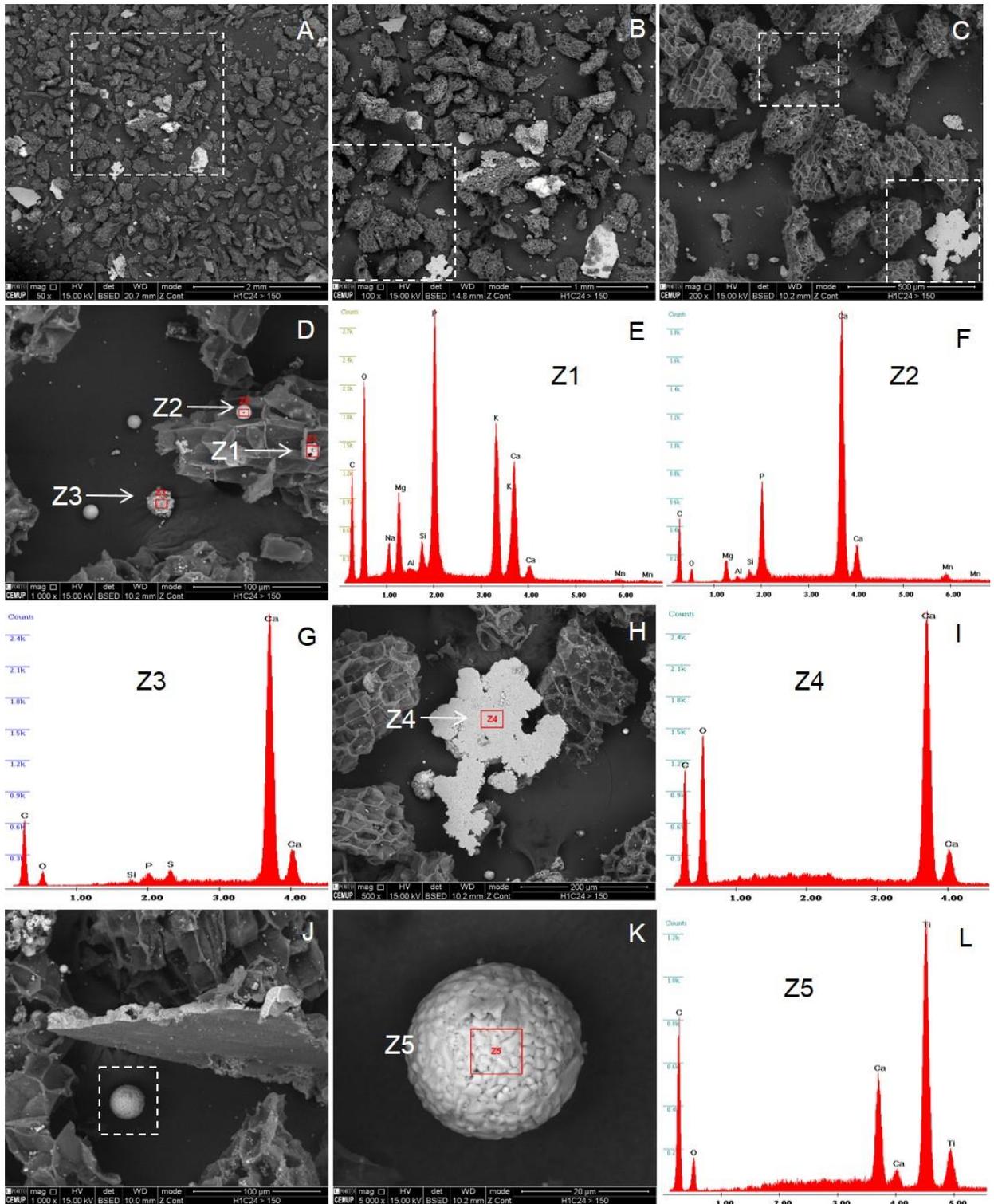


## ESTAMPA 15

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

- A) Vista geral da amostra ( $\times 50$ );
- B) Ampliação ( $\times 100$ ) do quadrado tracejado em “A”;
- C) Ampliação ( $\times 200$ ) do quadrado tracejado em “B”;
- D) Ampliação ( $\times 1000$ ) do quadrado tracejado superior em “C”
- E) Espectro EDS Z1 de esfera de fósforo, potássio e cálcio com Mg, Si e Na;
- F) Espectro EDS Z2 de esfera de cálcio com P;
- G) Espectro EDS Z3 de relíquia de carbonato de cálcio;
- H) Ampliação ( $\times 500$ ) do quadrado tracejado inferior em “C”;
- I) Espectro EDS Z4 de relíquia de carbonato de cálcio;
- J) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );
- K) Ampliação ( $\times 5000$ ) do quadrado tracejado em “J” e identificação de espectro EDS Z5;
- L) Espectro EDS Z5 de esfera de titânio com Ca;

ESTAMPA 15



ESTAMPA 15 (continuação)

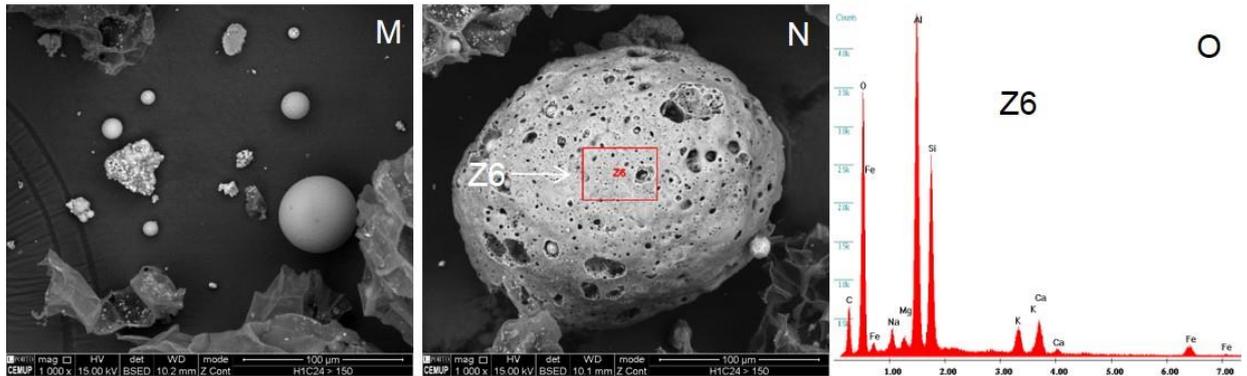
Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

M) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );

N) Ampliação de esfera ( $\times 1000$ ) e identificação de espectro EDS Z6;

O) Espectro EDS Z6 de alumino silicato com K, Na e Ca;

ESTAMPA 15 (continuação)

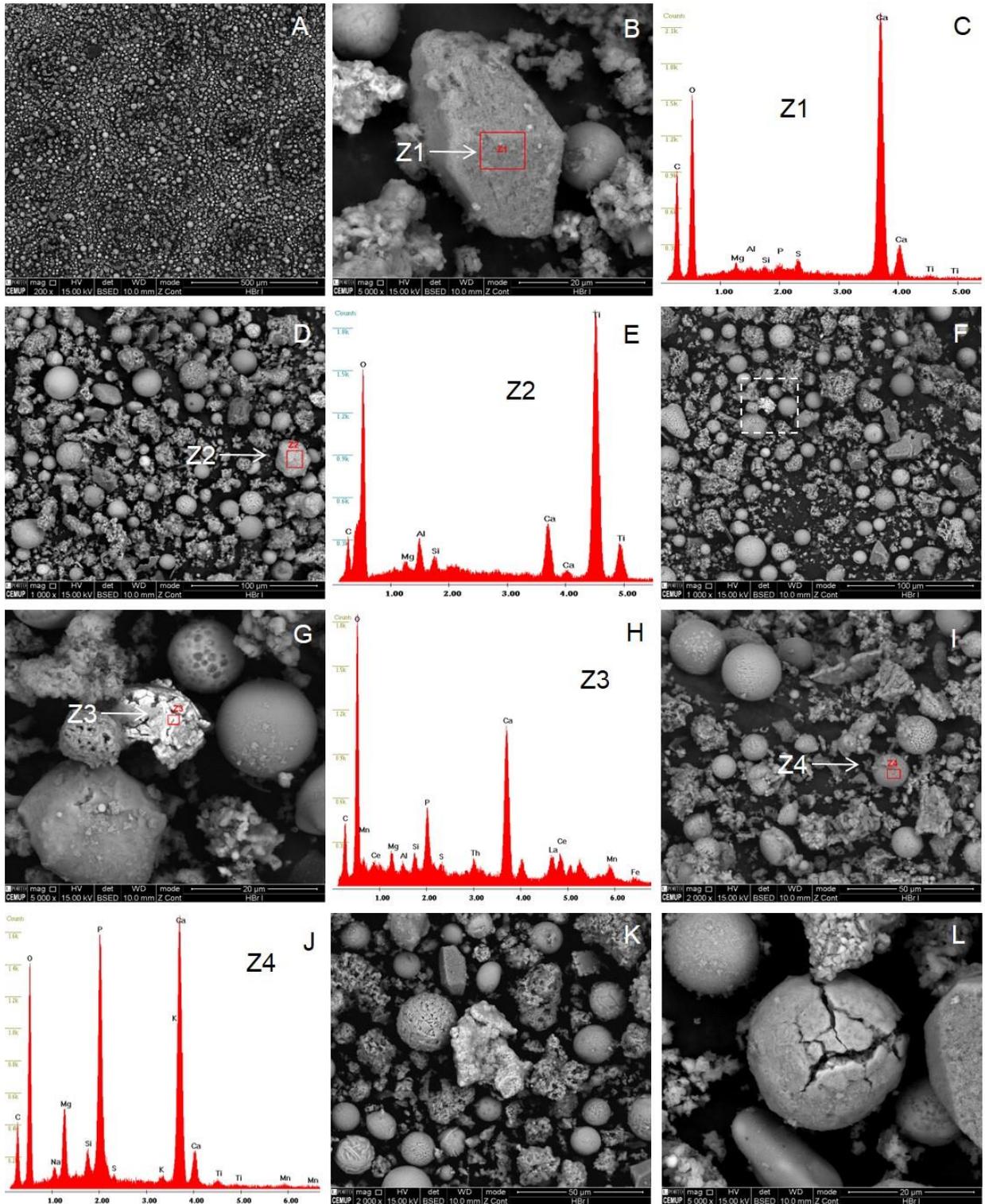


## ESTAMPA 16

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$ , fração pesada (**peneiração húmida, ultrassons 60s, Calgon 24h e tratamento com  $\text{CHBr}_3$** ):

- A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );
- B) Ampliação ( $\times 1000$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z1;
- C) Espectro EDS Z1 de relíquia de carbonato de cálcio;
- D) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) e identificação de espectro EDS Z2;
- E) Espectro EDS Z2 de esfera de titânio com Ca;
- F) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );
- G) Ampliação ( $\times 5000$ ) do quadrado tracejado em “F” e identificação de espectro EDS Z3;
- H) Espectro EDS Z3 de relíquia de carbonato de cálcio com P;
- I) Vista geral da amostra ( $\times 2000$ ) e identificação de espectro EDS Z4;
- J) Espectro EDS Z4 de relíquia de carbonato de cálcio com P e Mg;
- K) Vista geral da amostra ( $\times 2000$ );
- L) Partícula ( $\times 5000$ ) rachada;

ESTAMPA 16



## ESTAMPA 16 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25 µm, fração pesada (**peneiração húmida, ultrassons 60s, Calgon 24h e tratamento com CHBr<sub>3</sub>**):

M) Partícula (×20 000) em forma de oito;

N) Vista geral da amostra (×2000) e identificação de espectros EDS Z5, Z6 e Z7;

O) Espectro EDS Z5 de óxido de alumínio;

P) Espectro EDS Z6 de ferrosfera com Ca;

Q) Espectro EDS Z7 de relíquia de carbonato de cálcio com P e Mg;

## ESTAMPA 17

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25 µm, fração leve (**peneiração húmida, ultrassons 60s, Calgon 24h e tratamento com CHBr<sub>3</sub>**):

A–B) Vista geral da amostra (×200);

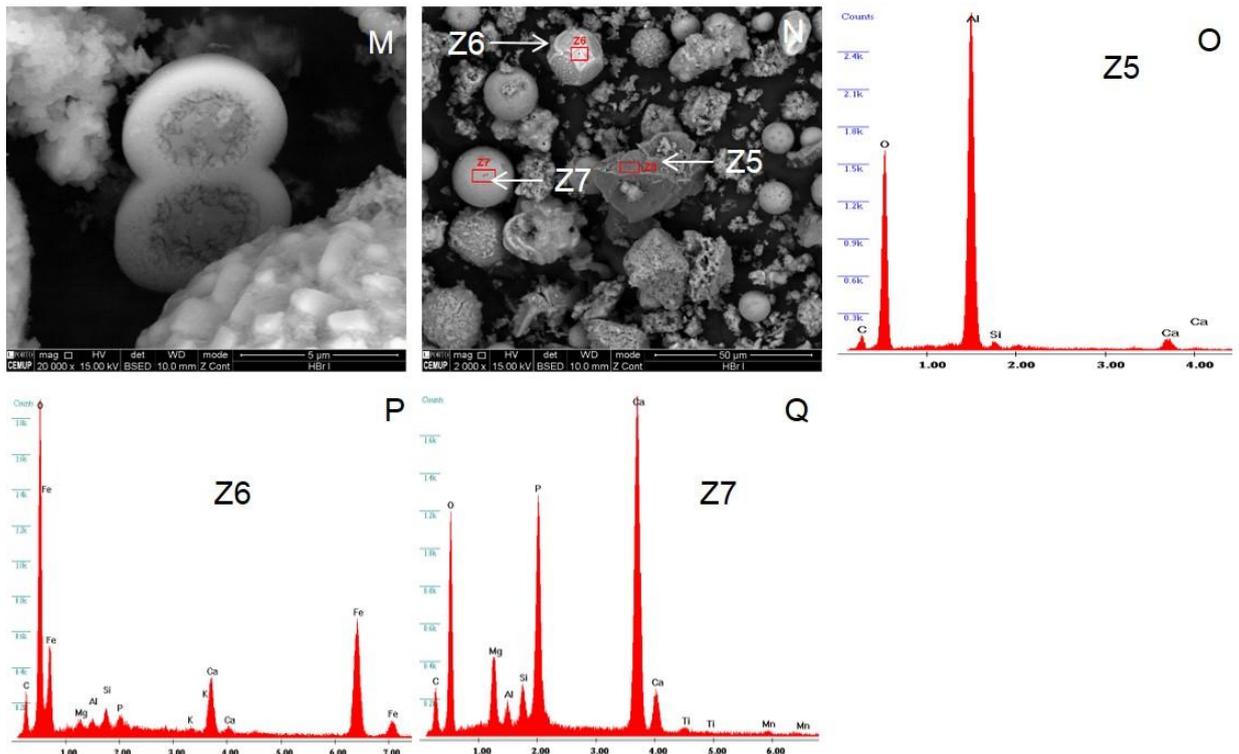
C) Vista geral da amostra (×1000) e identificação de espectros EDS Z1, Z2 e Z3;

D) Espectro EDS Z1 ferrosfera com Ca;

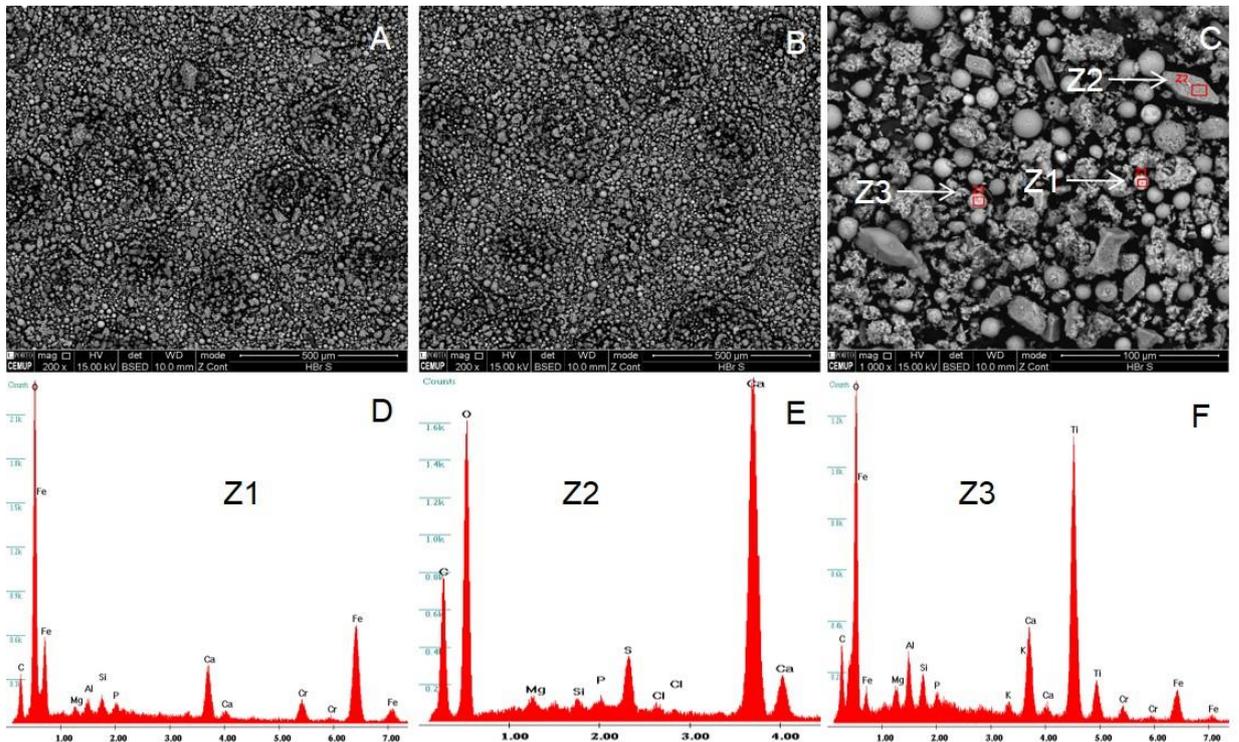
E) Espectro EDS Z2 de relíquia de carbonato de cálcio com S, P, Mg, Si e Cl;

F) Espectro EDS Z3 de esfera de titânio com Ca;

ESTAMPA 16 (continuação)



ESTAMPA 17

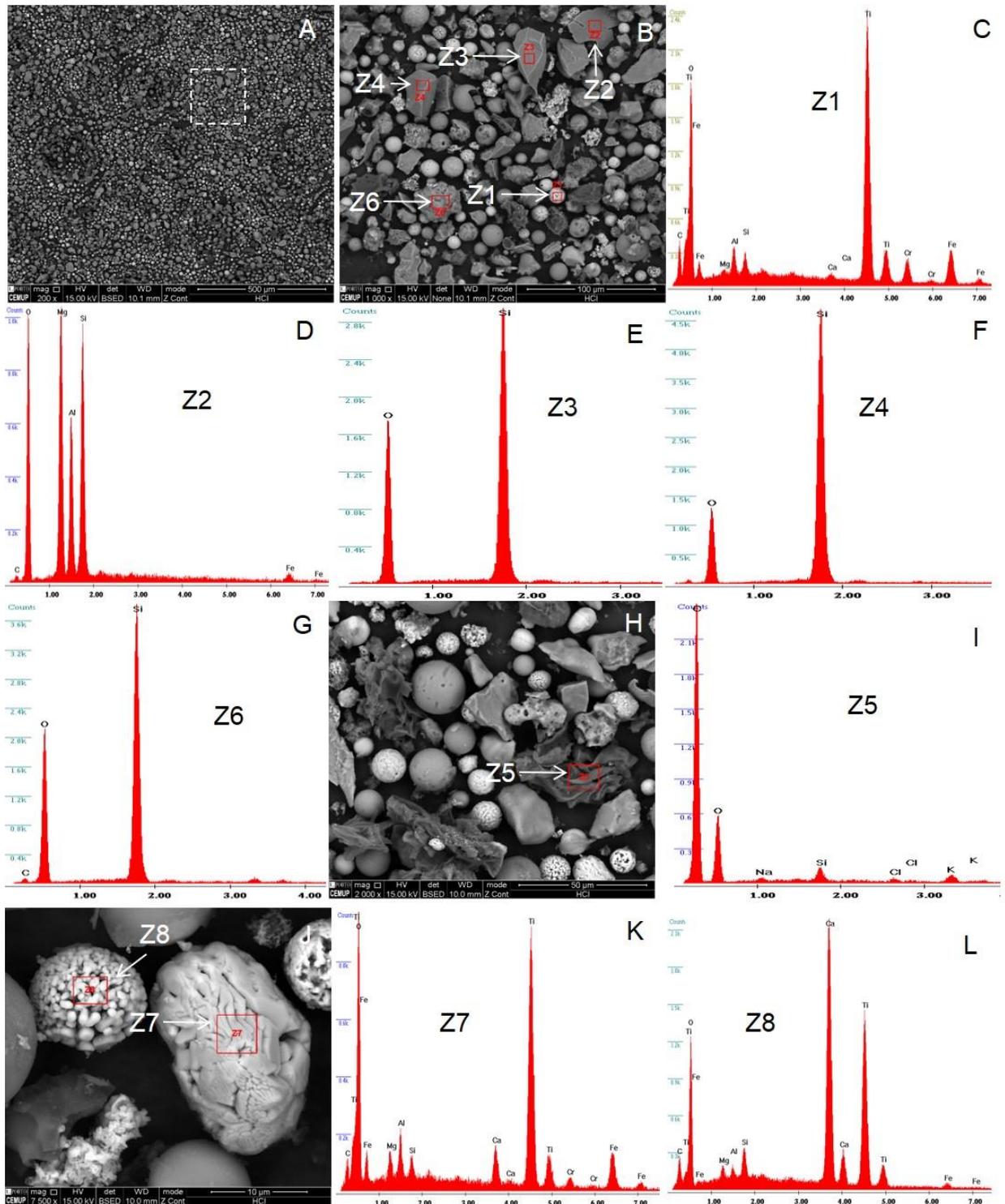


## ESTAMPA 18

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s, Calgon 24h e tratamento com HCl**):

- A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );
- B) Ampliação ( $\times 1000$ ) do quadrado tracejado em “A” e identificação de espectros EDS Z1, Z2, Z3, Z4 e Z6;
- C) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio;
- D) Espectro EDS Z2 de alumino silicato de magnésio;
- E) Espectro EDS Z3 de morfotipo de silício;
- F) Espectro EDS Z4 de morfotipo de silício;
- G) Espectro EDS Z6 de morfotipo de silício;
- H) Vista geral da amostra ( $\times 2000$ ) e identificação de espectro EDS Z5;
- I) Espectro EDS Z5 de partícula de carbono;
- J) Ampliação ( $\times 7500$ ) de partículas e identificação de espectros EDS Z7 e Z8;
- K) Espectro EDS Z7 de partícula de titânio com Ca, Al, Si, Fe e Mg;
- L) Espectro EDS Z8 de esfera de cálcio e titânio;

ESTAMPA 18



## ESTAMPA 18 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração < 25 µm (peneiração húmida, ultrassons 60s, Calgon 24h e tratamento com HCl):

M) Ampliação (×5000) de partículas;

N) Ampliação (×15 000) do quadrado tracejado mais à esquerda em “N” e identificação de elementos;

O) Ampliação (×15 000) do quadrado tracejado mais à direita em “N” e identificação de espectros EDS Z9 e Z10;

P) Espectro EDS Z9 de morfotipo de silício;

Q) Espectro EDS Z10 de alumino silicato de magnésio;

R) Ampliação (×5000) de partícula e identificação de espectros EDS Z11, Z12 e Z13;

S) Espectro EDS Z11 de partícula de Cálcio com Ti e Si;

T) Espectro EDS Z12 de partícula de titânio com Si e K;

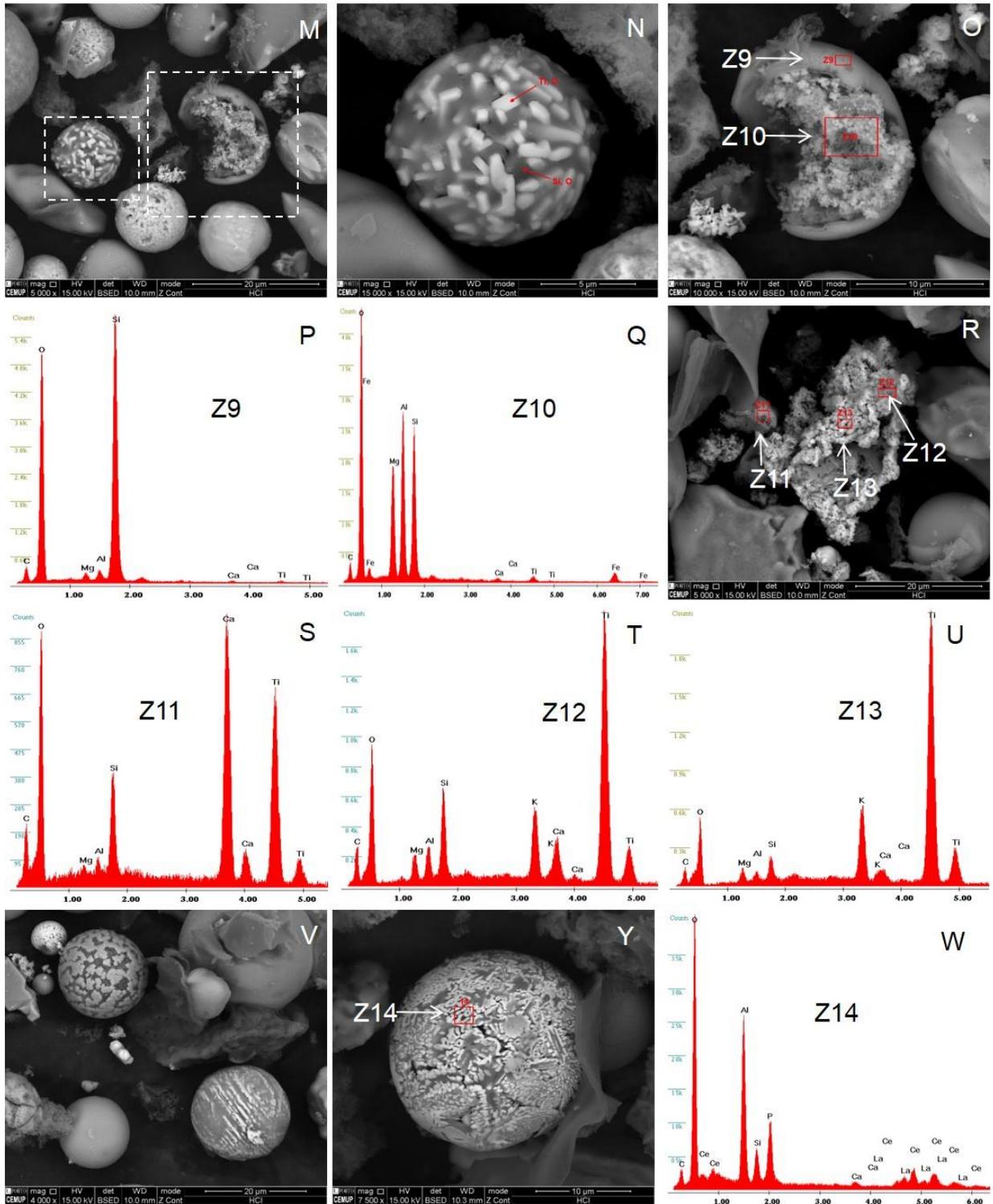
U) Espectro EDS Z13 de partícula de titânio com Si, K e Ca;

V) Ampliação (×4000) de partículas;

Y) Ampliação (×7500) de partícula e identificação de espectro EDS Z14;

W) Espectro EDS Z14 de alumino silicato de fósforo;

ESTAMPA 18 (continuação)



## ESTAMPA 18 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s, Calgon 24h e tratamento com HCl**):

Z) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) (modo BSE);

AA) Ampliação ( $\times 7500$ ) do quadrado tracejado em “Z” (modo SE);

AB) Ampliação ( $\times 7500$ ) do quadrado tracejado em “Z” (modo BSE);

AC) Espectro EDS Z15 de esfera de titânio com Si;

AD) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) de esfera e identificação de espectros EDS Z16 e Z17 (modo BSE);

AE) Espectro EDS Z16 alumino silicato de magnésio;

AF) Espectro EDS Z17 de morfotipo de silício;

AG) Ampliação ( $\times 7500$ ) de esfera e identificação de espectros EDS Z18 e Z19 (modo BSE);

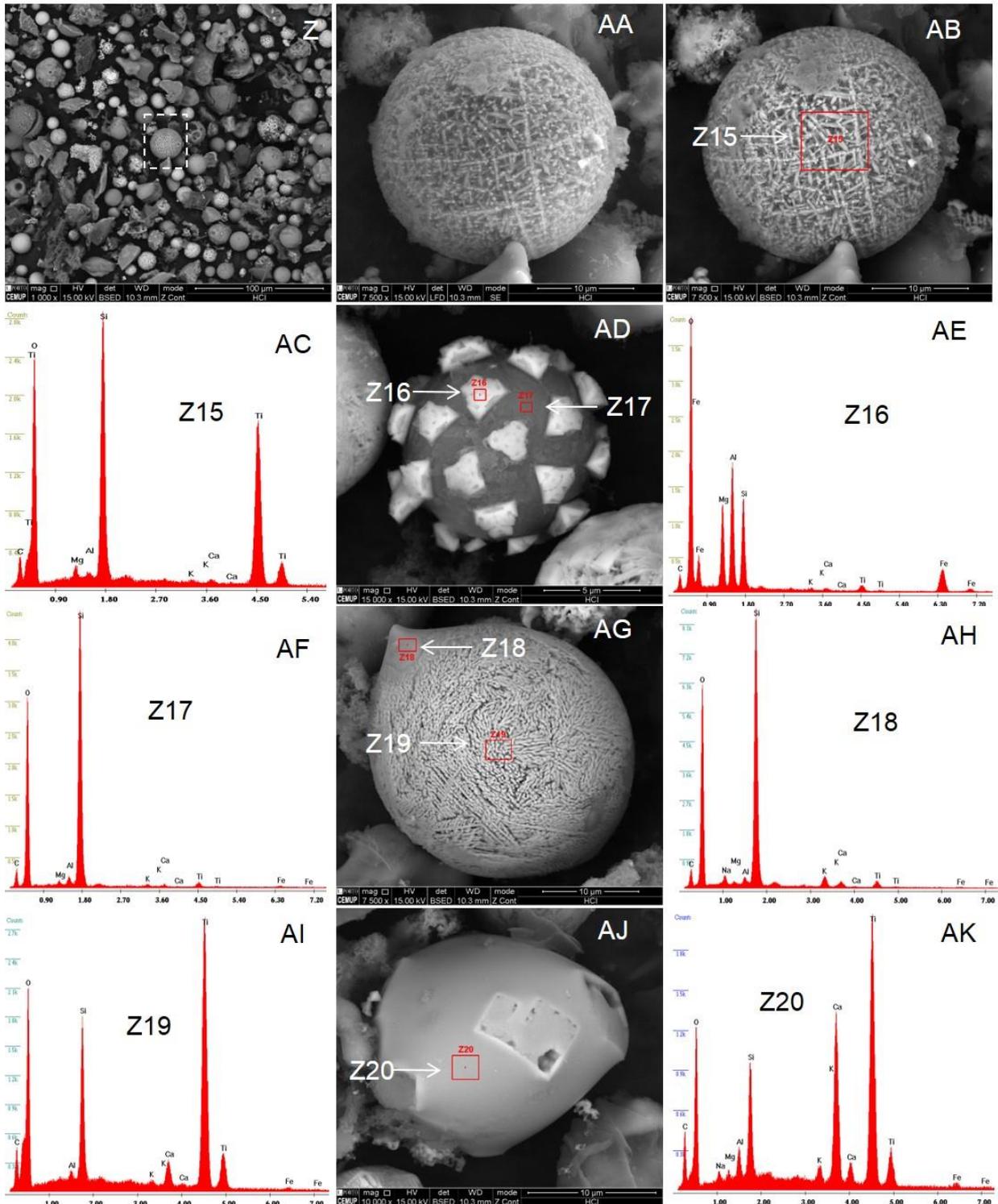
AH) Espectro EDS Z18 de morfotipo de silício;

AI) Espectro EDS Z19 de esfera de titânio com Si;

AJ) Ampliação ( $\times 7500$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z20 (modo BSE);

AK) Espectro EDS Z20 de esfera de titânio com Ca e Si;

ESTAMPA 18 (continuação)



## ESTAMPA 18 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração < 25  $\mu\text{m}$  (**peneiração húmida, ultrassons 60s, Calgon 24h e tratamento com HCl**):

AL) Ampliação ( $\times 10\,000$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z21 (modo BSE);

AM) Espectro EDS Z21 de esfera de titânio com Si e Mg;

AN) Ampliação ( $\times 7500$ ) de esfera (modo SE);

AO) Ampliação ( $\times 7500$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z22 (modo BSE);

AP) Espectro EDS Z22 de esfera de titânio com Si;

AQ) Vista geral da amostra ( $\times 2000$ ) e identificação de espectros EDS Z23, Z24 e Z25 (modo BSE);

AR) Ampliação ( $\times 10\,000$ ) do quadrado tracejado mais à esquerda em “AQ” (modo BSE);

AS) Ampliação ( $\times 10\,000$ ) do quadrado tracejado mais à esquerda em “AQ” e identificação de espectro EDS Z23 (modo SE);

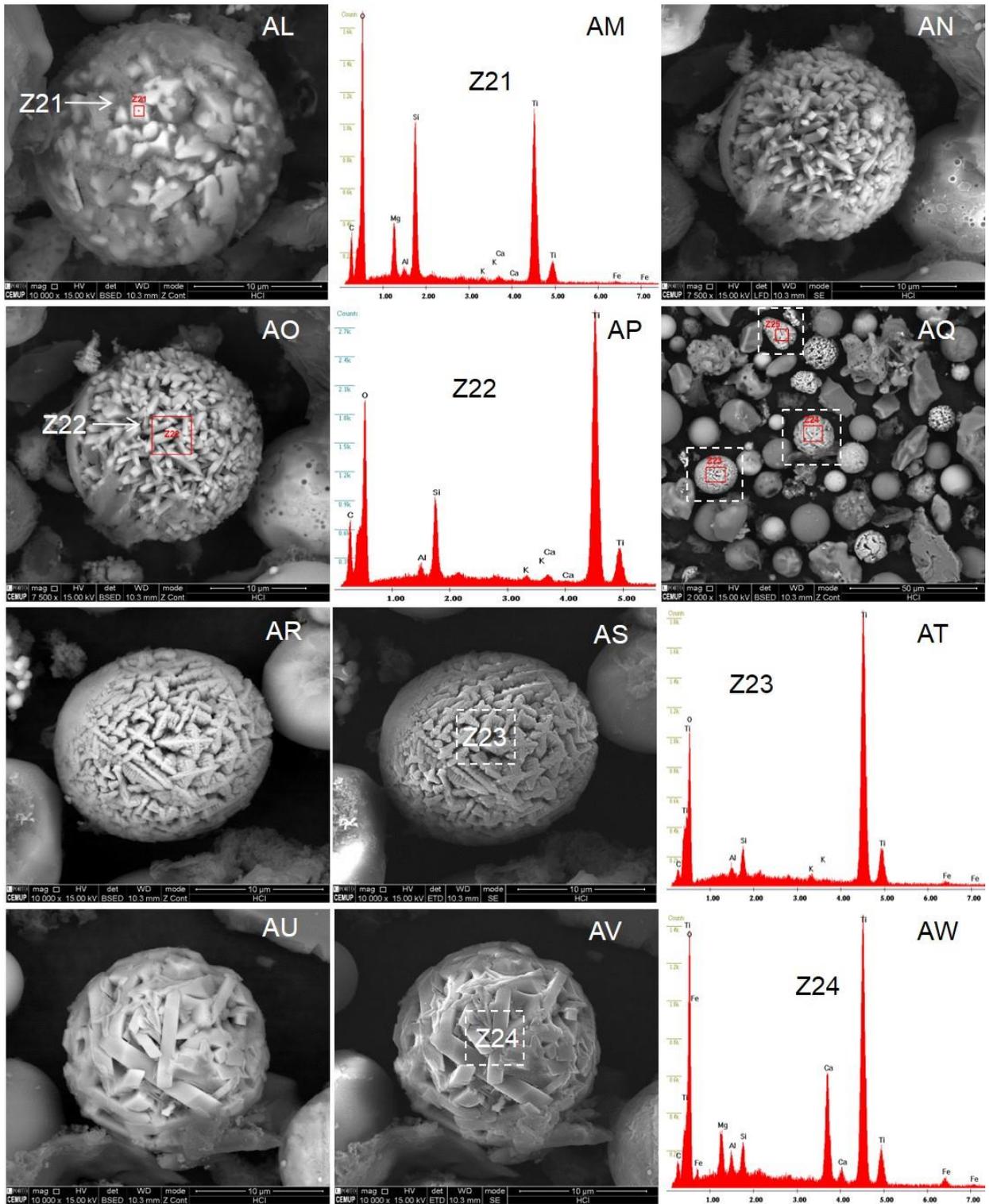
AT) Espectro EDS Z23 de esfera de titânio;

AU) Ampliação ( $\times 10\,000$ ) do quadrado tracejado central em “AQ” (modo BSE);

AV) Ampliação ( $\times 10\,000$ ) do quadrado tracejado central em “AQ” e identificação de espectro EDS Z24 (modo SE);

AW) Espectro EDS Z24 de esfera de titânio com Ca;

ESTAMPA 18 (continuação)



ESTAMPA 18 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração < 25 µm (**peneiração húmida, ultrassons 60s, Calgon 24h e tratamento com HCl**):

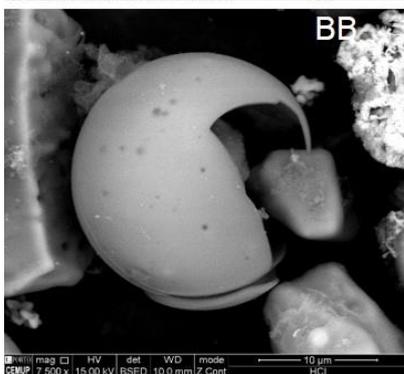
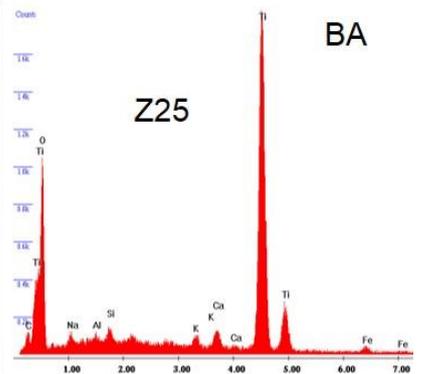
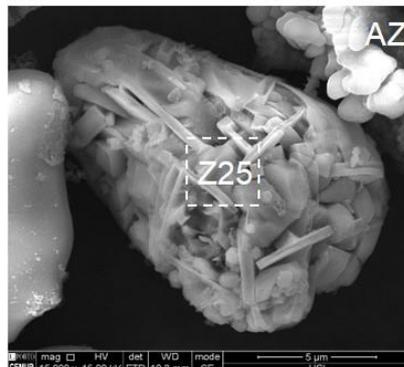
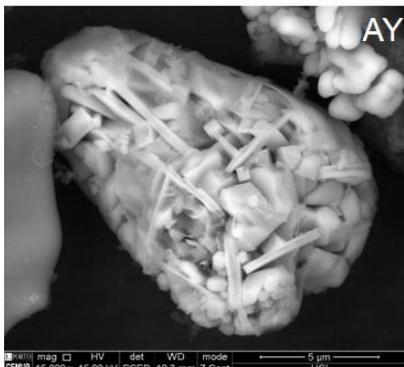
AY) Ampliação (×10 000) do quadrado tracejado superior em “AQ” (modo BSE);

AZ) Ampliação (×10 000) do quadrado tracejado superior em “AQ” e identificação de espectro EDS Z25 (modo SE);

BA) Espectro EDS Z25 de esfera de titânio;

BB) Ampliação (×7500) de partícula (modo BSE);

ESTAMPA 18 (continuação)

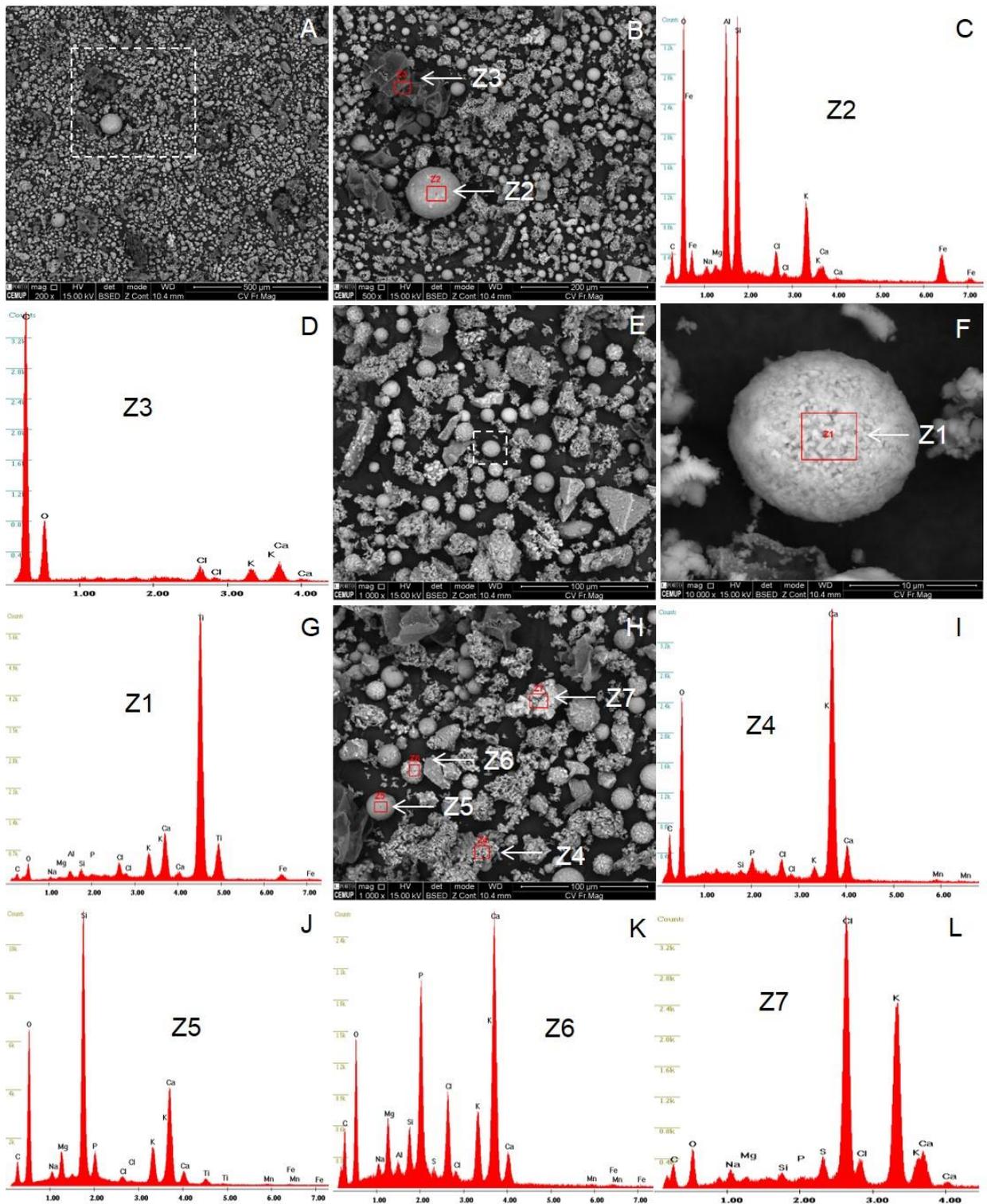


## ESTAMPA 19

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração magnética da bulk:

- A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );
- B) Ampliação ( $\times 500$ ) do quadrado tracejado em “A” e identificação de espectros EDS Z2 e Z3;
- C) Espectro EDS Z2 de alumino silicato de potássio;
- D) Espectro EDS Z3 de partícula de carbono;
- E) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );
- F) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) do quadrado tracejado em “F” e identificação de espectro EDS Z1;
- G) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio com Ca;
- H) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) e identificação de espectros EDS Z4, Z5, Z6 e Z7;
- I) Espectro EDS Z4 de relíquia de carbonato de cálcio;
- J) Espectro EDS Z5 de esfera de cálcio silicatada com Mg e K;
- K) Espectro EDS Z6 de partícula de cloro com K e Ca;
- L) Espectro EDS Z7 de esfera de cálcio com P, Cl, K, Mg e Si;

ESTAMPA 19

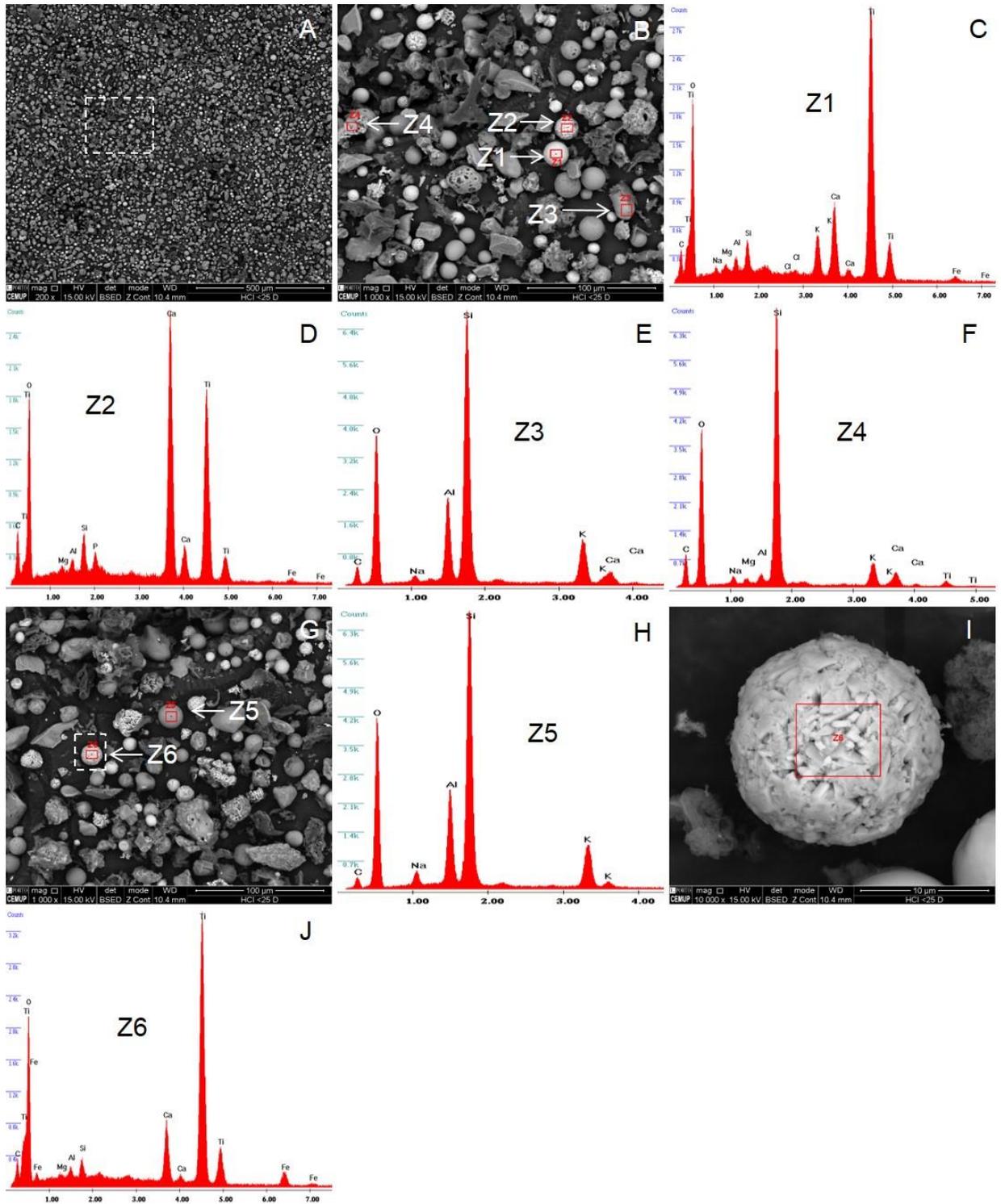


## ESTAMPA 20

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração < 25 µm diamagnética **(peneiração húmida, ultrassons 60s, Calgon 24h, tratamento com HCl e ensaio Frantz)**:

- A) Vista geral da amostra (×200);
- B) Ampliação (×1000) do quadrado tracejado em “A” e identificação de espectros Z1, Z2, Z3 e Z4;
- C) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio com Ca e K;
- D) Espectro EDS Z2 de esfera de cálcio e titânio;
- E) Espectro EDS Z3 de alumino silicato de potássio;
- F) Espectro EDS Z4 de morfotipo de silício;
- G) Vista geral da amostra (×1000) e identificação de espectros EDS Z5 e Z6;
- H) Espectro EDS Z5 de alumino silicato de potássio;
- I) Ampliação (× 10 000) do quadrado tracejado em “G” e identificação de espectro EDS Z6;
- J) Espectro EDS Z6 de esfera de titânio com Ca;

ESTAMPA 20



## ESTAMPA 21

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS da fração < 25 µm paramagnética **(peneiração húmida, ultrassons 60s, Calgon 24h, tratamento com HCl e ensaio Frantz)**:

A) Vista geral da amostra (×47);

B) Ampliação (×200) do quadrado tracejado em “A”;

C) Ampliação (×1000) do quadrado tracejado em “B” e identificação de espectros EDS Z1, Z2 e Z3;

D) Espectro EDS Z1 de morfotipo de silício;

E) Espectro EDS Z2 de morfotipo de silício;

F) Espectro EDS Z3 de esfera de titânio com Ca;

G) Ampliação (×1000) de aglomerado de partículas;

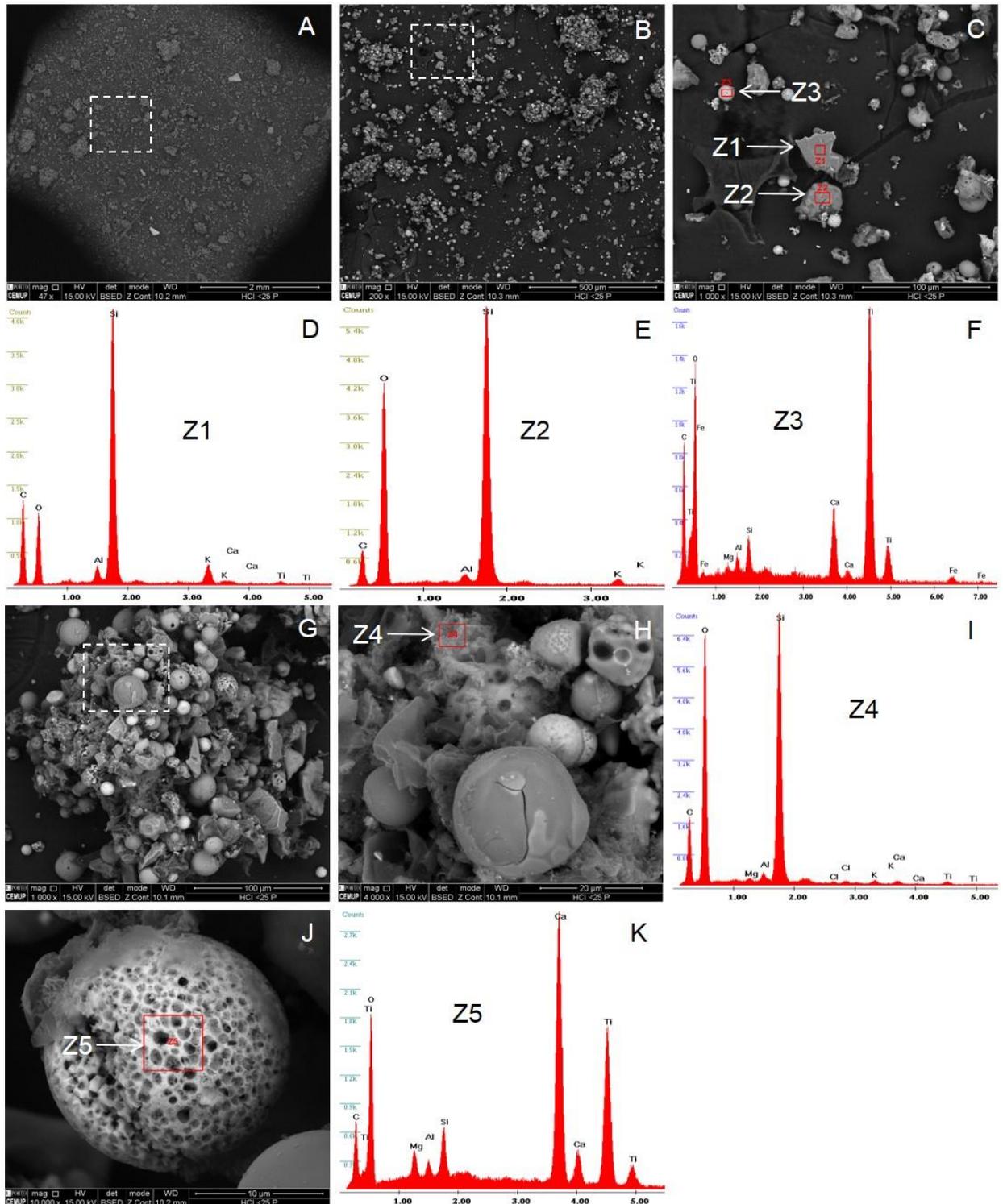
H) Ampliação (×5000) do quadrado tracejado em “G” e identificação de espectro EDS Z4;

I) Espectro EDS Z4 de morfotipo de silício;

J) Ampliação (×5000) de esfera e identificação de espectro EDS Z5;

K) Espectro EDS Z5 de esfera de cálcio e titânio com Si, Mg e Al;

ESTAMPA 21



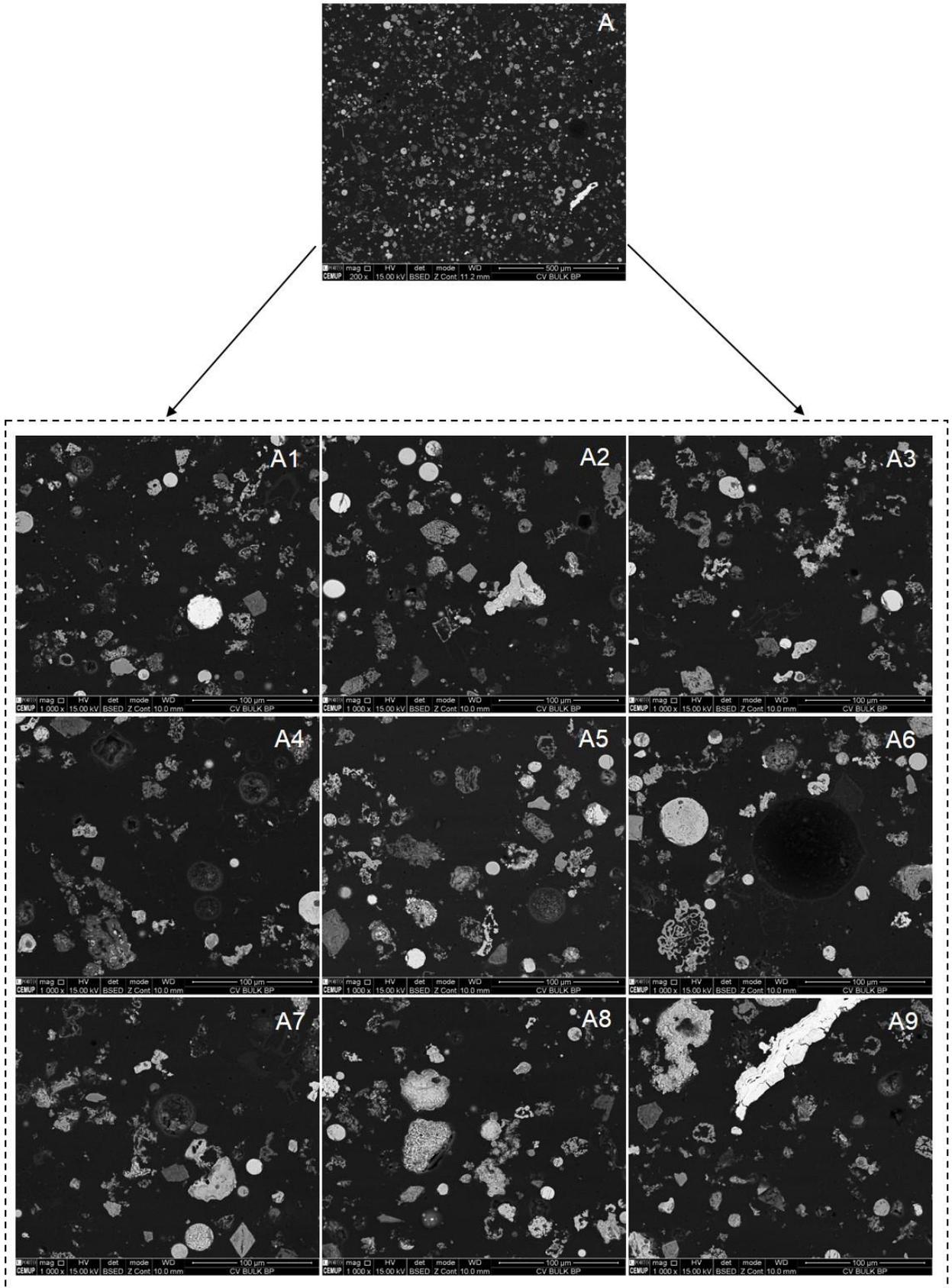
## ESTAMPA 22

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da Bulk montada em blocos polidos:

A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );

A1–A9) Mosaico ( $\times 1000$ ) construído a partir da imagem “A”;

ESTAMPA 22



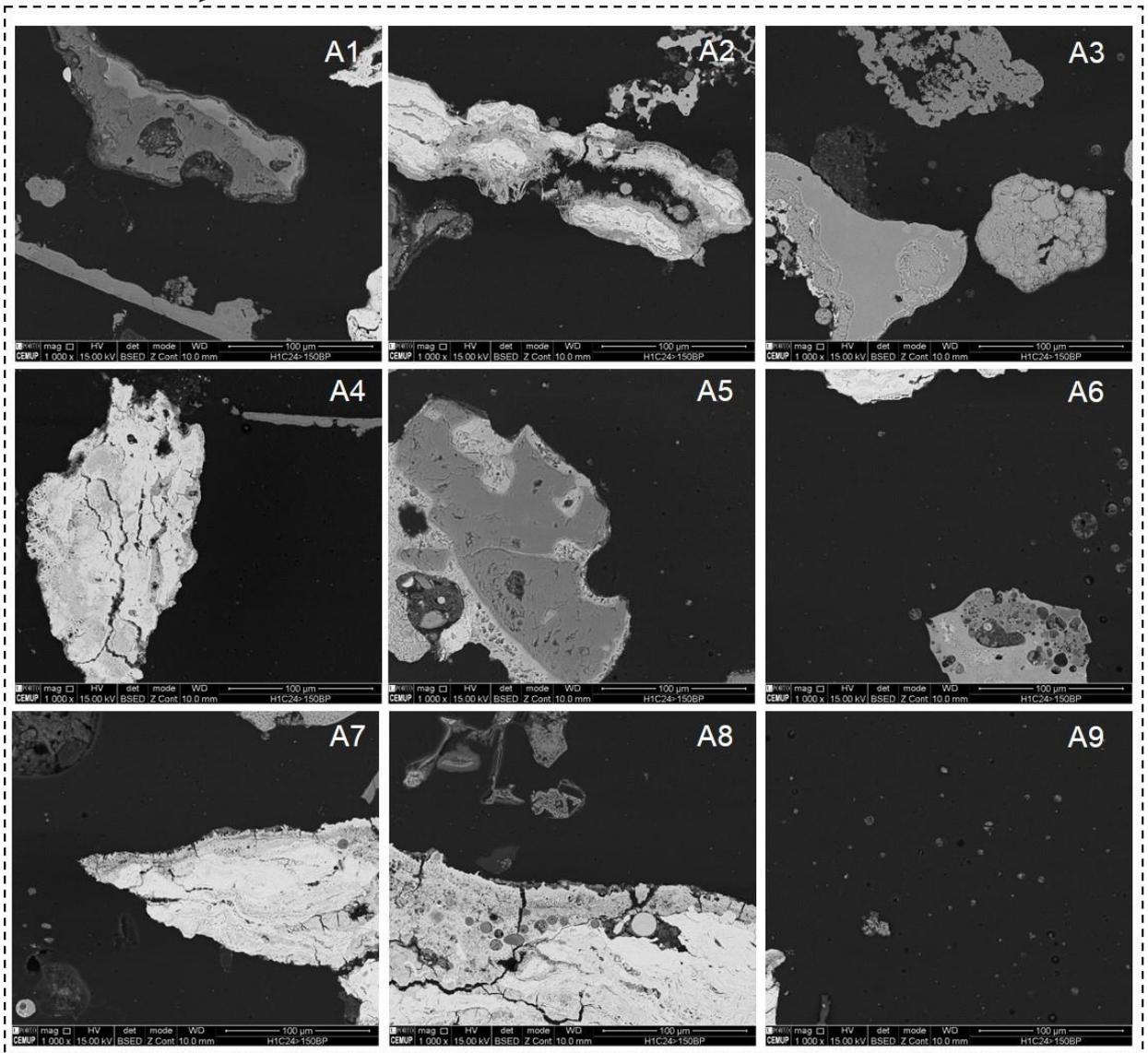
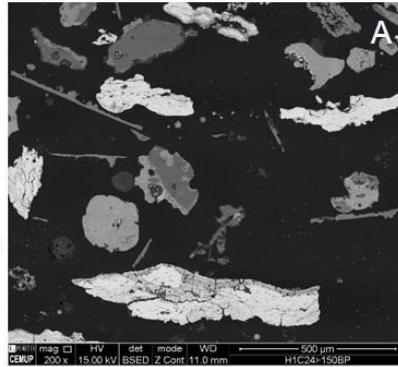
### ESTAMPA 23

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS da fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );

A1–A9) Mosaico ( $\times 1000$ ) construído a partir da imagem “A”;

ESTAMPA 23



## ESTAMPA 23 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 150 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

B) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ );

C) Ampliação ( $\times 1000$ ) do quadrado tracejado em “A” e identificação de espectro EDS Z2;

D) Espectro EDS Z2 de partícula de óxido de ferro;

E) Ampliação ( $\times 1000$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z1;

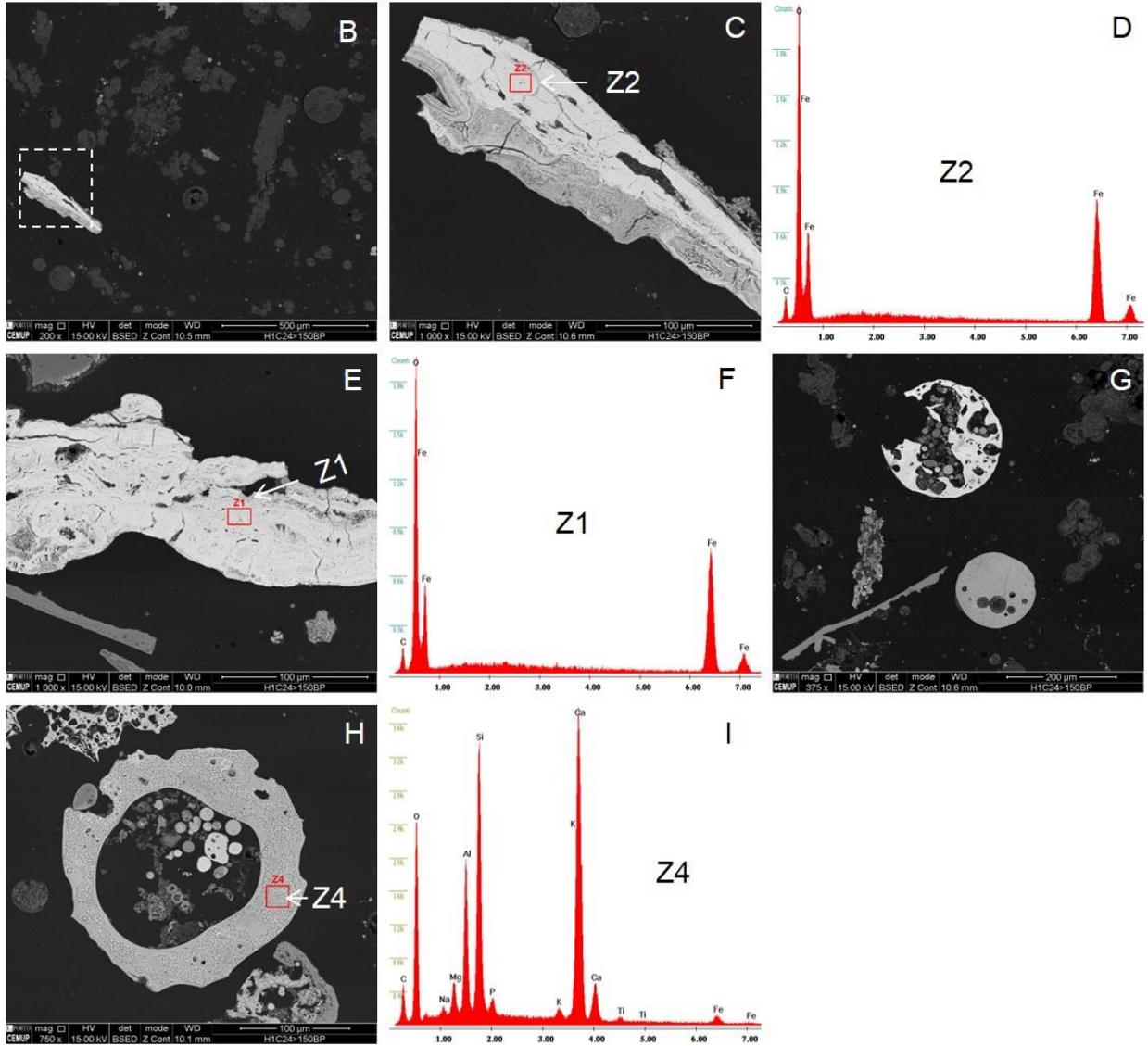
F) Espectro EDS Z1 de partícula de óxido de ferro;

G) Ampliação ( $\times 375$ ) de esferas;

H) Ampliação ( $\times 750$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z4;

I) Espectro EDS Z4 de partícula de alumino silicato de cálcio com P e Mg;

ESTAMPA 23 (continuação)



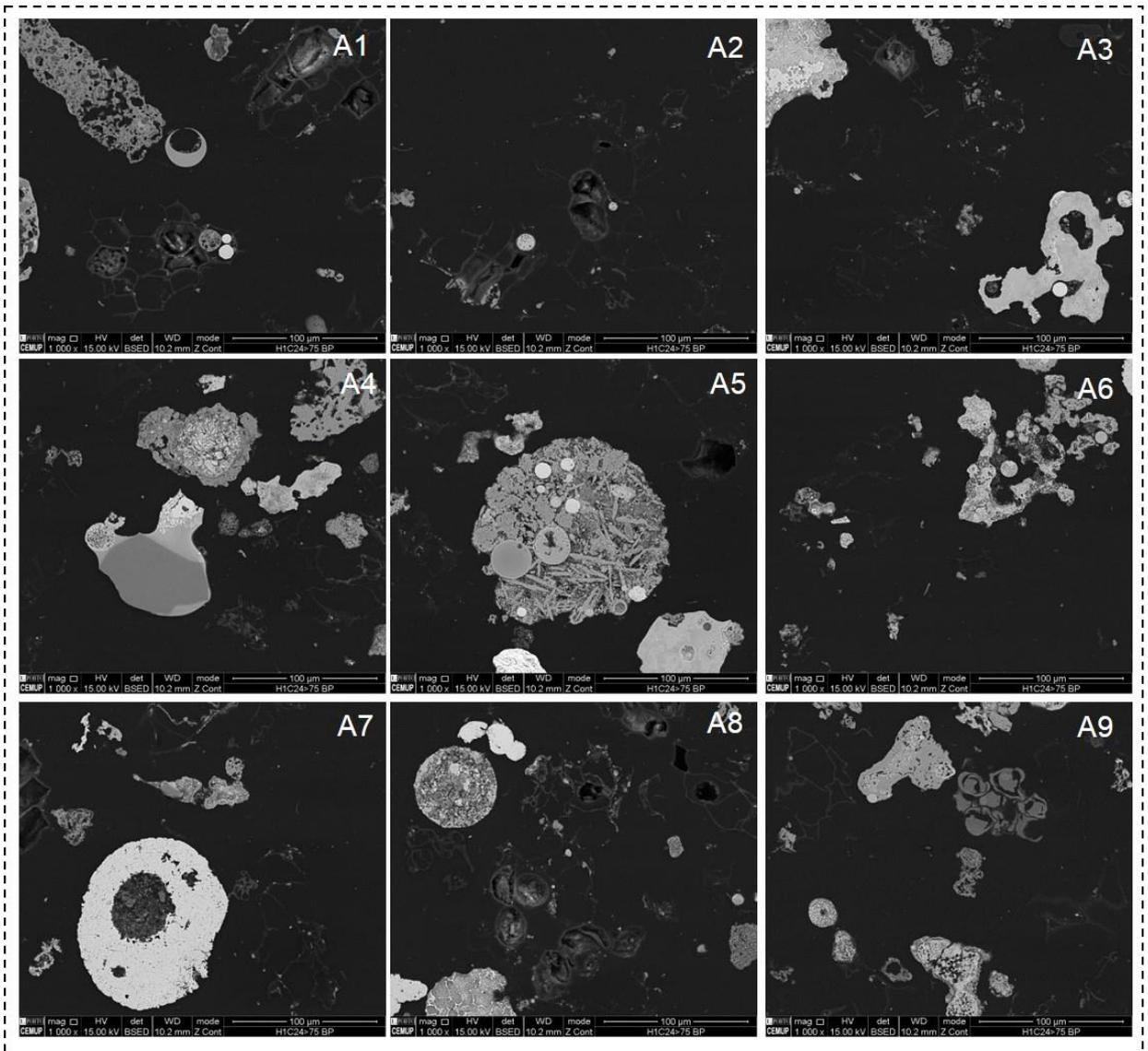
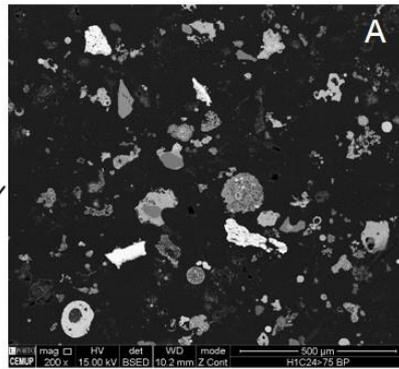
#### ESTAMPA 24

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 75 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );

A1–A9) Mosaico ( $\times 1000$ ) construído a partir da imagem “A”;

ESTAMPA 24

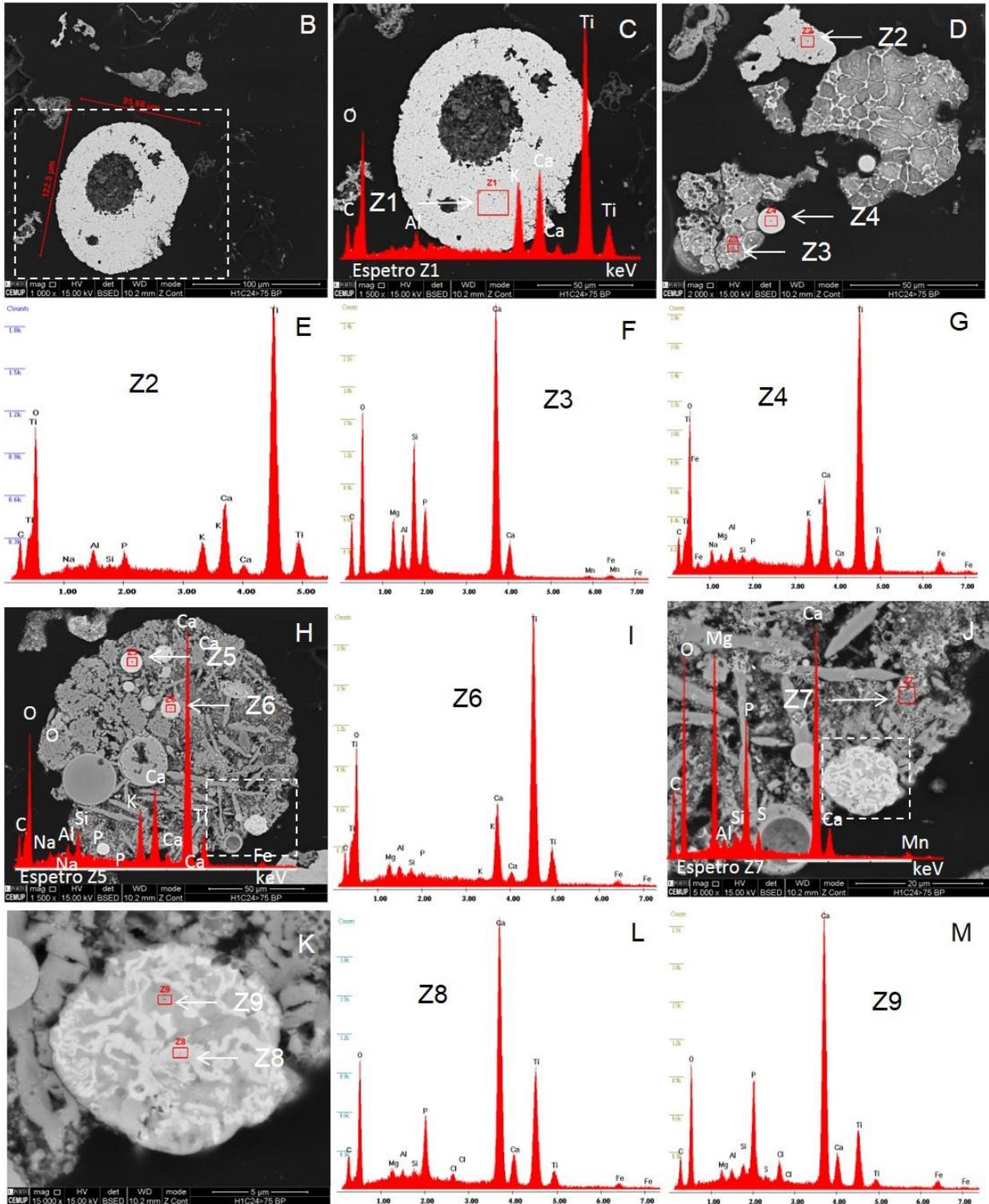


## ESTAMPA 24 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 75 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

- B) Ampliação ( $\times 1000$ ) de partícula e medição;
- C) Ampliação ( $\times 1500$ ) do quadrado tracejado em “B” e espectro EDS Z1 de esfera de titânio com Ca e K;
- D) Ampliação ( $\times 2000$ ) de partículas e identificação de espectros EDS Z2, Z3 e Z4;
- E) Espectro EDS Z2 de partícula de titânio com Ca e K;
- F) Espectro EDS Z3 de partícula de alumino silicato de cálcio com Mg, Al e P;
- G) Espectro EDS Z4 de esfera de titânio com Ca e K;
- H) Ampliação ( $\times 1500$ ) de aglomerado de partículas e identificação de espectros EDS Z5 de esfera de titânio com Ca e K e Z6;
- I) Espectro EDS Z6 de esfera de titânio com Ca;
- J) Ampliação ( $\times 5000$ ) do quadrado tracejado em “H” e identificação de espectro EDS Z7 de partícula de cálcio com Mg e P;
- K) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) do quadrado tracejado em “J” e identificação de espectros EDS Z8 e Z9;
- L) Espectro EDS Z8 de esfera de cálcio a titânio com P;
- M) Espectro EDS Z9 de esfera de cálcio a titânio com P;

ESTAMPA 24 (continuação)



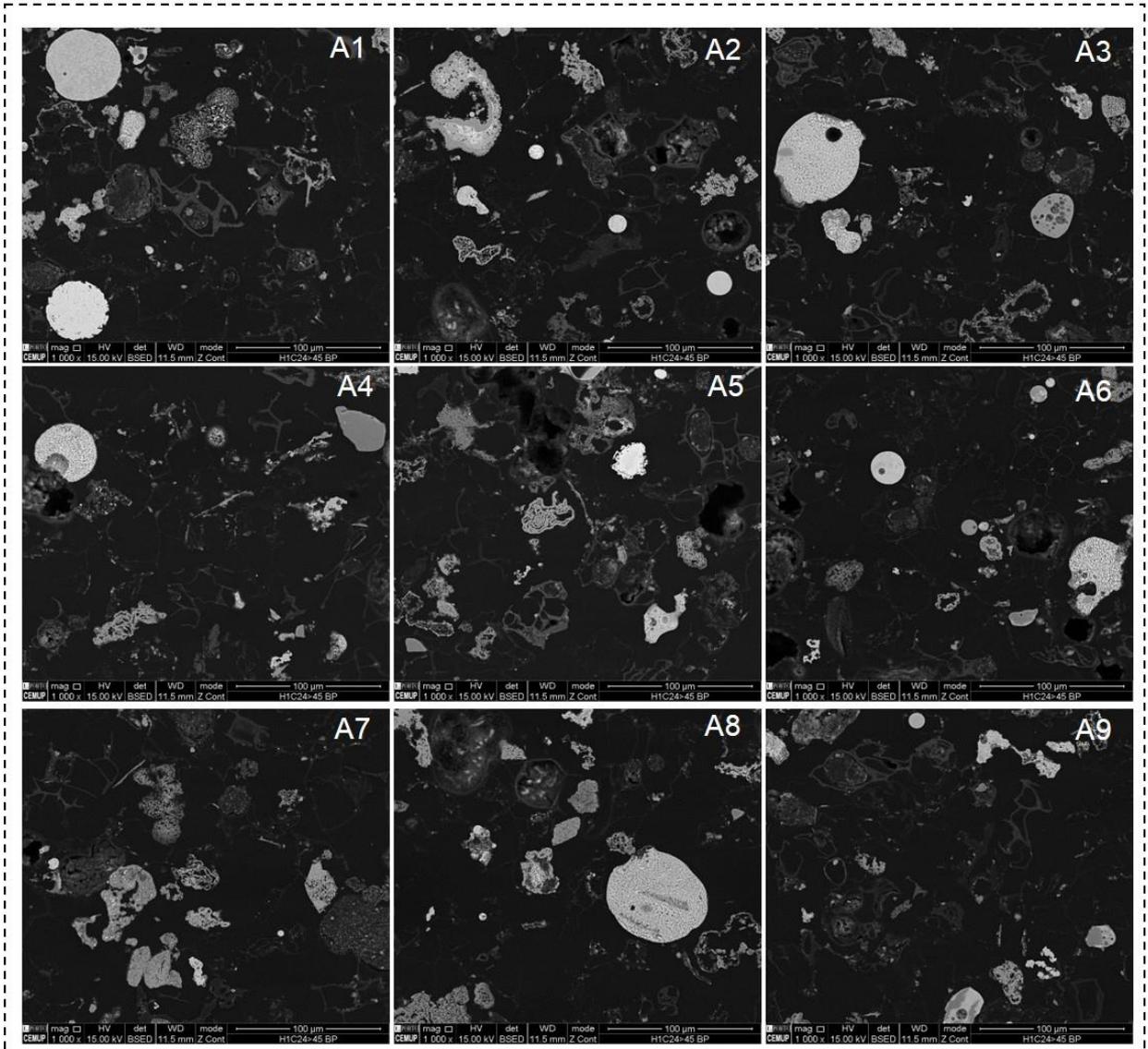
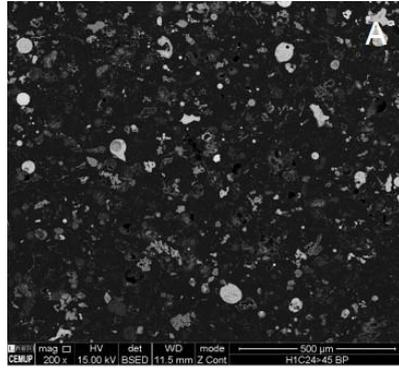
## ESTAMPA 25

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 45 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );

A1–A9) Mosaico ( $\times 1000$ ) construído a partir da imagem “A”;

ESTAMPA 25



## ESTAMPA 25 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 45 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

B) Ampliação ( $\times 2500$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z1;

C) Espectro EDS Z1 de alumino silicato de cálcio com Mg;

D) Ampliação ( $\times 2500$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z2;

E) Espectro EDS Z2 de alumino silicato de cálcio com Mg, P e K;

F) Ampliação ( $\times 2500$ ) de partículas;

G) Ampliação ( $\times 20\,000$ ) do quadrado tracejado em “F” e identificação de espectros EDS Z3, Z4, Z5 E Z6;

H) Espectro EDS Z3 de carbonato de cálcio;

I) Espectro EDS Z4 de partícula de cálcio com Al e P;

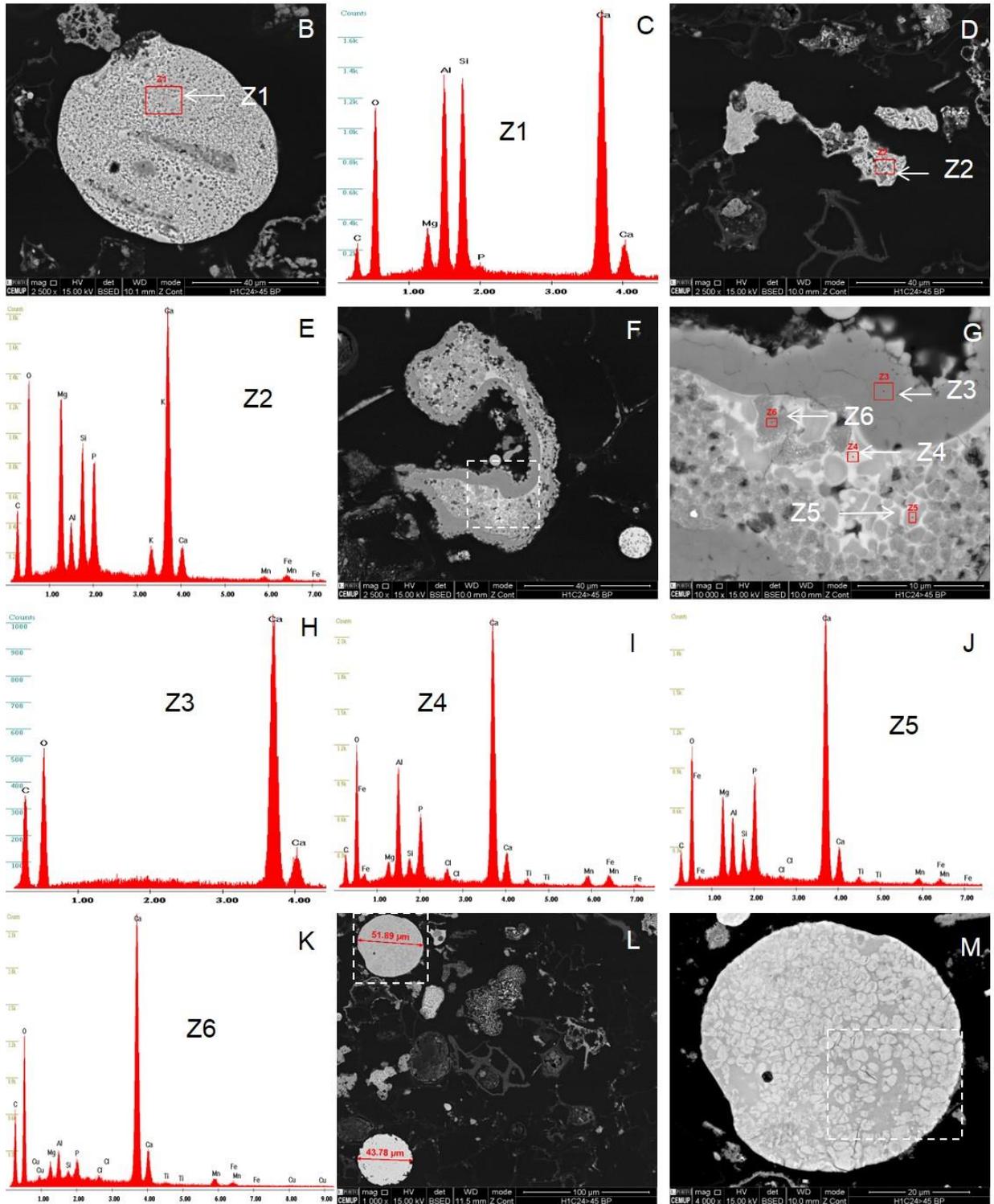
J) Espectro EDS Z5 de partícula de cálcio com P, Mg, Al e Si;

K) Espectro EDS Z6 de partícula de cálcio com Al e P;

L) Ampliação ( $\times 1000$ ) de esferas e medição;

M) Ampliação do ( $\times 4000$ ) quadrado tracejado em “L”;

ESTAMPA 25 (continuação)



## ESTAMPA 25 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 45 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

N) Ampliação ( $\times 10\,000$ ) do quadrado tracejado em “M” e identificação de espectros EDS Z7 e Z8;

O) Espectro EDS Z7 de fosfosfera com segregação de nódulos de fósforo, cálcio com Mg;

P) Espectro EDS Z8 de alumino silicato rico em Mg, P e Ca;

Q) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z9;

R) Espectro EDS Z9 de esfera de titânio com Ca;

S) Ampliação ( $\times 5000$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z10;

T) Espectro EDS Z10 de esfera de cálcio com Si, P, Mg e Al;

U) Ampliação ( $\times 3000$ ) de partícula e medição;

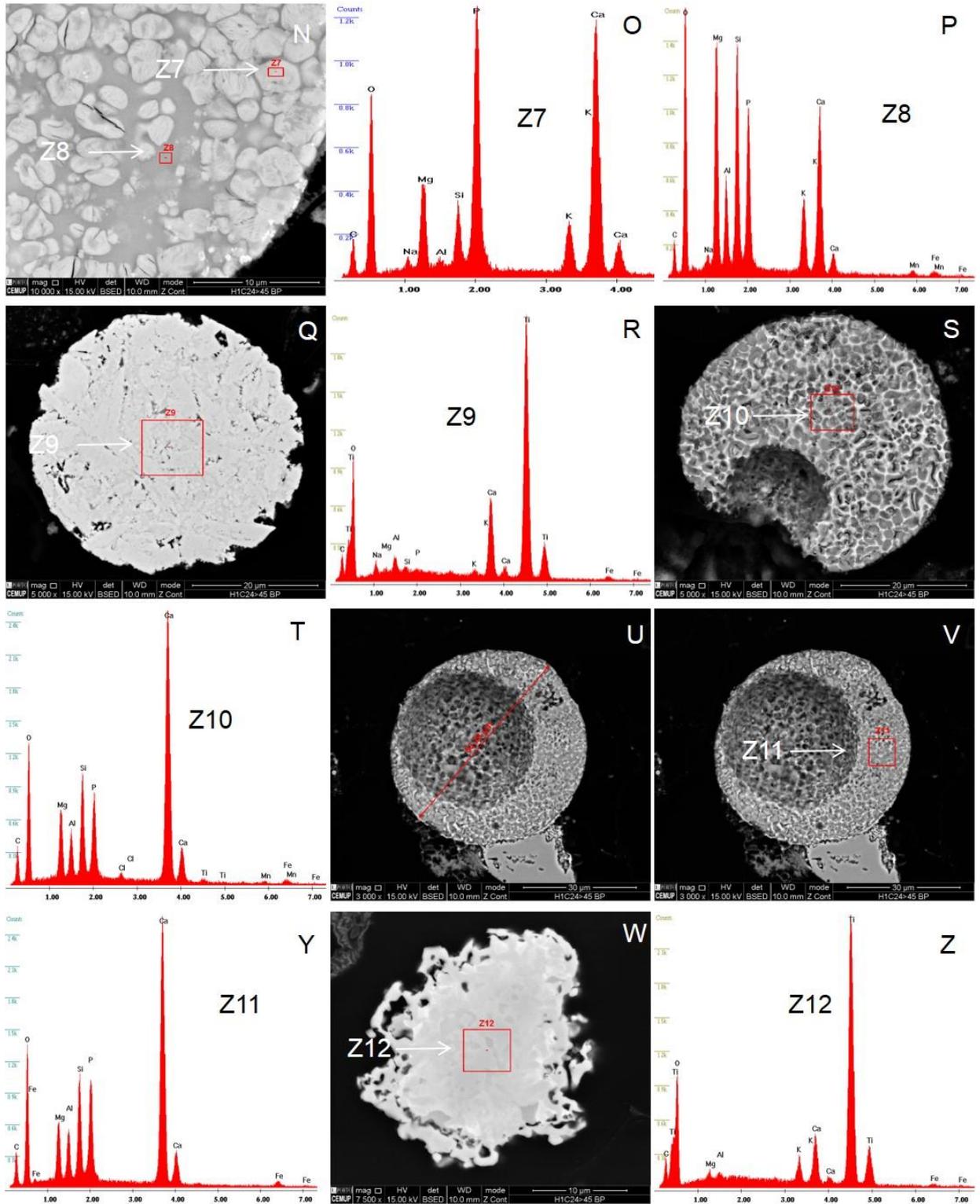
V) Ampliação ( $\times 3000$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z11;

Y) Espectro EDS Z11 de esfera de cálcio com P, Si, Al e Mg;

W) Ampliação ( $\times 7500$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z12;

Z) Espectro EDS Z12 de partícula de titânio com Ca e K;

ESTAMPA 25 (continuação)



ESTAMPA 25 (continuação)

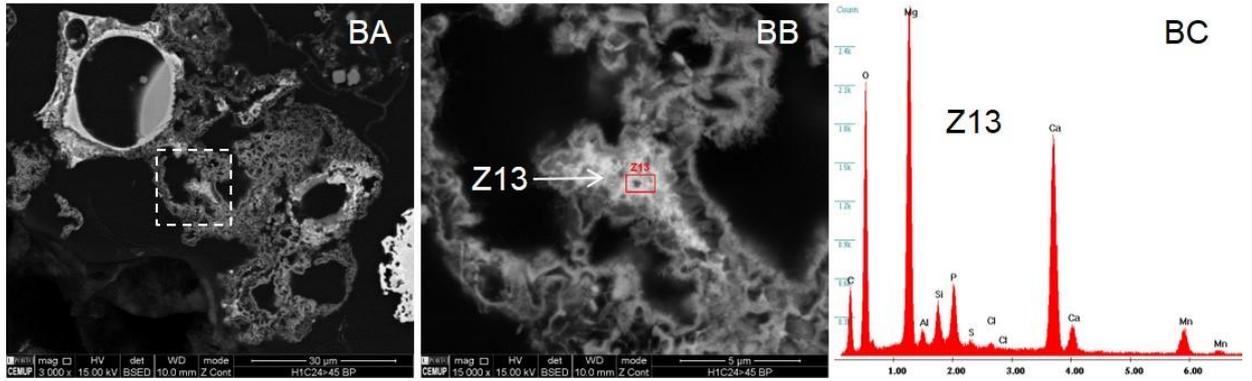
Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 45 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

BA) Ampliação ( $\times 3000$ ) de partícula;

BB) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) do quadrado tracejado em “AA” e identificação de espectro EDS Z13;

BC) Espectro EDS Z13 de partícula de cálcio e magnésio;

ESTAMPA 25 (continuação)



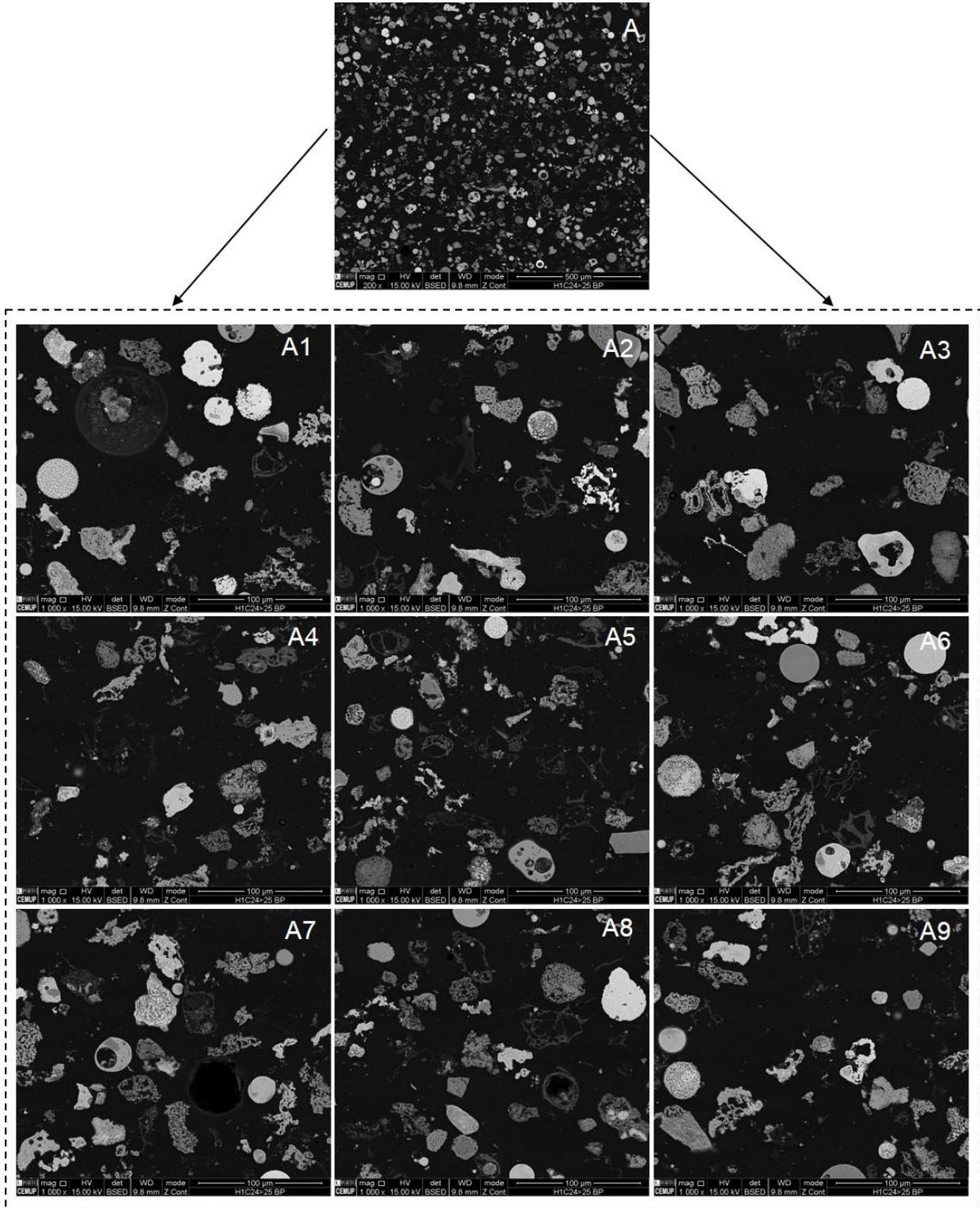
## ESTAMPA 26

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );

A1–A9) Mosaico ( $\times 1000$ ) construído a partir da imagem “A”;

ESTAMPA 26



## ESTAMPA 26 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

B) Ampliação ( $\times 6000$ ) de partícula e identificação de espectros EDS Z1 e Z2;

C) Espectro EDS Z1 de partícula de cálcio e fósforo;

D) Espectro EDS Z2 de partícula de cálcio e fósforo;

E) Ampliação ( $\times 7500$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z3;

F) Espectro EDS Z3 de partícula de cálcio e fósforo;

G) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera e medição;

H) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z4 de esfera de titânio com Ca;

I) Ampliação ( $\times 7500$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z5;

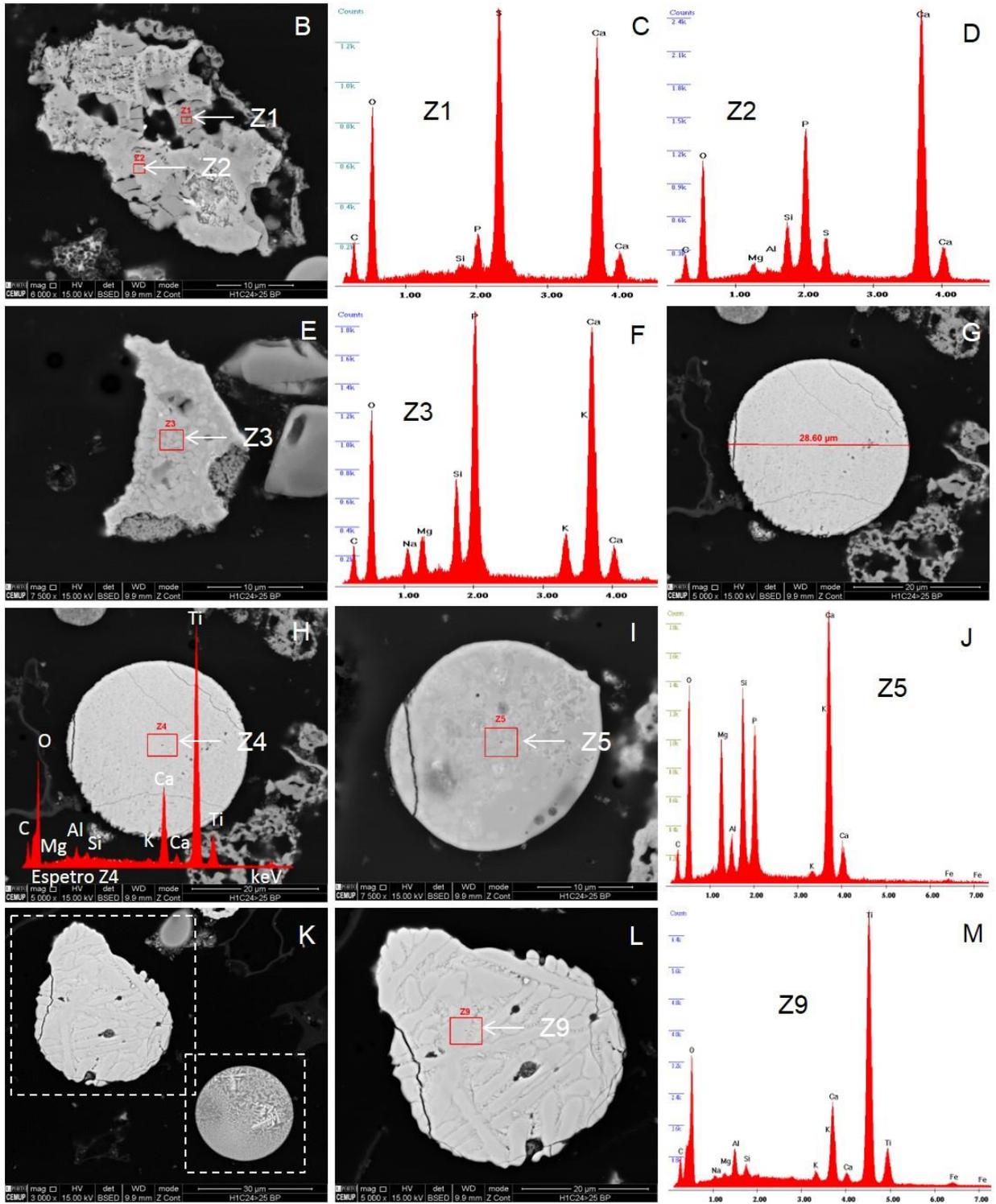
J) Espectro EDS Z5 de esfera de cálcio com Si, P, Mg e Al;

K) Ampliação ( $\times 3000$ ) de partículas;

L) Ampliação ( $\times 5000$ ) do quadrado tracejado mais à esquerda em “K” e identificação de espectro EDS Z9;

M) Espectro EDS Z9 de esfera de titânio com Ca;

ESTAMPA 26 (continuação)



## ESTAMPA 26 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

N) Ampliação ( $\times 7500$ ) do quadrado tracejado mais à direita em “K” e identificação de espectro EDS Z7 de morfotipo de silício com Mg;

O) Ampliação ( $\times 30\,000$ ) do quadrado tracejado em “N” e identificação de espectros EDS Z6 da matriz da esfera de titânio com Si e Mg e Z8;

P) Espectro EDS Z8 da matriz da esfera de titânio com Si e Mg;

Q) Ampliação ( $\times 40\,000$ ) de uma zona não identificada em “N” e identificação de espectros EDS Z10, Z11 e Z12;

R) Ampliação ( $\times 150\,000$ ) de uma zona não identificada em “N” e medição;

S) Espectro EDS Z10 de zona com titânio;

T) Espectro EDS Z11 de zona com titânio, Ca e Al;

U) Espectro EDS Z12 de zona com titânio, Ca e Al;

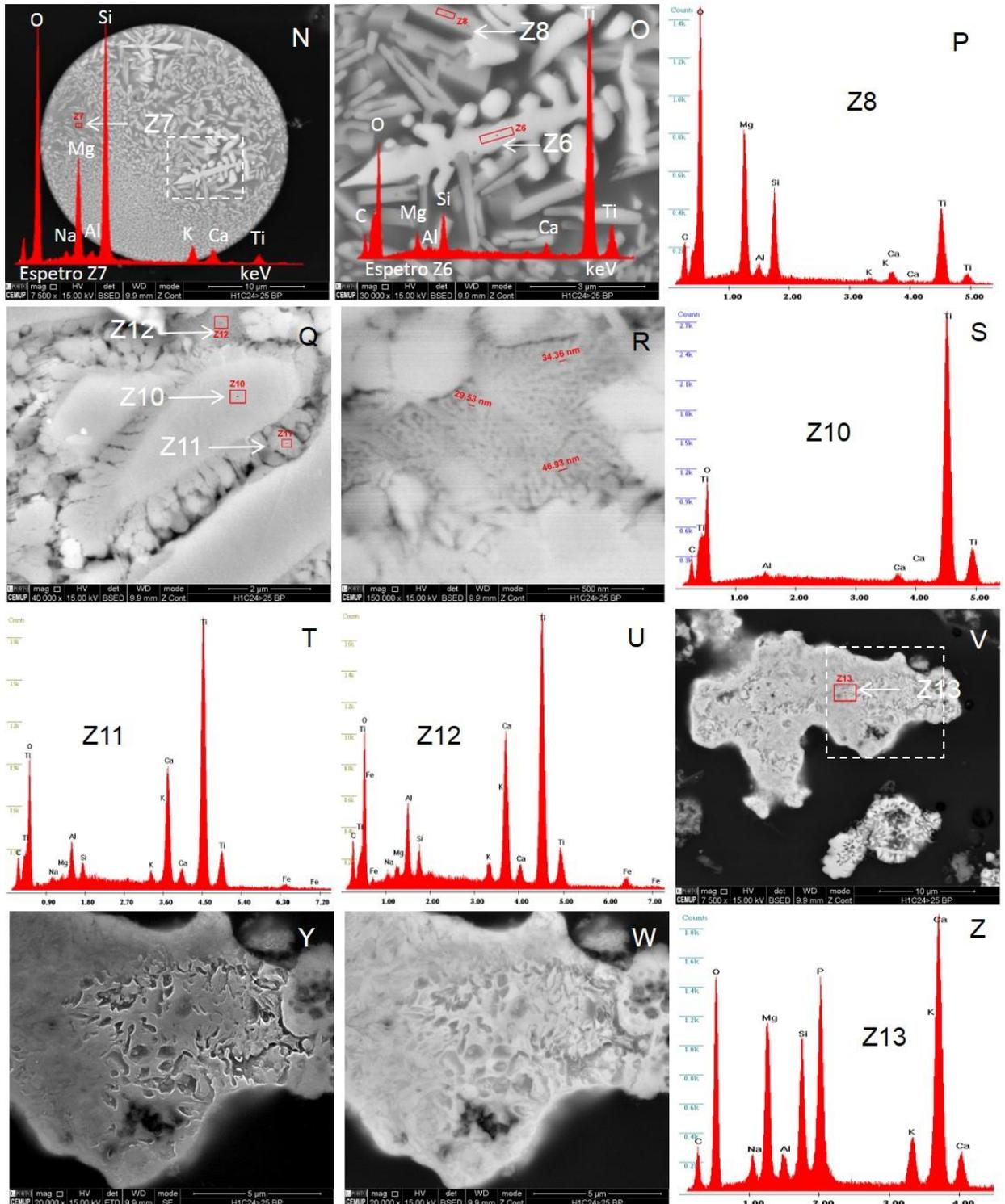
V) Ampliação ( $\times 7500$ ) de partículas e identificação de espectro EDS Z13;

Y) Ampliação ( $\times 20\,000$ ) do quadrado tracejado em “V” (modo SE);

W) Ampliação ( $\times 20\,000$ ) do quadrado tracejado em “V” (modo BSE);

Z) Espectro EDS Z13 de partícula de cálcio com P, Mg, Si, K, Al e Na;

ESTAMPA 26 (continuação)



## ESTAMPA 26 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

AA) Ampliação ( $\times 5000$ ) de partícula e identificação de espectros EDS Z14 e Z15 (modo BSE);

AB) Espectro EDS Z14 de partícula de cálcio;

AC) Espectro EDS Z15 de partícula de cálcio com Si, Al e P;

AD) Ampliação ( $\times 6000$ ) e identificação de espectro EDS Z16 de ferrosfera (modo BSE);

AE) Ampliação ( $\times 5000$ ) de partícula (modo BSE);

AF) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) do quadrado tracejado em “AE” e identificação de espectros EDS Z17 e Z18 (modo BSE);

AG) Espectro EDS Z17 de partícula de titânio e cálcio;

AH) Espectro EDS Z18 de partícula de cálcio, fósforo e magnésio com Si e Al;

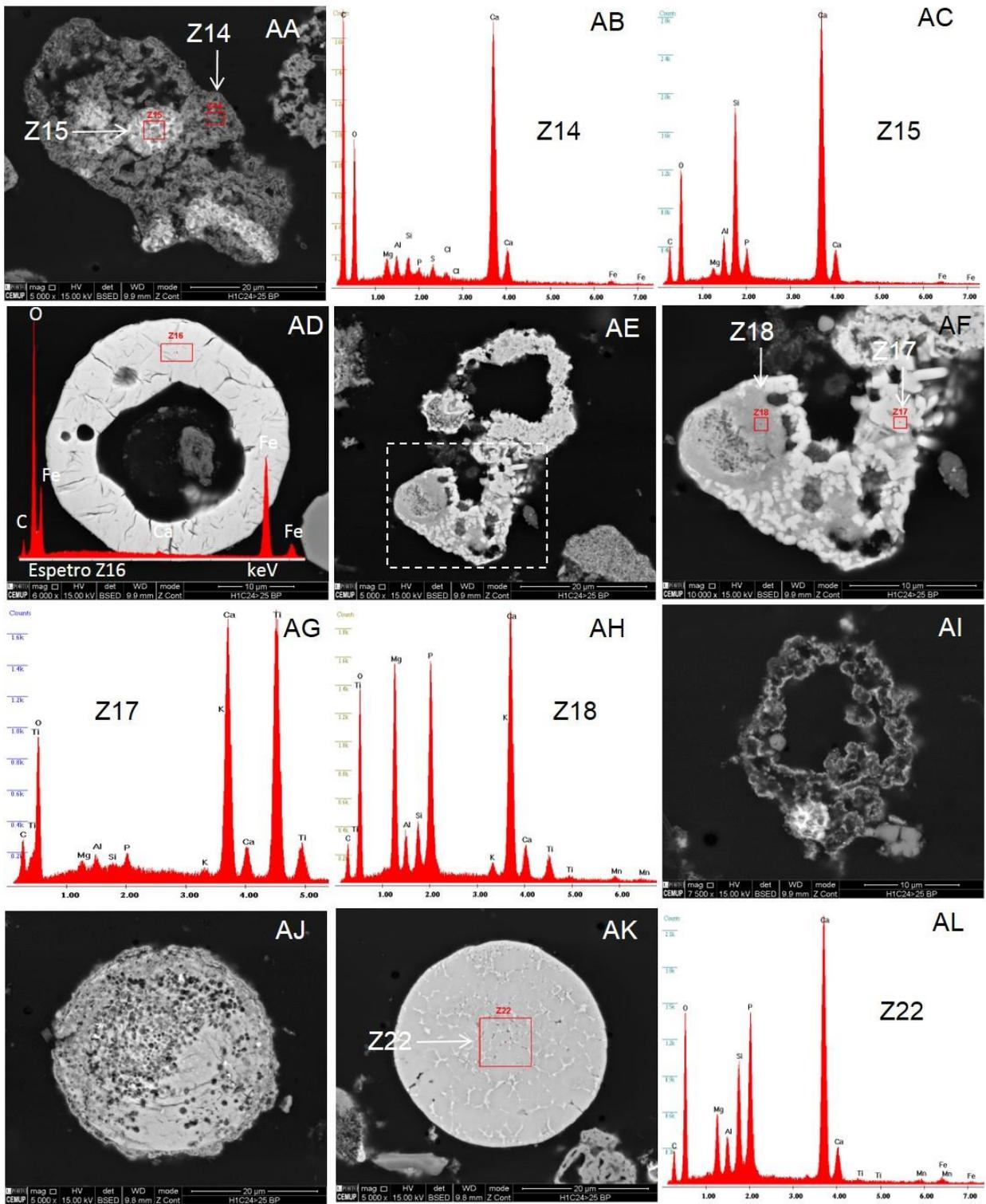
AI) Ampliação ( $\times 7500$ ) de partícula (modo BSE);

AJ) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera (modo BSE);

AK) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z22 (modo BSE);

AL) Espectro EDS Z22 de esfera de cálcio com P, Si, Mg e Al;

ESTAMPA 26 (continuação)



## ESTAMPA 26 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

AM) Ampliação ( $\times 6000$ ) de esfera (modo SE);

AN) Ampliação ( $\times 6000$ ) de esfera (modo BSE);

AO) Ampliação ( $\times 20\ 000$ ) do quadrado tracejado em “AN” e identificação de espectros EDS Z19, Z20 e Z21 (modo BSE);

AP) Espectro EDS Z19 de fosfofera complexa com matriz de magnésio e cálcio;

AQ) Espectro EDS Z20 de fosfofera complexa com matriz de fósforo, cálcio e magnésio;

AR) Espectro EDS Z21 de fosfofera complexa com matriz de fósforo, cálcio e magnésio;

AS) Ampliação ( $\times 4000$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z23 (modo BSE);

AT) Espectro EDS Z23 de partícula de titânio;

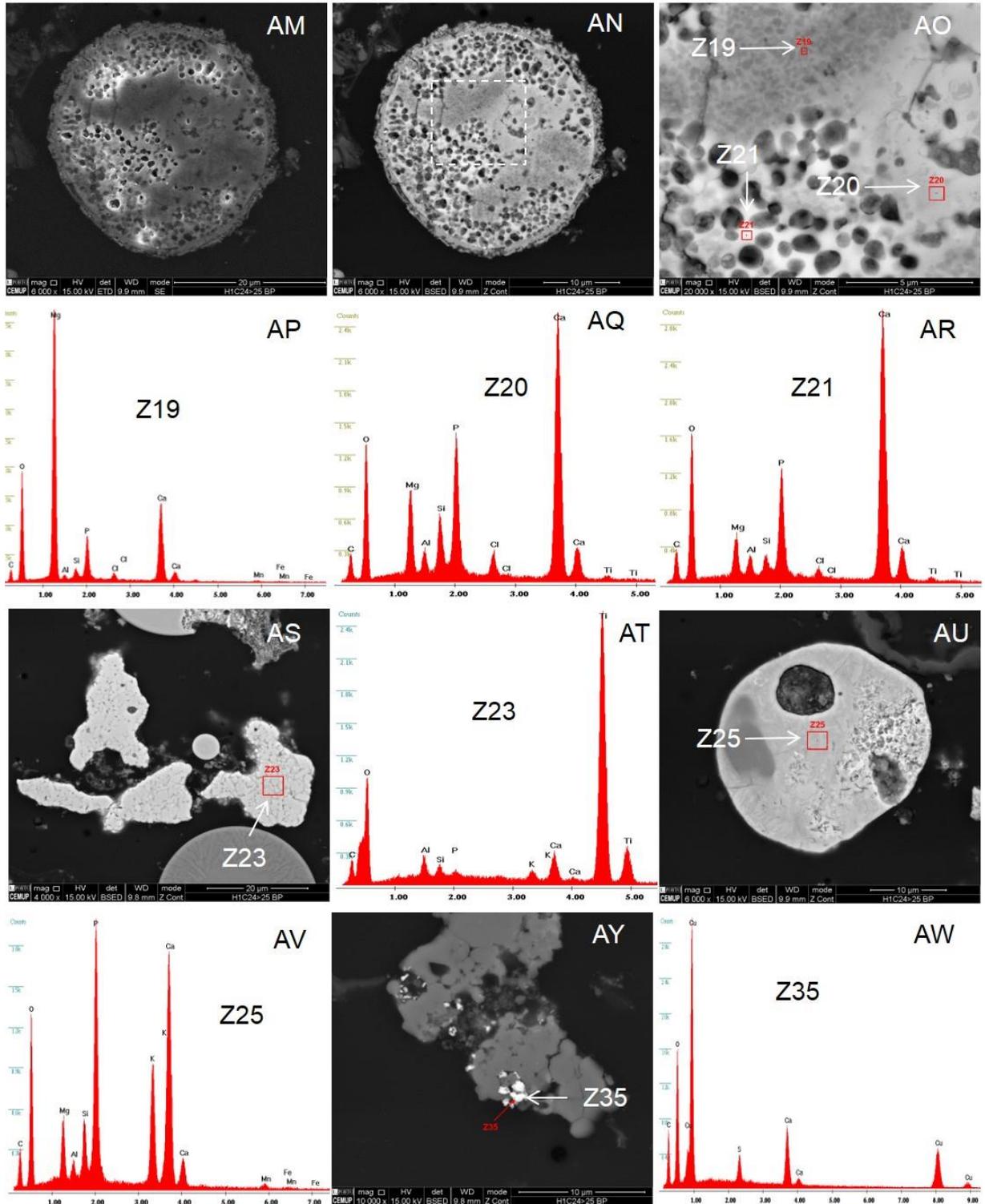
AU) Ampliação ( $\times 6000$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z25;

AV) Espectro EDS Z25 de esfera de fósforo e cálcio com K, Mg, Si e Al;

AY) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) de partículas e identificação de espectro EDS Z35;

AW) Espectro EDS Z35 com partícula de cobre com cálcio;

ESTAMPA 26 (continuação)



## ESTAMPA 26 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

AZ) Ampliação ( $\times 3000$ ) de partícula;

BA) Ampliação ( $\times 6000$ ) do quadrado tracejado em “AZ” e identificação de espectros EDS Z26 e Z27;

BB) Espectro EDS Z26 de partícula de titânio e cálcio com K;

BC) Espectro EDS Z27 de partícula de cálcio com Si, Mg, Al e P;

BD) Ampliação ( $\times 20\ 000$ ) do quadrado tracejado em “BA”;

BE) Ampliação ( $\times 50\ 000$ ) do quadrado tracejado em “BD”;

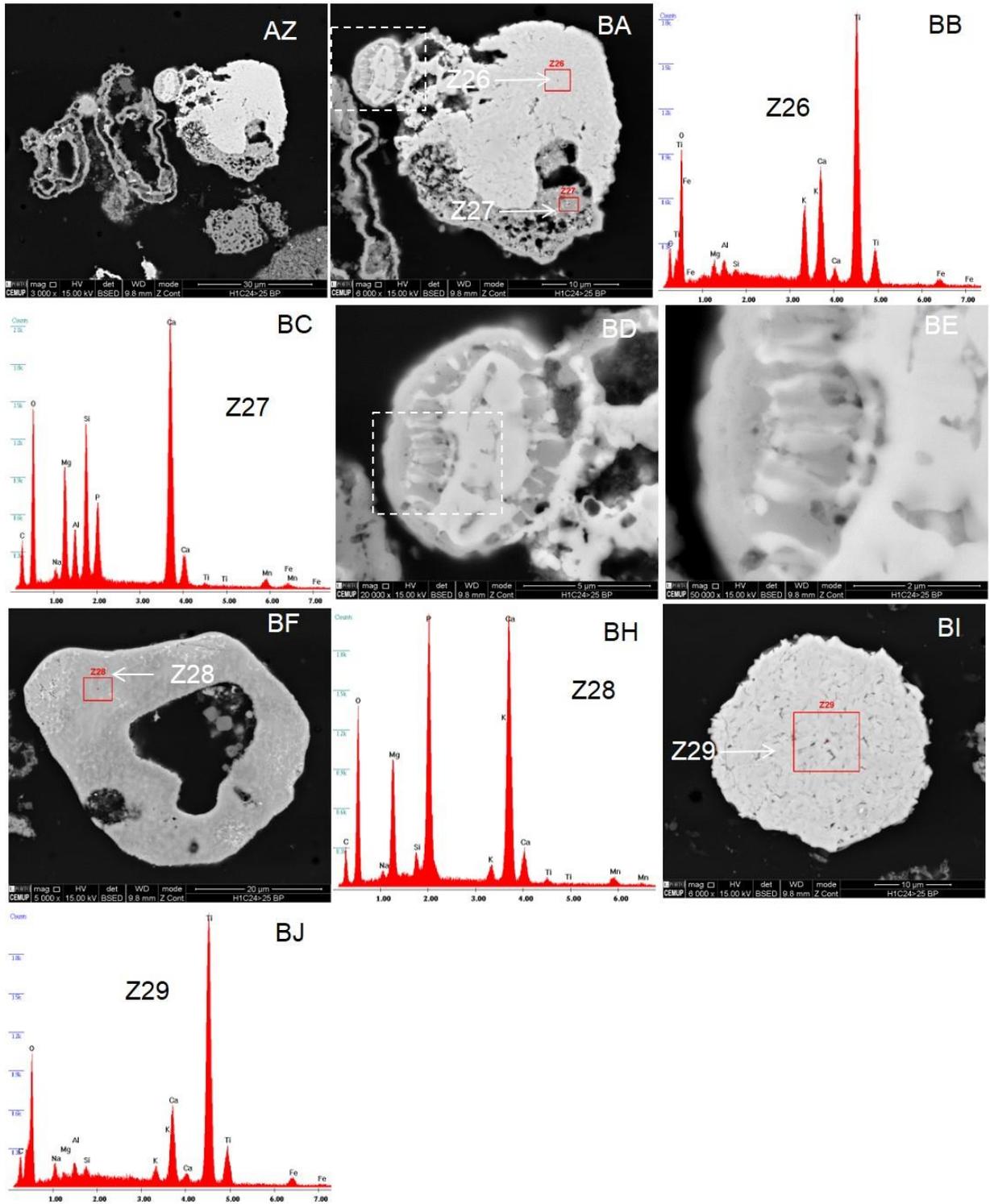
BF) Ampliação ( $\times 5000$ ) de partícula e identificação de espectro EDS Z28;

BH) Espectro EDS Z28 de esfera de cálcio e fósforo com Mg;

BI) Ampliação ( $\times 6000$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z29;

BJ) Espectro EDS Z29 de esfera de titânio com Ca;

ESTAMPA 26 (continuação)



## ESTAMPA 26 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 25 \mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

BK) Ampliação ( $\times 6000$ ) de esfera e identificação de espectros EDS Z30 e Z31;

BL) Ampliação do ( $\times 50\ 000$ ) quadrado tracejado superior em “BK”;

BM) Ampliação de ( $\times 50\ 000$ ) zona não identificada em “BK”;

BN) Ampliação do ( $\times 30\ 000$ ) quadrado tracejado inferior em “BK”;

BO) Espectro EDS Z30 de cristal de óxido de Ti;

BP) Espectro EDS Z31 de alumino silicato rico em Ti e Ca;

BQ) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z32;

BR) Espectro EDS Z32 de esfera de cálcio com P, Si, Al e Mg;

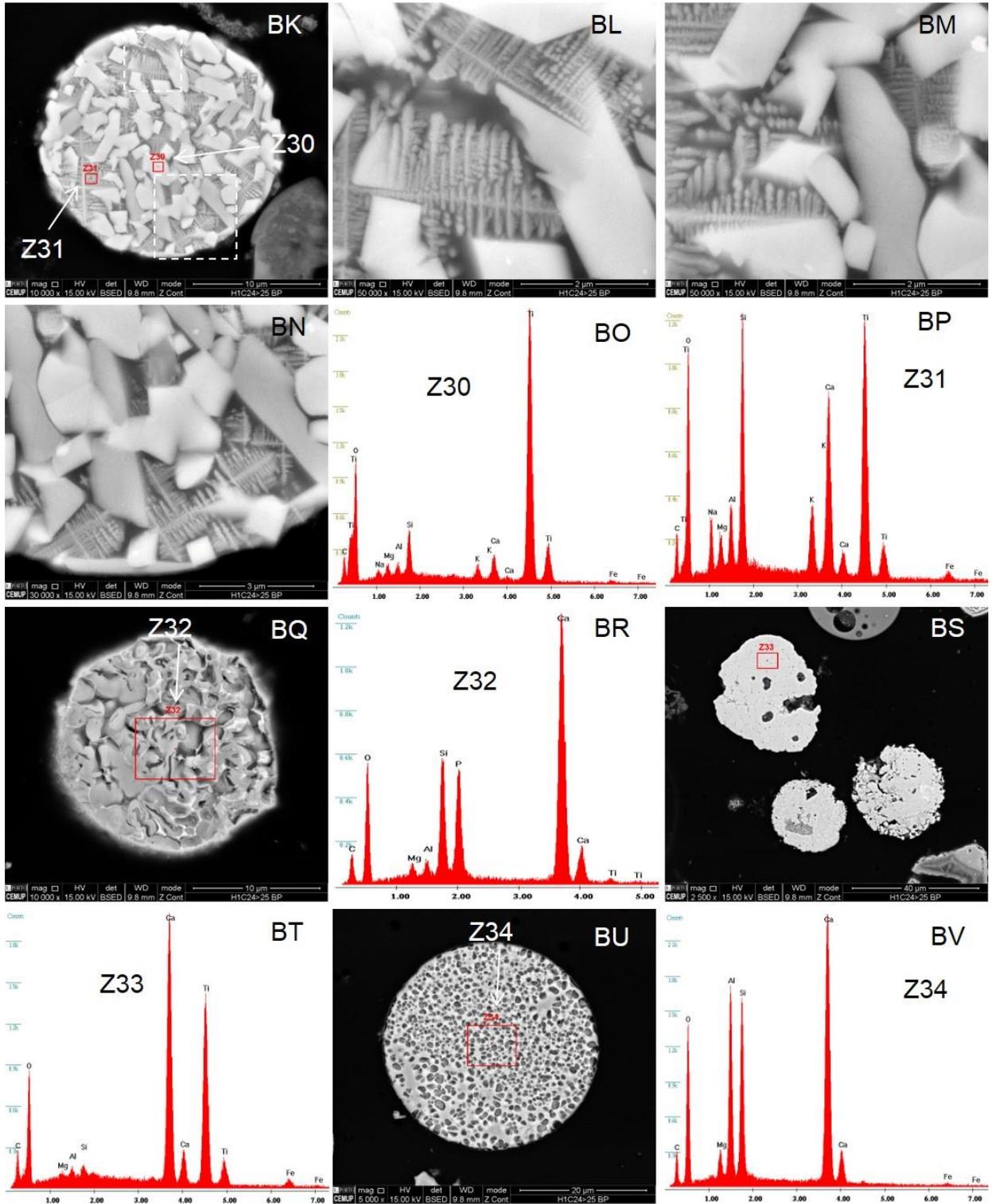
BS) Ampliação ( $\times 2500$ ) de partículas e identificação de espectro EDS Z33;

BT) Espectro EDS Z33 de esfera de cálcio e titânio;

BU) Ampliação ( $\times 5000$ ) de esfera e identificação de espectro EDS Z34;

BV) Espectro EDS Z34 de esfera de cálcio com Mg, Si e Al;

ESTAMPA 26 (continuação)



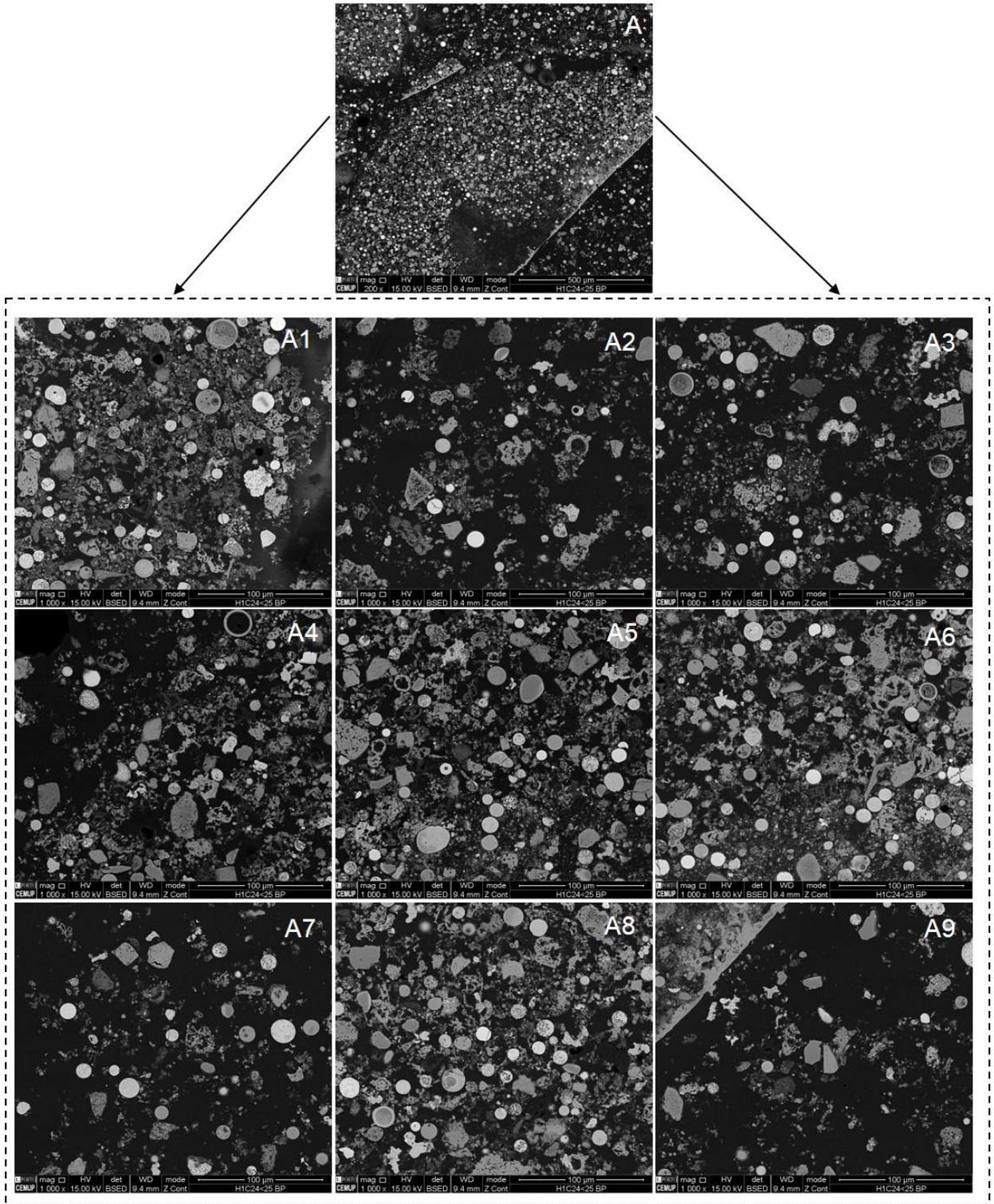
## ESTAMPA 27

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração < 25  $\mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );

A1–A9) Mosaico ( $\times 1000$ ) construído a partir da imagem “A”;

ESTAMPA 27



## ESTAMPA 27 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração < 25  $\mu\text{m}$  montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

B) Ampliação ( $\times 5000$ ) de partículas;

C) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) do quadrado tracejado em “B” e identificação de espectro EDS Z1;

D) Ampliação ( $\times 50\ 000$ ) de uma zona não identificada em “C”;

E) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio com Si, Mg, K e Ca;

F) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) de uma zona não identificada em “B”;

G) Ampliação ( $\times 30\ 000$ ) do quadrado tracejado em “F” e identificação de espectros EDS Z4, Z5 e Z6;

H) Espectro EDS Z4 de esfera de cálcio e fósforo com Mg, Al e Si;

I) Espectro EDS Z5 de esfera de cálcio e fósforo com Mg, Al e Si;

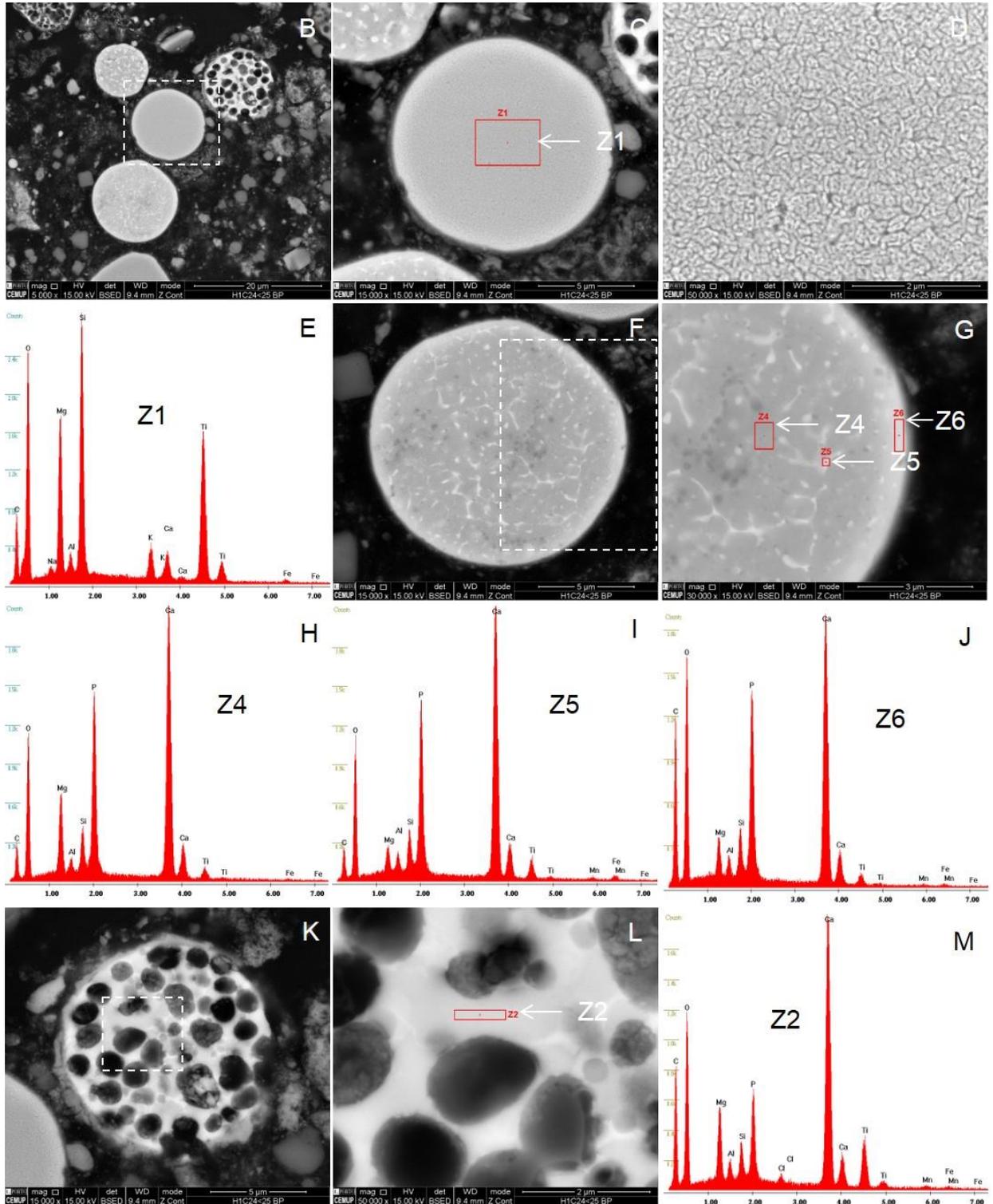
J) Espectro EDS Z6 de esfera de cálcio e fósforo com Mg, Al e Si;

K) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) de uma zona não identificada em “B”;

L) Ampliação ( $\times 50\ 000$ ) do quadrado tracejado em “K” e identificação de espectro EDS Z2;

M) Espectro EDS Z2 de esfera de cálcio com P, Mg, Ti, Si e Al;

ESTAMPA 27 (continuação)



## ESTAMPA 27 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM e espectros EDS fração < 25 µm montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

N) Ampliação (×50 000) de uma zona não identificada em “K”;

O e P) Ampliação (×75 000) do quadrado tracejado em “N” (modo BSE, “O”; modo SE, “P”);

Q) Espectro EDS Z3 de esfera de cálcio com Mg, Ti, P, Si e Al;

R) Ampliação (×20 000) de partícula e medições (modo BSE);

S) Ampliação (×75 000) do quadrado tracejado em “R” (modo BSE);

T) Ampliação (×15 000) de esfera e identificação de espectro EDS Z8 de esfera de titânio com Ca e K (modo BSE);

U) Ampliação (×15 000) de esfera e identificação de espectros EDS Z9, Z10 e Z11 (modo BSE);

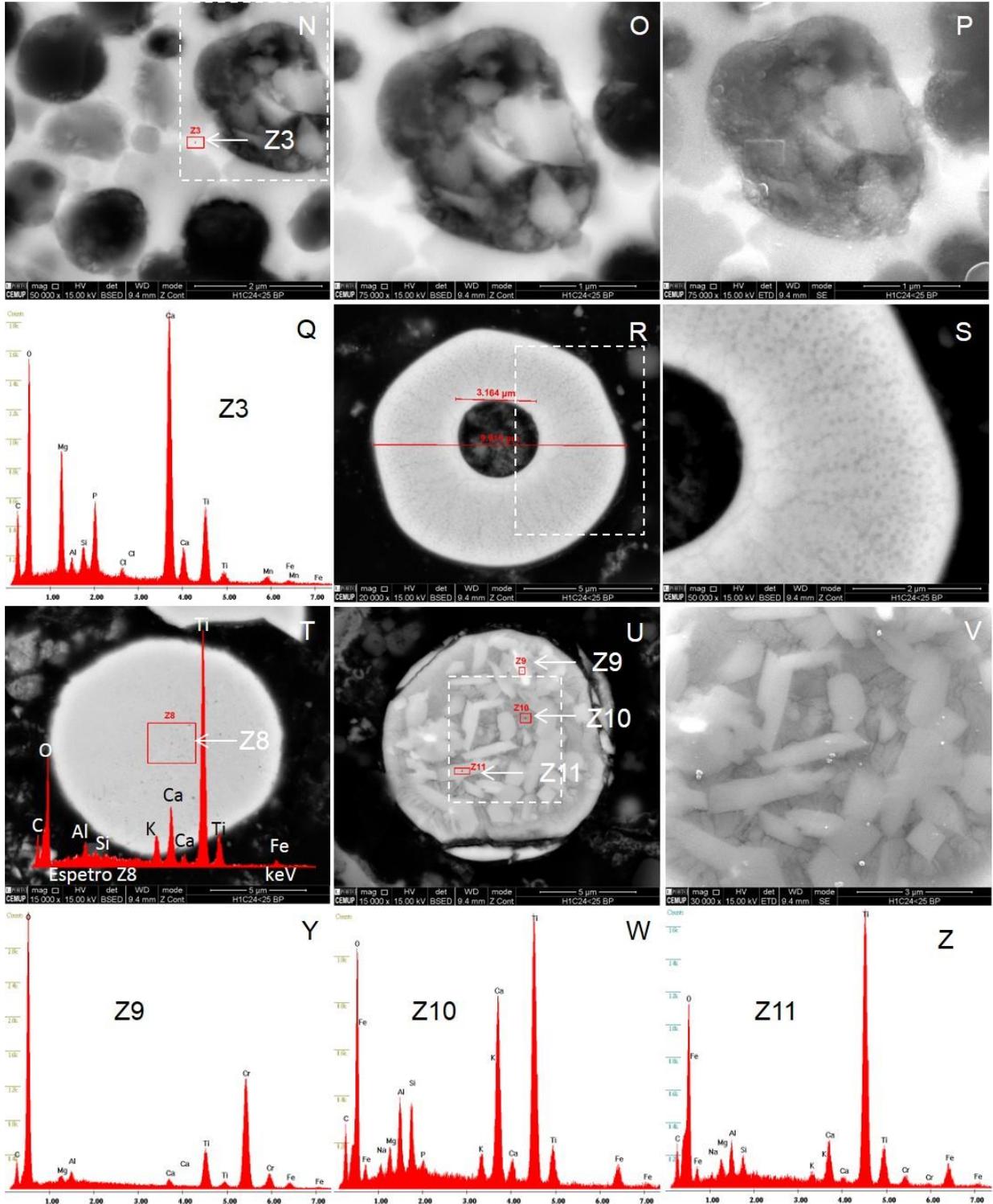
V) Ampliação (×30 000) do quadrado tracejado em “U” (modo BSE);

Y) Espectro EDS Z9 de cristal de óxido de crómio;

W) Espectro EDS Z10 de alumino silicato rico em Ti que aglomerou cristais de óxido de Ti e um pequeno cristal de óxido de crómio;

Z) Espectro EDS Z11 de cristal de titânio;

ESTAMPA 27 (continuação)



## ESTAMPA 27 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração < 25 µm montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

AA) Ampliação (×20 000) de esfera e identificação de espectro EDS Z12;

AB) Espectro EDS Z12 de esfera de cálcio e fósforo;

AC) Ampliação (×10 000) de esfera e identificação de espectro EDS Z12;

AD) Ampliação (×36 267) do quadrado tracejado em “AC” e identificação de espectros EDS Z13 e Z14;

AE) Espectro EDS Z13 de esfera de cálcio com P, Si, Al e Mg;

AF) Espectro EDS Z14 de esfera de cálcio com P, Si, Al e Mg;

AG) Ampliação (×15 000) de partícula e identificação de espectro EDS Z15;

AH) Espectro EDS Z15 de partícula de cálcio e fósforo com Mg e Si;

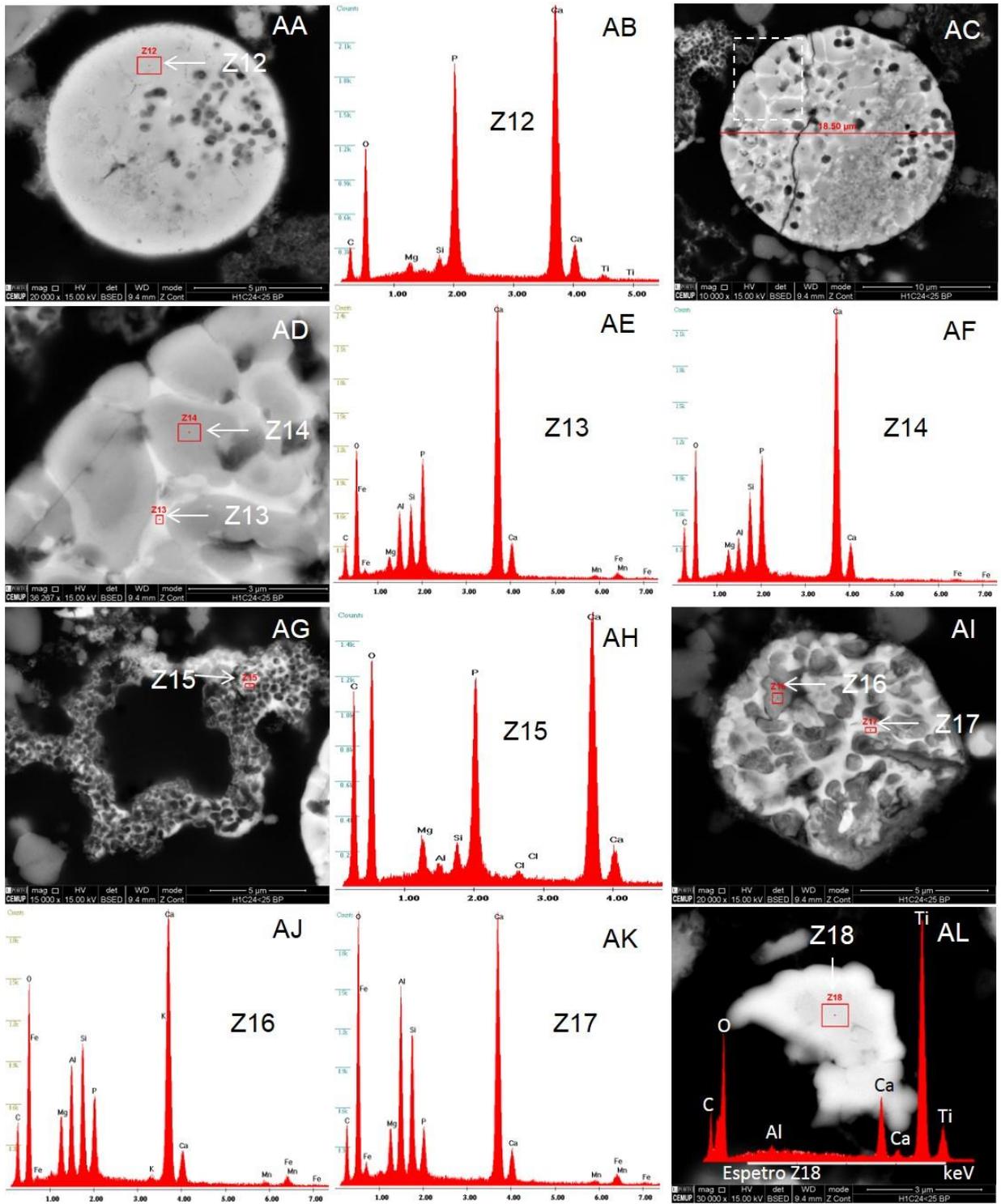
AI) Ampliação (×20 000) de esfera e identificação de espectros EDS Z16 e Z17;

AJ) Espectro EDS Z16 de esfera de cálcio com P, Si, Al e Mg;

AK) Espectro EDS Z17 de esfera de cálcio com P, Si, Al e Mg;

AL) Ampliação (×30 000) de partícula e identificação de espectro EDS Z18 de partícula de titânio com Ca;

ESTAMPA 27 (continuação)



## ESTAMPA 27 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração < 25 µm montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

AM) Ampliação (×15 000) de esfera e identificação de espectro EDS Z19;

AN) Espectro EDS Z19 de ferrosfera com Cr;

AO) Ampliação (×7500) de partículas e identificação de espectros EDS Z20, Z21 e Z22;

AP) Ampliação do (×20 000) quadrado tracejado em “AO”;

AQ) Espectro EDS Z20 de esfera de titânio com Ca;

AR) Espectro EDS Z21 de partícula de cálcio com Mg, P, Al e Si;

AS) Espectro EDS Z22 de esfera de cálcio com K e Si;

AT) Ampliação (×10 000) de esfera e identificação de espectro EDS Z23;

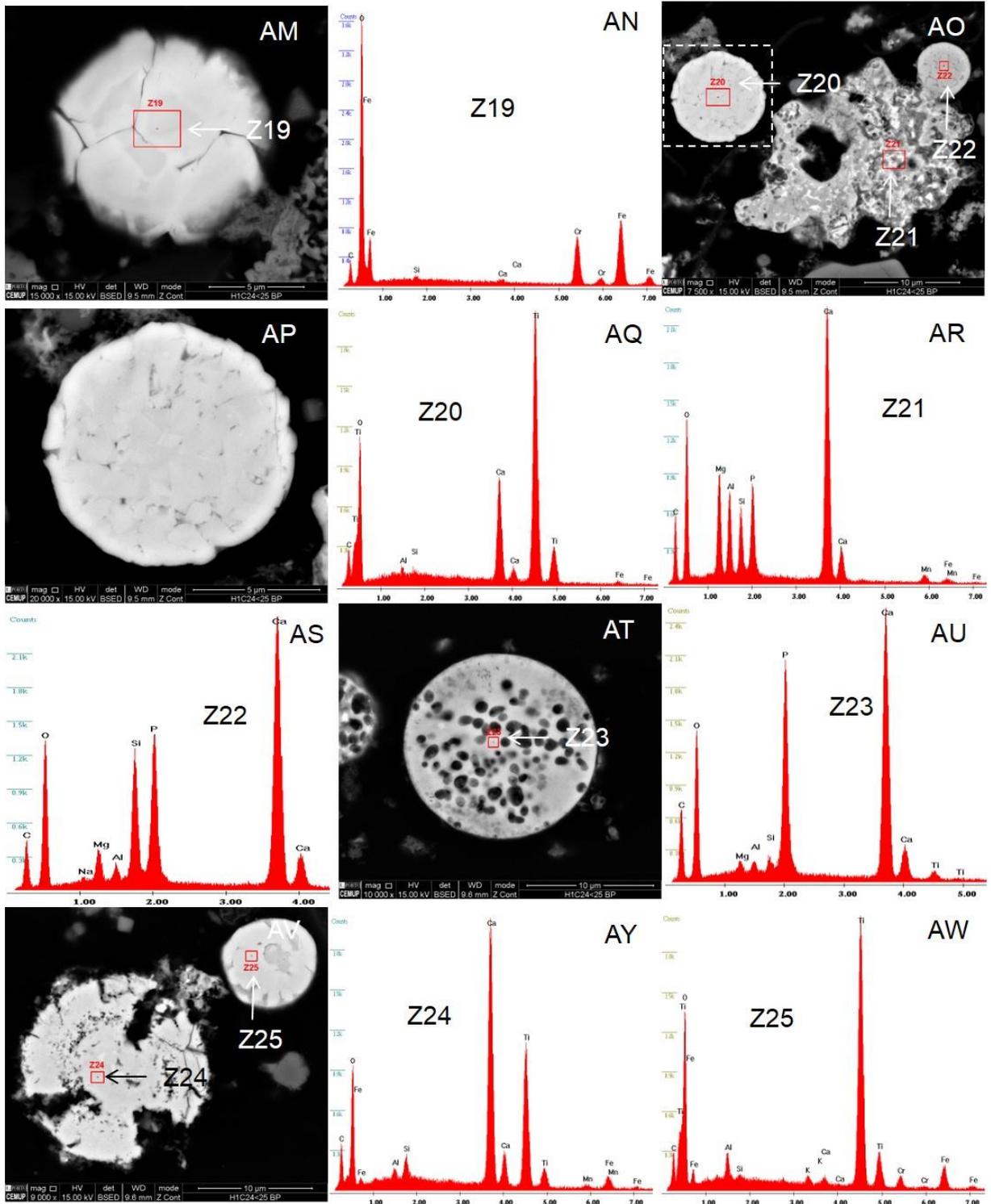
AU) Espectro EDS Z23 de esfera de cálcio e fósforo;

AV) Ampliação (×9000) de esferas e identificação de espectros EDS Z24 e Z25;

AY) Espectro EDS Z24 de esfera de cálcio e titânio;

AW) Espectro EDS Z25 de esfera de titânio;

ESTAMPA 27 (continuação)



ESTAMPA 27 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração < 25 µm montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

AZ) Ampliação (×7500) de esfera e identificação de espectro EDS Z26;

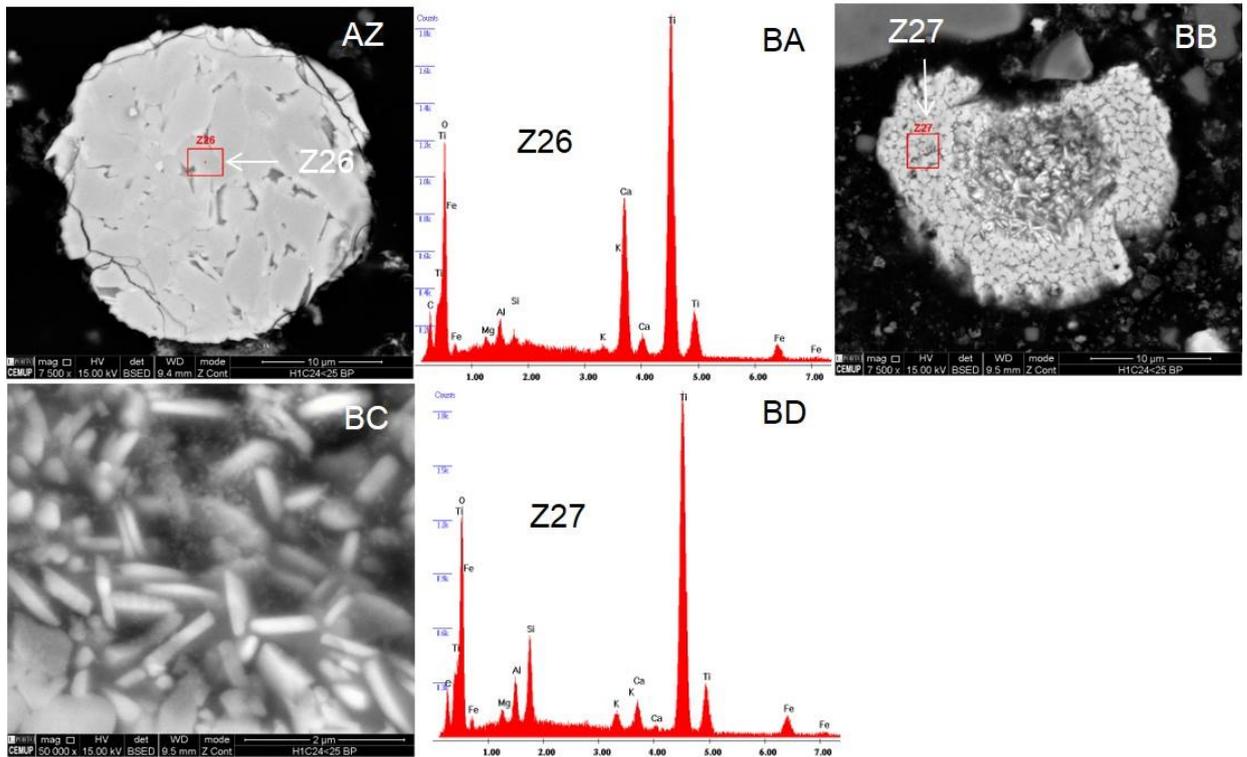
BA) Espectro EDS Z26 de esfera de titânio com Ca;

BB) Ampliação (×15 000) de esfera de titânio e identificação de espectro EDS Z27;

BC) Ampliação (×50 000) de zona não identificada em “BB”;

BD) Espectro EDS Z27 de esfera de titânio com Si;

ESTAMPA 27 (continuação)

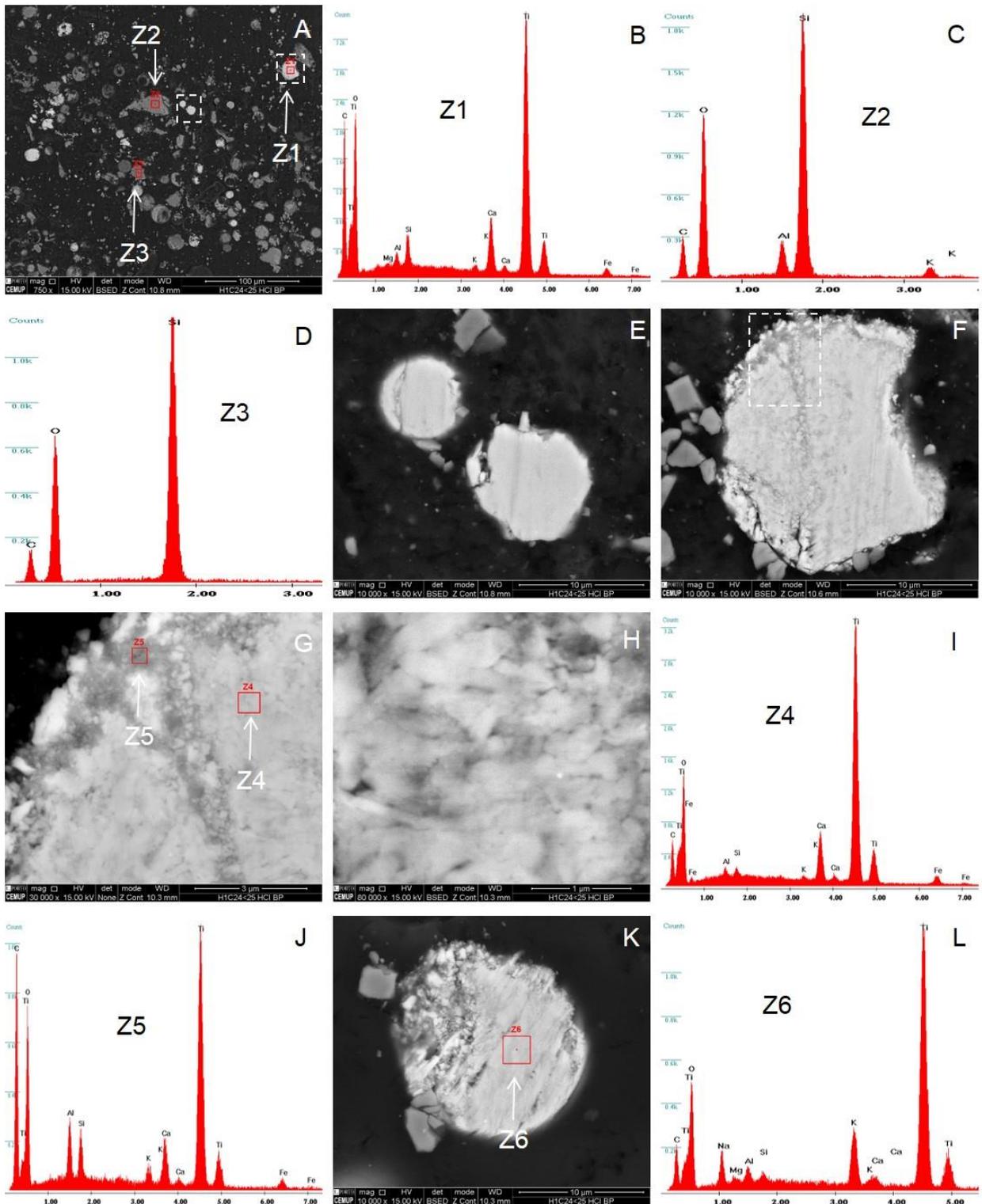


## ESTAMPA 28

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração < 25µm montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h, tratamento com HCl**):

- A) Vista geral da amostra ( $\times 750$ ) e identificação de espectros EDS Z1, Z2 e Z3;
- B) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio com Ca;
- C) Espectro EDS Z2 de morfotipo de silício com alumínio;
- D) Espectro EDS Z3 de morfotipo de silício;
- E) Ampliação do ( $\times 10\ 000$ ) quadrado tracejado mais central em “A”;
- F) Ampliação do ( $\times 10\ 000$ ) quadrado tracejado mais à direita em “A”;
- G) Ampliação ( $\times 20\ 000$ ) do quadrado tracejado em “F” e identificação de espectros EDS Z4 e Z5;
- H) Ampliação ( $\times 80\ 000$ ) de uma zona não identificada em “G”;
- I) Espectro EDS Z4 de esfera de titânio com Ca;
- J) Espectro EDS Z5 de esfera de titânio com Ca, Si e Al;
- K) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) de esfera de titânio;
- L) Espectro EDS Z6 de esfera de titânio com Na e K;

ESTAMPA 28



## ESTAMPA 28 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração < 25µm montada em blocos polidos (**peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h, tratamento com HCl**):

M) Ampliação (×10 000) de esferas de titânio e identificação de espectro EDS Z7;

N) Espectro EDS Z7 de esfera de titânio com Ca, Si e Al;

O) Ampliação (×7500) de esfera de titânio (confirmado por EDS);

P) Ampliação do (×30 000) quadrado tracejado em “O”;

Q) Ampliação (×10 000) de esfera de titânio (confirmado por EDS);

R) Ampliação (×7500) de esfera de titânio (confirmado por EDS);

S) Ampliação (×7500) de esfera de titânio e identificação de espectro EDS Z9 de esfera de titânio com Ca, K e Na;

T) Ampliação (×15 000) de esfera de titânio (confirmado por EDS);

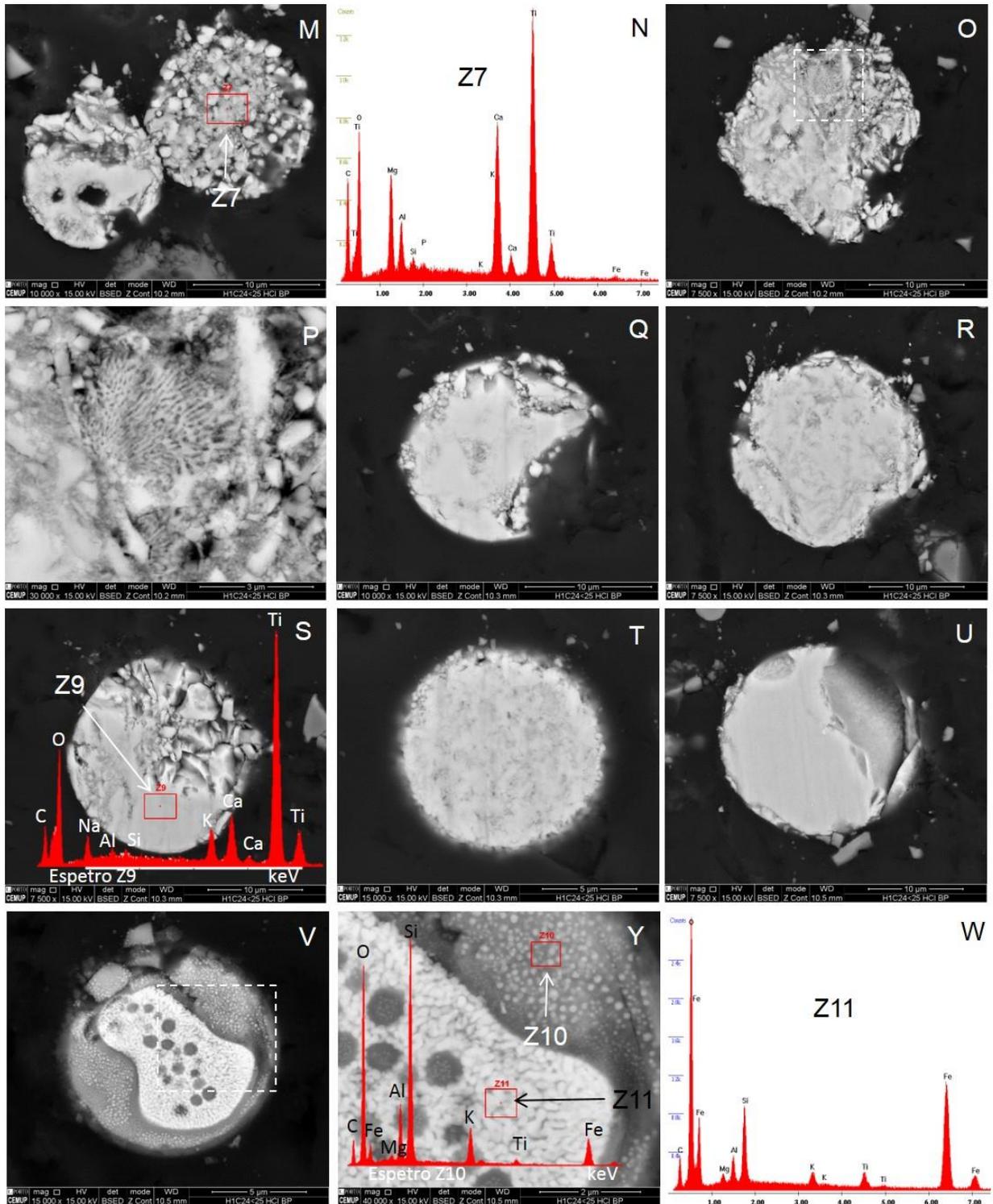
U) Ampliação (×7500) de esfera de titânio (confirmado por EDS);

v) Ampliação (×15 000) de esfera;

Y) Ampliação (×40 000) do quadrado tracejado em “V” e identificação de espectros EDS Z10 de alumino silicato com K, Fe e Ti, e Z11;

W) Espectro EDS Z11 de alumino silicato de ferro;

ESTAMPA 28 (continuação)



## ESTAMPA 29

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração  $\geq 150\mu\text{m}$  (**peneiração húmida**):

A e B) Vista geral da amostra ( $\times 75$ ) e medição de partículas;

C) Vista geral da amostra ( $\times 750$ ) e identificação de espectros EDS Z1, Z2;

D) Espectro EDS Z1 de partícula de ferro com Ca e Si;

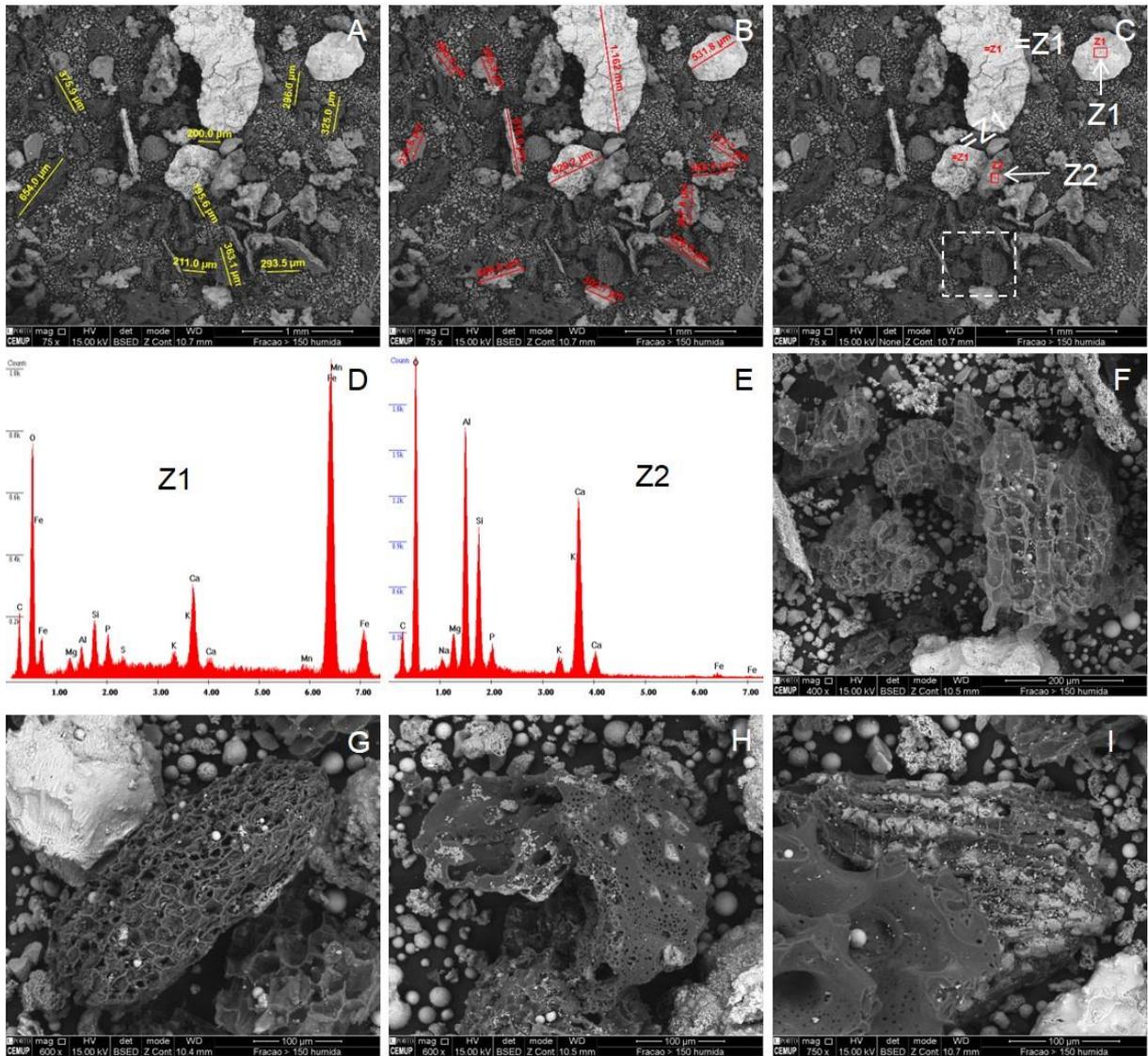
E) Espectro EDS Z2 de alumino silicato de cálcio com Mg, P e K;

F) Ampliação ( $\times 400$ ) do quadrado tracejado em “C”;

G e H) Ampliação ( $\times 600$ ) de partícula;

I) Ampliação ( $\times 750$ ) de partícula;

ESTAMPA 29

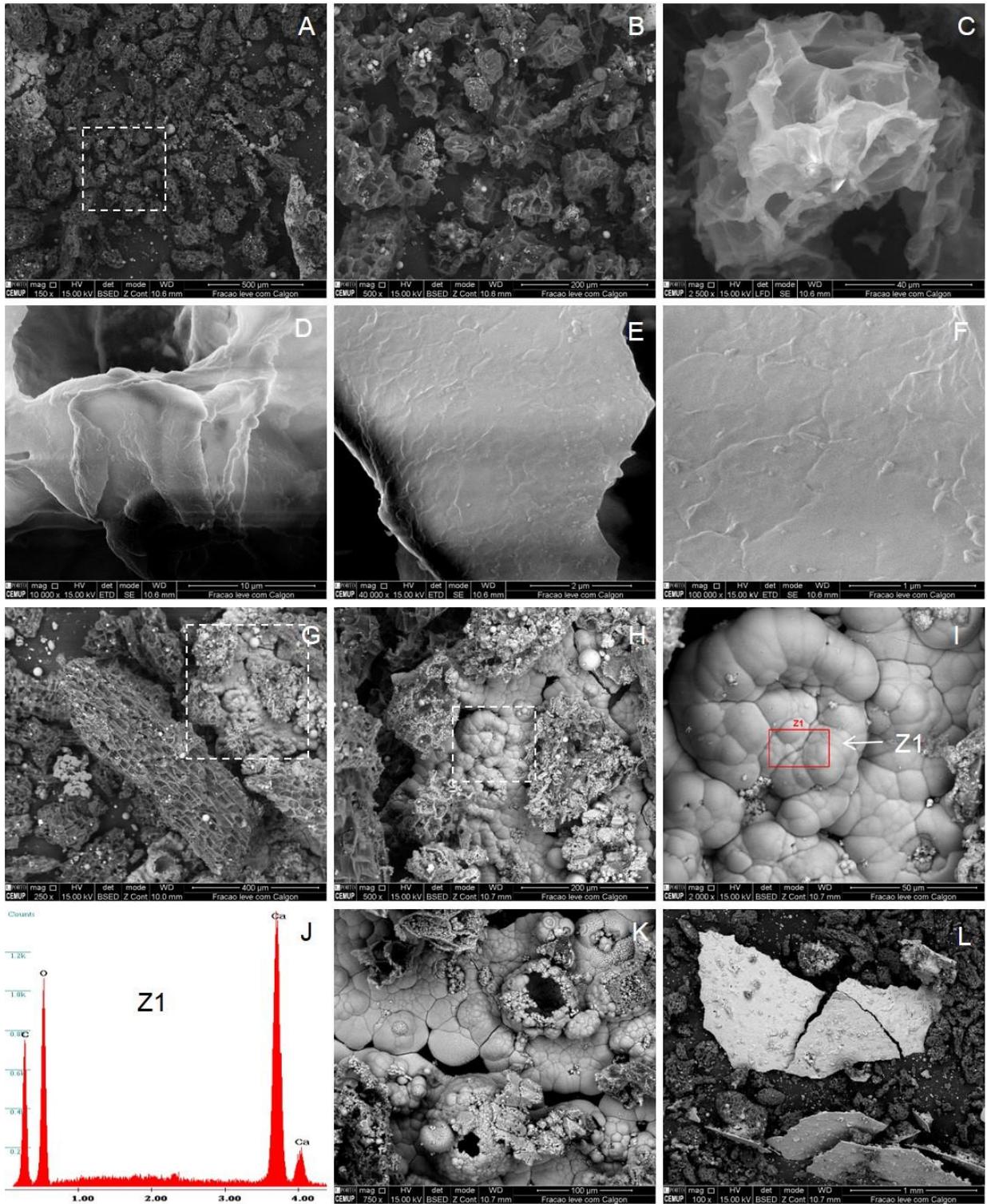


## ESTAMPA 30

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE e SE) e espectros EDS fração leve  
**(Flutuação com Calgon):**

- A) Vista geral da amostra ( $\times 150$ ) (modo BSE);
- B) Ampliação ( $\times 500$ ) do quadrado tracejado em “A” (modo BSE);
- C) Ampliação ( $\times 2000$ ) de partícula (modo SE);
- D) Ampliação ( $\times 10\ 000$ ) de zona não identificada em “C” (modo SE);
- E) Ampliação ( $\times 40\ 000$ ) de zona não identificada em “D” (modo SE);
- F) Ampliação ( $\times 100\ 000$ ) de zona não identificada em “E” (modo SE);
- G) Vista geral da amostra ( $\times 200$ ) (modo BSE);
- H) Ampliação ( $\times 500$ ) do quadrado tracejado em “G” (modo BSE);
- I) Ampliação ( $\times 2000$ ) do quadrado tracejado em “H” e identificação de espectro EDS Z1 (modo BSE);
- J) Espectro EDS Z1 de relíquia de carbonato de cálcio;
- K e L) Vista geral da amostra ( $\times 200$ ) (modo BSE);

ESTAMPA 30



## ESTAMPA 30 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração leve (**Flutuação com Calgon**):

M) Ampliação ( $\times 15\ 000$ ) de esferas;

N) Ampliação do ( $\times 30\ 000$ ) quadrado tracejado em “N”;

## ESTAMPA 31

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração pesada (**Flutuação com Calgon**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 150$ );

B) Ampliação do ( $\times 1000$ ) quadrado tracejado mais à esquerda em “A”;

C) Ampliação do ( $\times 500$ ) quadrado tracejado mais em baixo em “A”;

## ESTAMPA 32

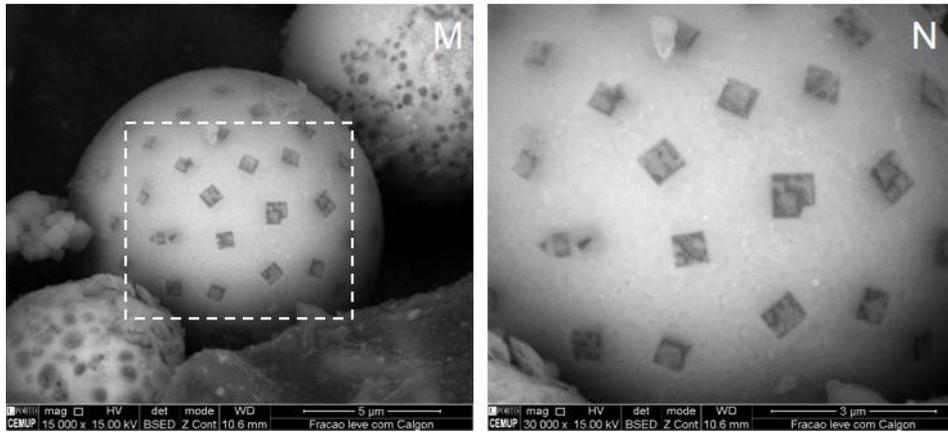
Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração leve (**separação em água, separação com Calgon**):

A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );

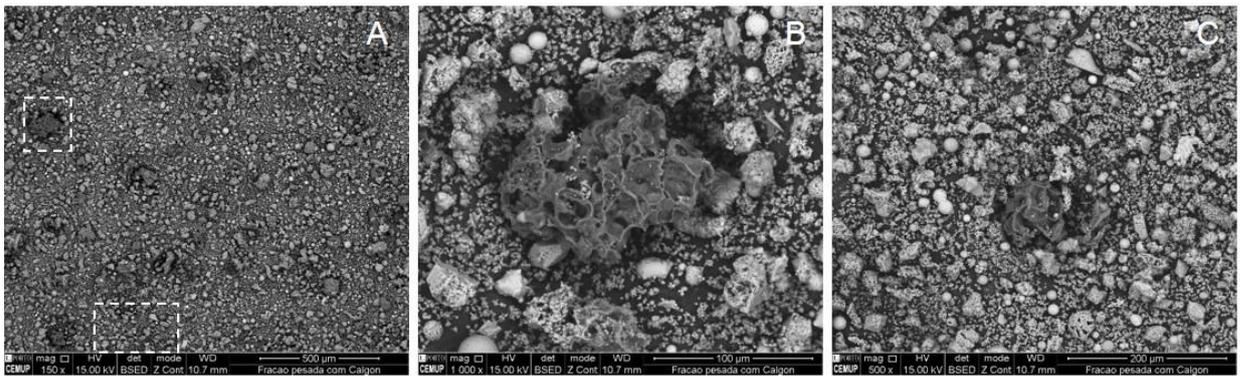
B) Vista geral da amostra ( $\times 200$ ) e identificação de espectro EDS Z1;

C) Espectro EDS Z1 de relíquia de carbonato de cálcio;

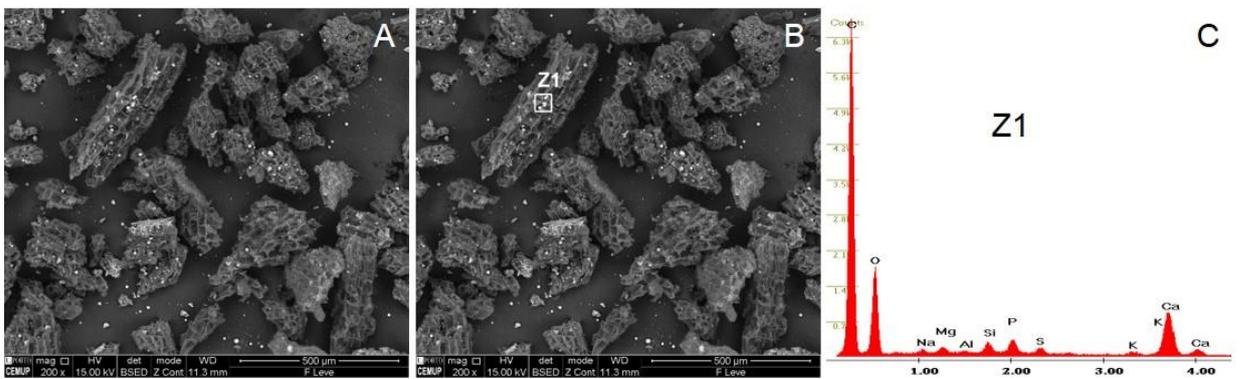
ESTAMPA 30 (continuação)



ESTAMPA 31



ESTAMPA 32

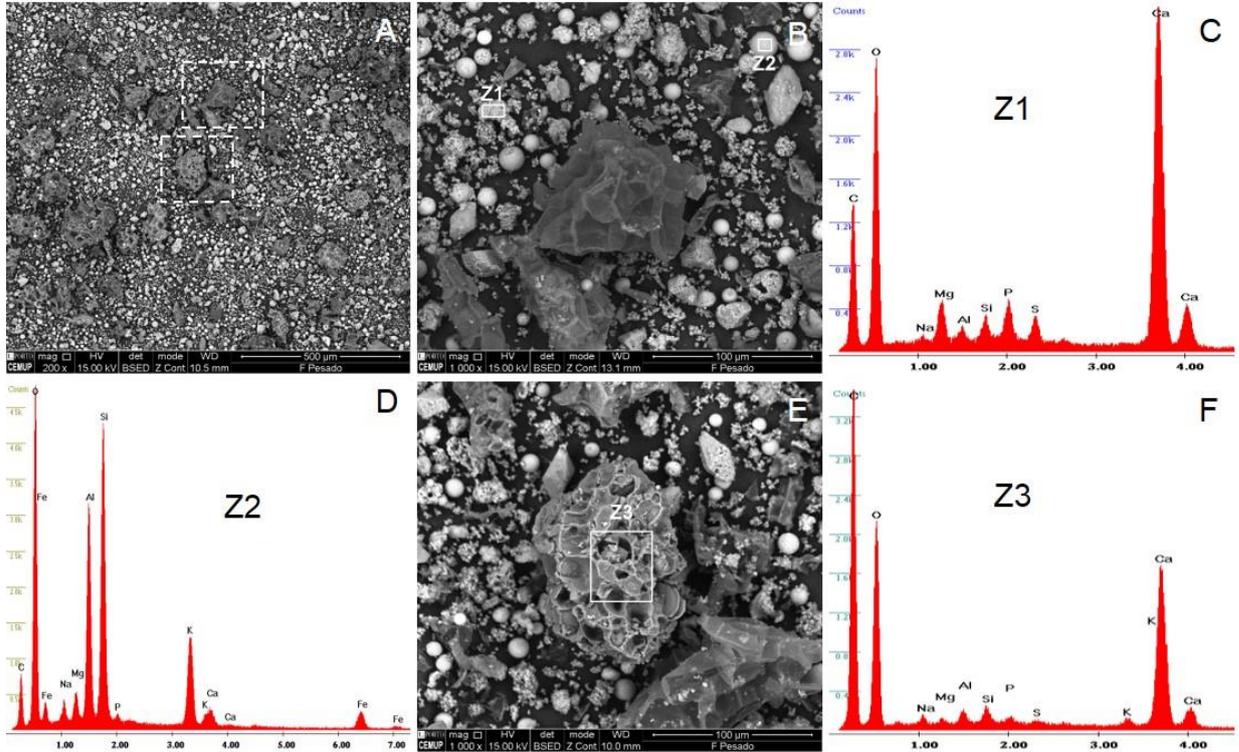


## ESTAMPA 33

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS fração pesada **(separação em água, separação com Calgon)**:

- A) Vista geral da amostra ( $\times 200$ );
- B) Ampliação do ( $\times 1000$ ) quadrado tracejado mais em cima em “A” e identificação de espectros EDS Z1 e Z2;
- C) Espectro EDS Z1 de partícula de cálcio;
- D) Espectro EDS Z2 de partícula de alumino silicato de potássio;
- E) Ampliação do ( $\times 1000$ ) quadrado tracejado mais em baixo em “A” e identificação de espectro EDS Z3;
- F) Espectro EDS Z3 de partícula de cálcio;

ESTAMPA 33

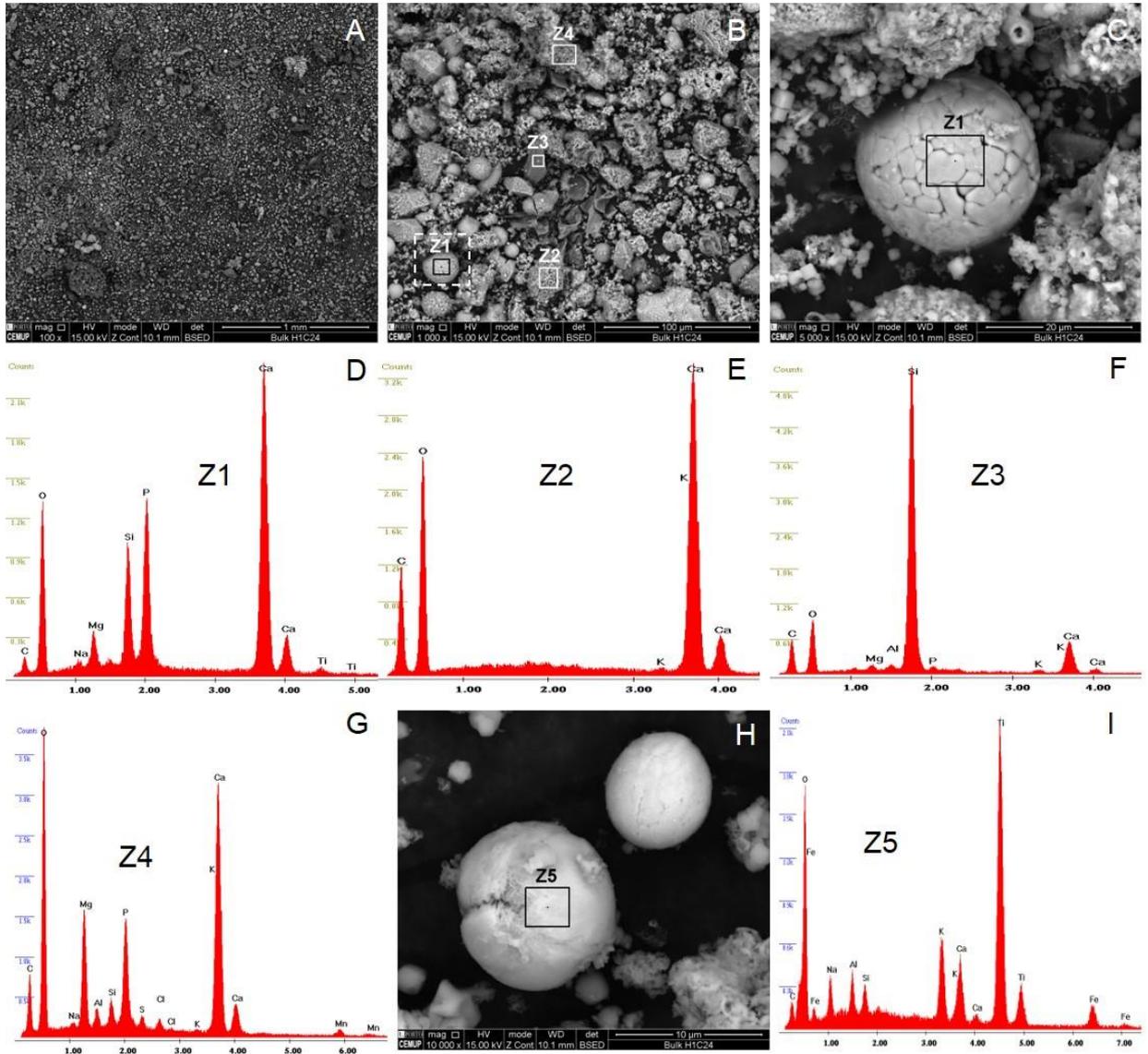


## ESTAMPA 34

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS (**Bulk, ultrassons 60s e Calgon 24h**):

- A) Vista geral da amostra ( $\times 100$ );
- B) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) e identificação dos espectros EDS Z1, Z2, Z3 e Z4;
- C) Ampliação do ( $\times 5000$ ) quadrado tracejado em “B” e identificação de espectro EDS Z1;
- D) Espectro EDS Z1 de esfera de cálcio e fósforo com Si e Mg;
- E) Espectro EDS Z2 de partícula de cálcio;
- F) Espectro EDS Z3 de partícula de silício;
- G) Espectro EDS Z4 de partícula de cálcio com P e Mg;
- H) Ampliação do ( $\times 10\ 000$ ) de esferas e identificação de espectro EDS Z5;
- I) Espectro EDS Z5 de esfera de titânio;

ESTAMPA 34

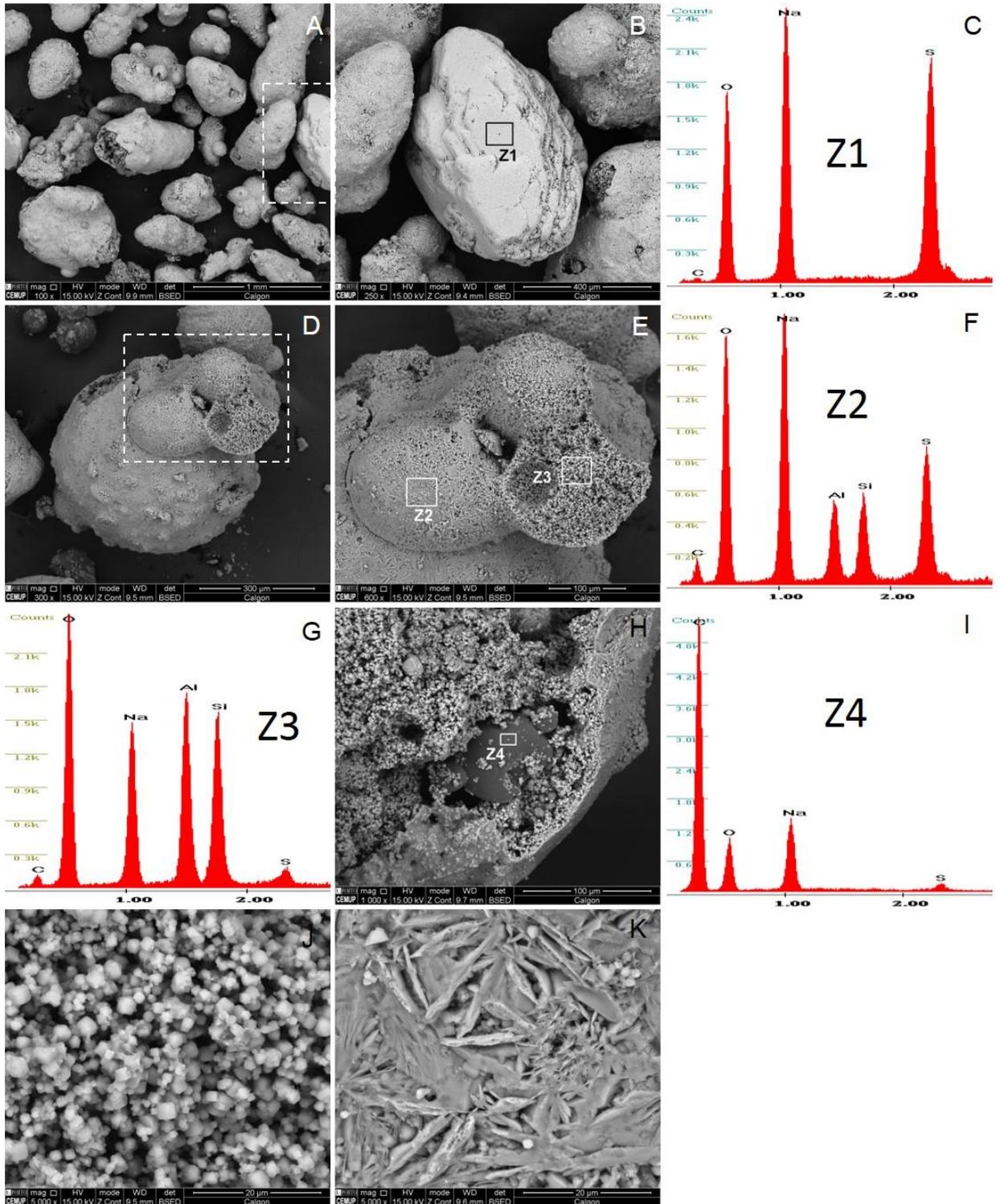


## ESTAMPA 35

Calgon: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS

- A) Vista geral da amostra ( $\times 100$ );
- B) Ampliação do ( $\times 250$ ) quadrado tracejado em “A” e identificação de espectro EDS Z1;
- C) Espectro EDS Z1 de partícula de sulfato de sódio;
- D) Vista geral da amostra ( $\times 300$ );
- E) Ampliação do ( $\times 600$ ) quadrado tracejado em “D” e identificação dos espectros EDS Z2 e Z3;
- F) Espectro EDS Z2 de partícula de sulfato de sódio com Si e Al;
- G) Espectro EDS Z3 de alumino silicato de sódio;
- H) Vista geral da amostra ( $\times 1000$ ) e identificação de espectro EDS Z4;
- I) Espectro EDS Z4 de partícula de sódio;
- J e K) Ampliação ( $\times 5000$ ) de zona não identificada em “H”;

ESTAMPA 35



## ESTAMPA 36

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS, fração < 25 µm  
**(peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h, refluxo com HCl):**

A) Vista geral da amostra (×100);

B) Vista geral da amostra (×200);

C) Vista geral da amostra (×1000) e identificação de espectros EDS Z1, Z2, Z3 e Z4;

D) Ampliação do (×600) quadrado tracejado em “C” e identificação do espectro EDS Z1;

E) Espectro EDS Z1 de esfera de titânio;

F) Espectro EDS Z2 de partícula de silício;

G) Espectro EDS Z3 de partícula de silício;

H) Espectro EDS Z4 de partícula de silício com Al e K;

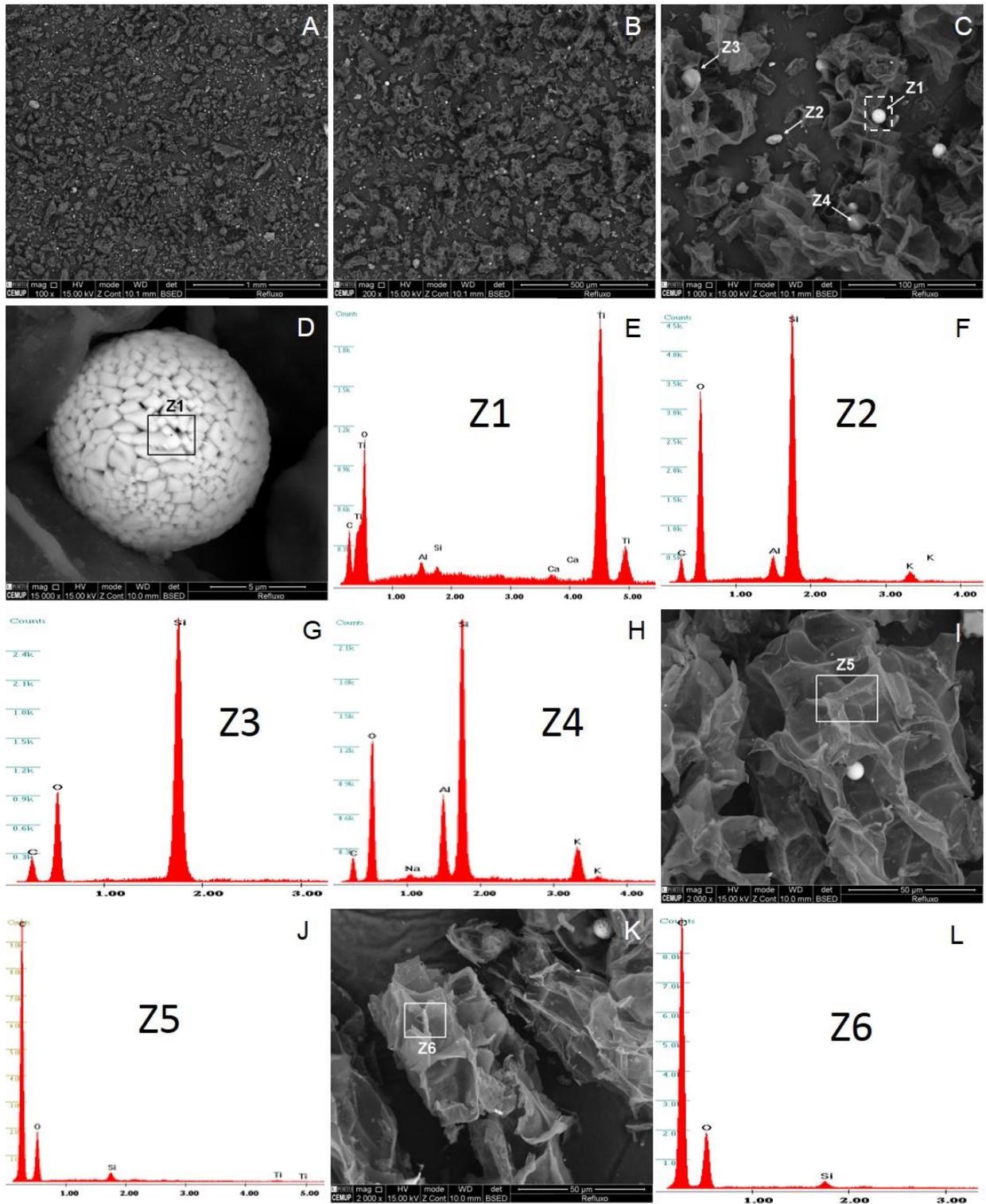
I) Vista geral da amostra (×2000);

J) Vista geral da amostra (×2000) e identificação de espectro EDS Z5;

K) Espectro EDS Z5 de partícula de carbono;

L) Vista geral da amostra (×2000) e identificação de espectro EDS Z6;

ESTAMPA 36



ESTAMPA 36 (continuação)

Cinzas volantes de pó de cortiça: micrografias SEM (modo BSE) e espectros EDS, fração < 25 µm  
**(peneiração húmida, ultrassons 60s e Calgon 24h, refluxo com HCl):**

M) Espectro EDS Z6 de partícula de carbono;

N) Vista geral da amostra (×2000) e identificação de espectro EDS Z7;

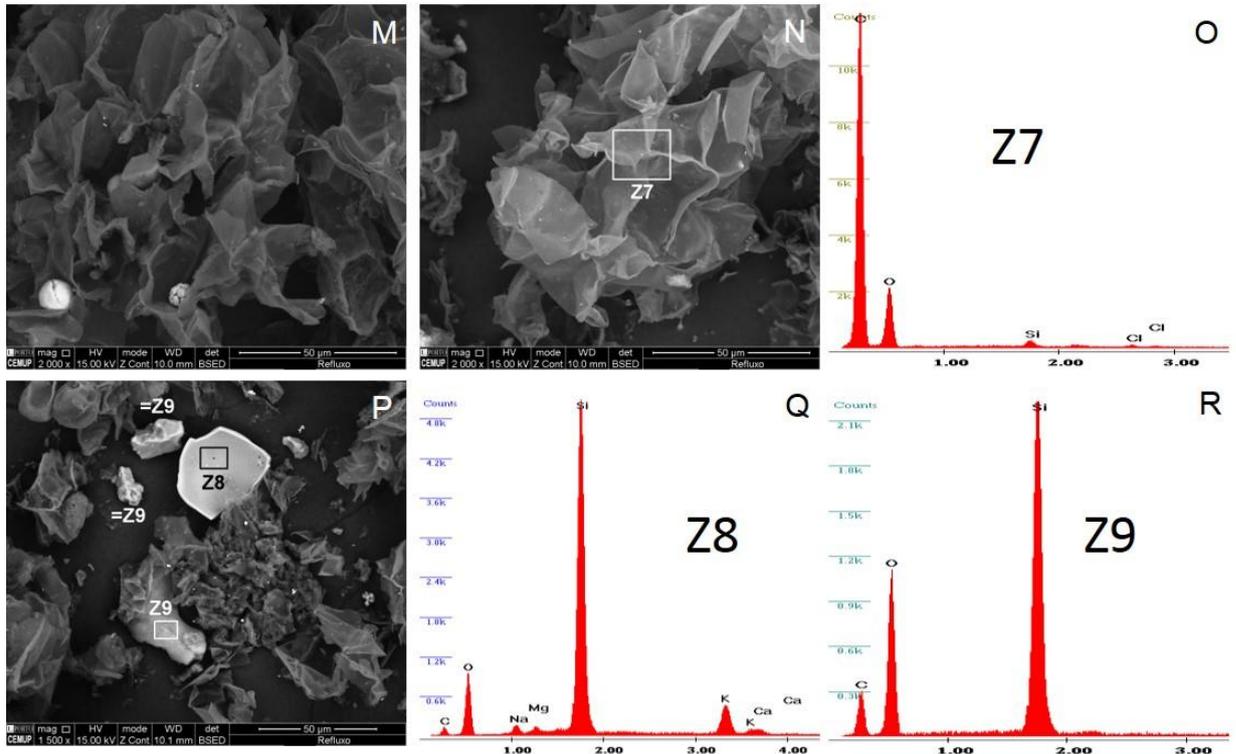
O) Espectro EDS Z7 de partícula de carbono;

P) Ampliação de (×1500) partículas e identificação dos espectros EDS Z8 e Z9;

Q) Espectro EDS Z8 de partícula de silício com K;

R) Espectro EDS Z2 de partícula de silício;

ESTAMPA 36 (continuação)



## ANEXO II – ARTIGOS

**P19. Characterization and concentration of Ti-spheres in fly ash cork powder**Renato Guimarães<sup>1</sup>, Alexandra Guedes<sup>1</sup>, Rui Rocha<sup>2</sup>, Bruno Valentim<sup>1</sup>

Corresponding Author: up200506169@fc.up.pt

<sup>1</sup>*Instituto de Ciências da Terra (Pólo da Faculdade de Ciências U.P.), Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto,* <sup>2</sup>*Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), Portugal*

To decrease the generating of waste by industries, the EU's Framework Directive [1], encourage the reuse of waste materials by classifying them as by-products. As biomass combustion increases so biomass fly ash generated and its disposal increases. However, solutions for biomass fly ash sustainable utilization and environmental safe disposal need to consider improving the knowledge on composition and properties of biomass ash [2].

The purpose of this work is the characterization and concentration of Ti-spheres occurring in cyclone fly ash *Quercus suber* cork powder generated at 1000°C at RELVAS II enterprise (north Portugal).

Seven cork powder fly ash samples (100g each) were manually splitted and treated as follows: sample 1 was kept dried, sample 2 was mixed with 600 ml of water; sample 3–6 were submitted to float/sink in a 600ml water and Calgon (13g) solution for 1h and followed by 1min ultrasounds (sample 3); 1h followed by 60 min ultrasounds (sample 4); 24h followed by 1 min ultrasounds (sample 5); 24h followed by 60 min ultrasounds (sample 6); sample 7 was submitted to 1min ultrasounds followed by 24h in the water\Calgon sink-float solution. Finally, sample 1 was dry sieved and sample 2-7 were wet sieved using a set of 100, 200, 325 and 550 mesh sieves.

The sieve fractions of samples “Bulk” and 7 were mounted in polish blocks according with ISO 7404-2 (2009) and then sliced in two halves perpendicular to the top and bottom faces of the blocks. These were then analyzed by SEM/EDS at the CEMUP (Porto University) using FEI Quanta 400 FEG ESEM / EDAX Genesis X4M instrument.

The results showed high variation between the dry and wet sieving tests. However, it was found that the wet sieving may yield up to 60% of <25 µm fraction, which is interesting for further Ti-spheres concentration since SEM/EDS analysis revealed higher concentration of Ti-spheres in this fraction. These low-size Ti-spheres may be hollow spheres or dense having different compositions, which causes recovery difficulties. Therefore, further studies are needed to optimize their recovery.

**References**

- [1] European parliament and the council of the European Union, 2008. Directive 2008/98/EC on waste and repeating certain directives.  
 [2] Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C. G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. Fuel 105 40–76.

**Acknowledgments**

The authors thank the enterprise RELVAS II – Rolhas de Champanhe, S. A



Contents lists available at ScienceDirect

## International Journal of Coal Geology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ijcoalgeo](http://www.elsevier.com/locate/ijcoalgeo)

## Notes on the occurrence of phosphate mineral relics and spheres (phosphospheres) in coal and biomass fly ash

Bruno Valentim <sup>a,\*</sup>, Deolinda Flores <sup>a</sup>, Alexandra Guedes <sup>a</sup>, Renato Guimarães <sup>a</sup>, Neha Shreya <sup>b</sup>, Biswajit Paul <sup>b</sup>, Colin R. Ward <sup>c</sup><sup>a</sup> Instituto de Ciências da Terra (Pólo da Faculdade de Ciências U.P.), Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Portugal<sup>b</sup> Indian School of Mines, Department of Environmental Science and Engineering, Dhanbad 826004, Jharkhand, India<sup>c</sup> School of Biological, Earth and Environmental Sciences, University of New South Wales, Australia

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 30 November 2015

Received in revised form 18 December 2015

Accepted 18 December 2015

Available online 19 December 2015

## Keywords:

Coal

Fly ash

SEM/EDS

Phosphorus

Minerals

Phosphates

Spheres

## ABSTRACT

The occurrence of phosphorus minerals in coal is common, and its study is mainly related with the metallurgical coke making.

Large amounts of phosphorus are emitted from coal and biomass combustion units and less direct methods, such as carbon black, are used for tracking stationary combustion sources of phosphorus.

During the study of fly ash from coal burning power plants in the state of Jharkand, India, using XRD, SEM/EDS, XRF, ICP-MS and leaching tests, it was found that P-bearing spheres have unique visual characteristics. Therefore, this study is thought to represent the first time that P-spheres in coal fly ash are described and herein named as "phosphospheres". To complement their characterization and how they form other fly ash types such as *Quercus suber* cork and chicken litter fly ashes were also studied using SEM.

Under the SEM the phosphospheres are brighter than the associated aluminosilicate spheres, they may show a spongy (or "punctuated") structure, have a high P-peak in the EDS profile, and their cross-sections typically show a "pomegranate" texture resulting from immiscible silicate and phosphate melts and the segregation of the P when the glassy matrix is still in a fluid stage. Therefore, with these unique characteristics, phosphospheres are easily recognized, and may be used as a direct method for phosphorus tracking.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.