



**Beatriz Mariano
Ventura**

**Estudo e caracterização de pellets produzidos a
partir do engaço da uva**



**Beatriz Mariano
Ventura**

**Estudo e caracterização de pellets produzidos a
partir do engaço da uva**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e em ambiente industrial do Engenheiro João Vítor António Marto, da empresa Omnipellets.

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Leonel Jorge Ribeiro Nunes

Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Economia, Gestão, Engenharia Industrial e Turismo da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Começo por agradecer aos meus orientadores, Professor Doutor Luís Tarelho e Engenheiro João Marto, pela disponibilidade e orientação.

A todos os colaboradores da empresa Omnipellets, em especial à Engenheira Cláudia Sousa que sempre se mostrou disponível para ajudar e encontrar soluções para as adversidades deste percurso.

Ao Professor Doutor Dmitry Evtyugin que me ajudou desde o início propondo o tema apresentado bem como ao longo de todo o trabalho.

Ao Centro da Biomassa para a Energia e em especial à Doutora Elsa Cancela.

Ao Engenheiro Félix Charvet, à Professora Doutora Ana Fernandes e à Engenheira Ana Caço pela disponibilidade e auxílio na realização do ensaio de combustão, poder calorífico e TGA, respetivamente.

Por último quero agradecer a toda a minha família e amigos por todo o apoio e motivação ao longo do meu percurso.

palavras-chave

Biomassa, pellets, engaço da uva, caracterização, combustão

resumo

A consciencialização ambiental tem vindo a aumentar, tendo levado ao interesse crescente na valorização material e energética da biomassa. Por outro lado, a legislação é cada vez mais restrita no que diz respeito ao tratamento de resíduos agrícolas.

Assim, na presente dissertação estudaram-se e caracterizaram-se pellets produzidos a partir do engaço da uva.

Na produção dos pellets foram estudados diferentes teores de humidade, de modo a verificar qual a sua influência nas características físicas do pellet.

A nível de caracterização física foram analisados parâmetros como a dimensão, densidade aparente, teor de finos e durabilidade mecânica. Todos eles apresentaram resultados satisfatórios e competitivos com os pellets existentes no mercado.

A nível de caracterização química realizou-se análise imediata, análise elementar, TGA em atmosfera oxidante, poder calorífico e análise de inorgânicos das cinzas. Também o poder calorífico apresentou um resultado satisfatório, 16,65 MJ/kg, em base tal e qual. Contudo o elevado teor de cinzas obtido na análise imediata, 5,76%, indica limitações desta matéria-prima.

Estes efeitos negativos das cinzas foram observados durante a experiência de combustão realizada onde houve acumulação de cinzas no equipamento, impedindo a queima dos pellets de engaço da uva. Durante a experiência de combustão dos pellets de engaço da uva, foi realizada a monitorização da composição dos gases de combustão, tendo-se observado a emissão de alguns compostos de combustão incompleta, como por exemplo o CO.

Do trabalho realizado conclui-se que o engaço da uva é uma matéria-prima com potencial de utilização, e devem-se estudar formas de melhorar as suas características como combustível, nomeadamente aplicando um pré-processamento que pode inclusivamente incluir a sua mistura com outros tipos de biomassa ou até a sua utilização em tecnologias alternativas de valorização energética.

keywords

Biomass, pellets, grape stalks, characterization, combustion

abstract

Environmental awareness has been increasing and consequently a valorisation of biomass and interest in its use is verified. Furthermore, legislation is becoming more restricted, so it is necessary to create new solutions for the agriculture residues.

In this dissertation, pellets produced from grape stalks were studied and characterized.

Different moisture contents were considered in order to analyse the influence of this factor on the physical characteristics of the pellets.

For the physical characterization different tests were performed: size, bulk density, fines content and mechanical durability. All of them presented good and competitive results when compared to current pellets in the market.

Regarding chemical characterization, the analysed variables were: moisture, ashes, volatiles and fixed carbon content, CHNS analysis, TGA with oxidizing atmosphere, calorific value and inorganic analysis of the ashes. The calorific value also presented a good result, 16,65 MJ/kg. However, the high ash content, 5,76%, indicates a limitation of this material.

This was verified in the combustion test, where accumulation of ashes in the equipment prevented the burning of the pellets. In this same test, the emission of gases was controlled. It occurred incomplete combustion.

It is concluded that grape stalks are a material with good potential and studies must be developed, including at the level of equipment more suitable to its use.

Índice

Lista de figuras	viii
Tabelas	x
Nomenclatura.....	xi
Acrónimos.....	xi
1. Enquadramento e objetivos	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos propostos.....	1
1.3. A empresa.....	2
2. Introdução	3
2.1. Biomassa.....	3
2.2. Pellets	5
2.2.1. Processo.....	6
2.2.1.1. Recolha e transporte da matéria-prima.....	7
2.2.1.2. Armazenagem, destroçamento e crivagem.....	7
2.2.1.3. Secagem.....	8
2.2.1.4. Condicionamento.....	10
2.2.1.5. Peletização.....	10
2.2.1.6. Arrefecimento.....	11
2.2.1.7. Remoção dos finos.....	11
2.2.1.8. Embalagem e distribuição.....	11
2.2.2. Caracterização.....	12
2.2.2.1. Certificação.....	14
2.2.3. Combustão dos pellets.....	14
2.2.3.1. Poluentes	15
2.2.3.2. Formação de cinzas	15
2.3. Engaço da uva.....	16
3. Procedimento experimental.....	19
3.1. Matéria-prima	19
3.2. Produção dos pellets	20
3.3. Caracterização dos pellets	21
3.3.1. Testes físicos	22
3.3.1.1. Dimensão dos pellets	22
3.3.1.2. Densidade aparente.....	22
3.3.1.3. Teor de finos	23
3.3.1.4. Durabilidade mecânica	23
3.3.2. Testes químicos.....	24
3.3.2.1. Análise imediata	24
3.3.2.2. Análise elementar	25
3.3.2.3. Poder calorífico.....	25

3.3.2.4.	Análise termogravimétrica	27
3.3.2.5.	Análise de inorgânicos das cinzas.....	28
3.3.3.	Ensaio de combustão.....	28
4.	Resultados e discussão	33
4.1.	Matéria-prima	33
4.2.	Produção dos pellets	34
4.3.	Caracterização dos pellets	36
4.3.1.	Testes físicos	36
4.3.1.1.	Dimensão dos pellets	36
4.3.1.2.	Densidade aparente.....	37
4.3.1.3.	Teor de finos	38
4.3.1.4.	Durabilidade mecânica	39
4.3.2.	Testes químicos.....	40
4.3.2.1.	Análise imediata	40
4.3.2.2.	Análise elementar	41
4.3.2.3.	Poder calorífico	42
4.3.2.4.	Análise termogravimétrica	43
4.3.2.5.	Análise de inorgânicos das cinzas.....	45
4.3.3.	Ensaio de combustão.....	46
5.	Comparação com pellets de outras biomassas.....	53
5.1.	Características físicas	53
5.2.	Características químicas.....	54
6.	Conclusão e trabalho futuro.....	55
7.	Bibliografia.....	57
A.	Anexos	61
A.1.	Caracterização física	61
A.2.	Caracterização química	63
A.3.	Ensaio de combustão.....	64
A.3.1.	Equipamento	64
A.3.2.	Resultados	66
A.4.	Demonstração de cálculo	74

Lista de figuras

Figura 1 – Evolução mundial da produção de pellets, em milhões de toneladas. ^[16]	5
Figura 2 – Produção e consumo de pellets, em milhões de toneladas, a nível mundial e respetivo crescimento entre 2016 e 2017. ^[16]	5
Figura 3 – Consumo mundial industrial e doméstico de pellets, em toneladas e percentagem, à data de 2017. ^[16]	6
Figura 4 – Esquema do processo de produção dos pellets de madeira certificados.....	7
Figura 5 – Volume de produção total de vinho, em hectolitros. ^[27]	16
Figura 6 – Determinação do teor de humidade da matéria-prima.....	19
Figura 7 – Moinho de facas.....	20
Figura 8 – Crivo de 2 mm do moinho de facas.....	20
Figura 9 – Peletizadora.....	21
Figura 10 – Cadinho com pellets tal e qual colocados no suporte da bomba, com o respetivo fusível.....	26
Figura 11 – Esquema de funcionamento da salamandra. ^[44]	29
Figura 12 – Termopares T1, T2 e T3 da câmara de combustão. ^[45]	30
Figura 13 – Granulometria obtida com crivo de 2 mm.....	34
Figura 14 – Pellets com teor de humidade de 12,16%.....	35
Figura 15 – Pellets com teor de humidade de 22,21%.....	35
Figura 16 – Pellets desintegrados, dia 2.....	35
Figura 17 – Diâmetro e comprimento, em milímetros, de uma amostra de 50 pellets de cada um dos dias de produção.....	37
Figura 18 – Densidade aparente em função do teor de humidade, dos diferentes ensaios.....	38
Figura 19 – Cinzas obtidas a partir da matéria-prima seca.....	41
Figura 20 – TGA e dTGA da amostra de engaço da uva moído.....	44
Figura 21 – Temperatura registada em diferentes pontos da câmara de combustão do queimador a pellets ao longo do ensaio de combustão, para os pellets Omnipellets e de engaço da uva.....	46
Figura 22 – Caudal volumétrico do ar primário e concentração de O ₂ nos gases de exatã ao longo do ensaio de combustão, para os pellets Omnipellets e de engaço da uva.....	47
Figura 23 – Concentração de CO ₂ , O ₂ e CO ao longo do ensaio de combustão, para os pellets Omnipellets e de engaço da uva.....	48
Figura 24 – Concentração média em base seca, em ppm, dos gases emitidos durante a combustão dos pellets Omnipellets e de engaço da uva.....	49
Figura 25 – Concentração, em ppm, do metano, etano e ácido clorídrico ao longo do ensaio de combustão, para os pellets Omnipellets e de engaço da uva.....	50
Figura 26 – Concentração, em ppm, do monóxido de azoto e dióxido de enxofre ao longo do ensaio de combustão, para os pellets Omnipellets e de engaço da uva.....	51
Figura 27 – Grelha da câmara de combustão no fim do ensaio de combustão.....	52
Figura 28 – Cinzas e inqueimados resultantes do ensaio de combustão.....	52
Figura 29 – Curva da temperatura em função do tempo do ácido benzóico.....	63
Figura 30 – Curva da temperatura em função do tempo dos pellets de engaço da uva, dos diferentes ensaios.....	63
Figura 31 – Esquema de equipamento para o ensaio de combustão. ^[45]	64

Figura 32 – Gráficos de monitorização e controlo do ensaio de combustão.....	65
Figura 33 – Perfil de concentração de dióxido de carbono ao longo do tempo.....	67
Figura 34 – Perfil de concentração de monóxido de carbono ao longo do tempo.....	67
Figura 35 – Perfil de concentração de óxido nitroso ao longo do tempo.....	68
Figura 36 – Perfil de concentração de monóxido de azoto ao longo do tempo.....	68
Figura 37 – Perfil de concentração de dióxido de azoto ao longo do tempo.....	69
Figura 38 – Perfil de concentração de óxidos de azoto ao longo do tempo.....	69
Figura 39 – Perfil de concentração de dióxido de enxofre ao longo do tempo.....	70
Figura 40 – Perfil de concentração de amoníaco ao longo do tempo.....	70
Figura 41 – Perfil de concentração de ácido clorídrico ao longo do tempo.....	71
Figura 42 – Perfil de concentração de ácido fluorídrico ao longo do tempo.....	71
Figura 43 – Perfil de concentração de metano ao longo do tempo.....	72
Figura 44 – Perfil de concentração de etano ao longo do tempo.....	72
Figura 45 – Perfil de concentração de etileno ao longo do tempo.....	73
Figura 46 – Perfil de concentração de propano ao longo do tempo.....	73
Figura 47 – Perfil de concentração de hexano ao longo do tempo.....	74
Figura 48 – Perfil de concentração de formaldeído ao longo do tempo.....	74

Tabelas

Tabela 1 – Determinação do teor de humidade do engaço da uva.	33
Tabela 2 – Teor de cinzas da matéria-prima, saco B.	34
Tabela 3 – Controlo do teor de humidade durante o processo de peletização para o dia 1.....	35
Tabela 4 – Média e desvio padrão, em milímetros, das diferentes amostras de 50 pellets.	36
Tabela 5 – Densidade aparente, em quilograma por metro cúbico, dos diferentes ensaios.	37
Tabela 6 – Teor de finos, em percentagem em massa, obtido nos diferentes ensaios.....	39
Tabela 7 – Durabilidade mecânica, em percentagem, obtida nos diferentes ensaios.....	39
Tabela 8 – Teor de voláteis do engaço da uva utilizado para a produção dos pellets de diferentes ensaios e respetivo valor médio, em percentagem mássica para base seca.	40
Tabela 9 – Teor de cinzas de diferentes ensaios e respetivo valor médio, em percentagem mássica para base seca.	40
Tabela 10 – Teor de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, em percentagem mássica.	41
Tabela 11 – Análise elementar pellets Omnipellets.	42
Tabela 12 – Poder calorífico superior obtido pela correlação experimental, em base seca.	42
Tabela 13 – Valores do ensaio de calibração com ácido benzóico.....	43
Tabela 14 – Valores dos ensaios com pellets de engaço da uva, em base tal e qual.....	43
Tabela 15 – Concentração, em grama por quilograma de cinzas, de alguns elementos químicos analisados nas cinzas recolhidas na grelha da salamandra após a experiência de combustão.	45
Tabela 16 – Teor de inqueimados, em percentagem, das cinzas resultantes do ensaio de combustão.....	52
Tabela 17 – Especificações das características físicas certificadas pelo Sistema BIOmasud, classe B.....	53
Tabela 18 – Especificações das características químicas certificadas pelo Sistema BIOmasud, classe B.	54
Tabela 19 – Teor de humidade da matéria-prima, em percentagem.	61
Tabela 20 – Diâmetro e comprimento das diferentes amostras dos pellets, respetivos aos diferentes dias, em milímetro.	61
Tabela 21 – Concentração, em ppm, dos gases emitidos na queima dos pellets.	66

Nomenclatura

A	Teor de cinzas	%
BD	Densidade aparente	kg/m ³
c	Comprimento	mm
CF	Teor de carbono fixo	%
C _p	Capacidade calorífica	cal/mol.K
d	Diâmetro	mm
DU	Durabilidade mecânica	%
F	Teor de finos	%
H	Entalpia	cal/mol
I	Teor de inqueimados	%
m	Massa	g
M	Teor de humidade	%
n	Número de moles	mol
PCI	Poder calorífico inferior	MJ/kg
PCS	Poder calorífico superior	MJ/kg
Q _v	Caudal volumétrico	m ³ /h
q	Calor absorvido/libertado	cal
R	Constante dos gases perfeitos	cal/mol.K
T	Temperatura	°C ou K
t	tempo	hh:mm:ss
U	Energia interna	cal
V	Volume	dm ³
Vo	Teor de voláteis	%

Acrónimos

A	Cinzas
Al	Alumínio
As	Arsénio
bh	Base húmida
bs	Base seca
C	Carbono
C ₂ H ₄	Etileno
C ₂ H ₆	Etano
C ₃ H ₈	Propano
C ₆ H ₁₄	Hexano
Ca	Cálcio

Cd	Cádmio
CF	Carbono fixo
CH ₄	Metano
CHOH	Formaldeído
Cl	Cloro
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Co	Cobalto
Cr	Crómio
Cu	Cobre
cal	Calorímetro
comb	Combustão
Fe	Ferro
fq	Fusível queimado
fus	Fusível
H	Hidrogénio
H ₂ O	Água
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
Hg	Mercúrio
I	Inqueimados
ICP	Fonte de Plasma Acoplado
K	Potássio
M	Humidade
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdénio
N	Azoto
N ₂ O	Óxido nitroso
Na	Sódio
NH ₃	Amoníaco
Ni	Níquel
NO	Monóxido de azoto
NO _x	Óxidos de azoto
NO ₂	Dióxido de azoto
O	Oxigénio
O ₂	Oxigénio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
S	Enxofre
Si	Silício
SO ₂	Dióxido de enxofre

TGA	Análise termogravimétrica
TOC	Carbono orgânico total
V	Vanádio
Vo	Voláteis
Zn	Zinco

1. Enquadramento e objetivos

No primeiro capítulo apresenta-se o enquadramento e objetivos do trabalho proposto bem como uma breve apresentação da empresa que auxiliou na realização do mesmo.

1.1. Enquadramento

Face às condições da sociedade atual - aumento populacional, crescimento da procura e conseqüente pressão sobre os recursos naturais – é essencial recorrer a opções mais sustentáveis. A consciencialização ambiental tem assim vindo a aumentar ao longo dos últimos anos, havendo cada vez uma maior preocupação em diminuir os impactos negativos no meio ambiente.

Entre muitas outras medidas, verifica-se uma valorização dos recursos energéticos renováveis. Concretamente o recurso à biomassa para produção de calor e energia elétrica tem aumentado, notando-se um interesse relevante não só na sua investigação como também na sua utilização.^{[1],[2]}

Assim, visando um maior aproveitamento dos recursos e conseqüente valorização económica dos mesmos, surgiu o tema desta dissertação onde se pretende desenvolver um novo produto. Foram estudados e caracterizados pellets produzidos a partir do engaço da uva, sendo este um subproduto da produção vinícola.

O tema em questão assenta no conceito de Economia Circular, indo de encontro à maior preocupação, por parte da indústria, em reduzir, reutilizar, recuperar e reciclar materiais e energia. Desse modo, é possível um maior aproveitamento dos recursos e conseqüente valorização económica dos mesmos. Tal envolve a inovação de processos, produtos e negócios que conduzem à otimização dos recursos, havendo assim o desenvolvimento de novos produtos e serviços economicamente viáveis e ecologicamente eficientes.^[3]

Por outro lado, o tema proposto vai ainda de encontro à necessidade de soluções sustentáveis para os resíduos agrícolas que carecem cada vez de maior atenção.^[4]

1.2. Objetivos propostos

O presente trabalho tem como objetivo o estudo e caracterização física e química dos pellets feitos a partir do engaço da uva. Para tal, recorreu-se à sua produção e posterior caracterização, pretendendo-se verificar se este produto vai ao encontro a uma solução sustentável e viável do aproveitamento energético do engaço da uva.

1.3. A empresa

A Martos é uma empresa que se dedica à transformação e comercialização de madeiras, paletes, pellets e subprodutos da transformação da madeira (serrim, casca e estilha), situada no Parque Industrial das Areias, Colmeias, Leiria. Fundada em 1981, tem vindo a expandir o negócio, adaptando-se às necessidades do mercado.

O Grupo Martos inclui a Martosfrota, responsável pelo transporte das mercadorias, e a Nelsimar, dedicada à área da carpintaria.

Mais recentemente, em 2010, foi fundada a Omnipellets, dedicada ao aproveitamento dos subprodutos de madeira gerados pelas unidades do grupo e a sua transformação em pellets, um biocombustível 100% natural e sustentável. Com a entrada em funcionamento da Omnipellets o grupo Martos concretiza o fecho de um ciclo produtivo assente no conceito de Economia Circular. Toda a matéria-prima que entra é utilizada e reaproveitada, mantendo-se no ciclo produtivo durante mais tempo e com maior valor acrescentado.

A Omnipellets recebe maioritariamente estilha e serrim de pinheiro bravo, consumindo ainda outras espécies, em menor percentagem. A matéria-prima recebida na forma de serrim ou estilha provém essencialmente das unidades transformadoras do Grupo Martos, cerca de 80%, contando também com alguns fornecedores externos, mantendo assim ligação com a indústria local e garantindo o abastecimento de matéria-prima com a qualidade necessária à produção de pellets. Recebe ainda diferentes tipos de biomassa para consumo na fornalha, permitindo a produção de calor, usada na etapa de secagem.

2. Introdução

No segundo capítulo são desenvolvidos os temas necessários à contextualização e compreensão do trabalho proposto, designadamente a biomassa, os pellets e o processo de combustão.

2.1. Biomassa

A biomassa é uma fonte de energia renovável de produção energética podendo ser aplicada na produção de energia elétrica, térmica e mecânica, ou seja, para a produção de eletricidade, calor e combustível.

Até meados dos anos 80, a biomassa supria a grande maioria das necessidades mundiais de energia e combustível. Nos países industrializados, este recurso deixou de ser utilizado à medida que a Era do combustível fóssil começou. Contudo, com o início da primeira crise do petróleo, a biomassa foi novamente um recurso considerado, como forma de reduzir a dependência aos combustíveis fósseis.^[5]

Os produtos possíveis de utilizar para a obtenção de biomassa são diversificados, sendo oriundos de vegetais não lenhosos (sacarídeos, celulósicos, amiláceos, aquáticos e oleaginosas), vegetais lenhosos (madeiras), resíduos orgânicos (agrícolas, urbanos e industriais) e biofluidos (óleos vegetais).^{[6],[7]}

A biomassa é constituída por celulose, hemiceluloses, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amidos, água, hidrocarbonetos, cinzas, entre outros compostos. O teor de cada composto varia dependendo da espécie, tipo de tecido vegetal, estágio de crescimento e condições de crescimento. O principal constituinte da biomassa é o carbono, apresentando um teor de 30 a 60%, em base seca, dependendo do teor de cinzas. Devido à estrutura dos carboidratos, a biomassa é altamente oxigenada, quando comparada aos combustíveis fósseis convencionais. Apresenta, tipicamente, um teor de oxigénio entre os 30 e os 40%, em base seca. Segue-se o hidrogénio, compreendendo tipicamente 5 a 6%, em base seca. Geralmente, azoto, enxofre e cloro podem ser encontrados em quantidade inferior a 1%, em base seca, contudo para algumas matérias-primas esse valor é superior. Assim, a composição variável da biomassa, leva a constituintes inorgânicos diferentes. Estes são importantes visto estarem associados a problemas críticos de incrustação e escória e também a emissões de poluentes. Metais alcalinos e alcalino-terrosos, em combinação com outros elementos combustíveis, como sílica e enxofre, e facilitado pela presença de cloro, são responsáveis por muitas reações indesejáveis nos fornos de combustão e caldeiras.^[8]

Qualquer processo de energia baseado em biomassa começa com a captura da luz solar, sendo a energia da luz solar armazenada nas ligações químicas dos compostos. Dá-se assim o processo de fotossíntese e conseqüente produção de glicose. As reações

bioquímicas subsequentes levam à produção de muitos outros compostos onde alguns apresentam valor comercial.^{[6],[7],[9]} Os compostos de maior relevância para extrair combustíveis da biomassa são a glicose, amido, celulose, hemicelulose e outros açúcares e lenhina.^[10]

A biomassa apresenta a grande vantagem de auxiliar no abrandamento do aquecimento global, uma vez que não existe acumulação de CO₂. Tal deve-se ao facto de para uma igual quantidade de biomassa cultivada e queimada, a quantidade de CO₂ libertada na combustão é compensada pela absorção da biomassa cultivada.^[9] Contudo, é sempre necessário assegurar um uso da biomassa de forma sustentável e garantir que os problemas de poluição do ar, associados a este tipo de recurso, seja controlado e reduzido.^[10]

Existem diversas formas de obter energia a partir da biomassa:^[11]

- Combustão direta da biomassa;
- Combustão após processos físicos simples, envolvendo, por exemplo, separação, moagem, compressão e/ou secagem;
- Processamento termoquímico para melhorar o biocombustível - os processos envolventes tratam-se de pirólise, gasificação e liquefação;
- Processamento biológico - envolve processos naturais como a digestão anaeróbica e fermentação, sob condições favoráveis, levando também à obtenção de combustível gasoso ou líquido.

Especificamente no que diz respeito à densificação da biomassa podem obter-se pellets e briquetes. Esta densificação é um meio de transformar subprodutos biomássicos de baixo valor em produtos que podem ser utilizados como combustível, a nível industrial, serviços e doméstico. Existem ainda aplicações não energéticas como, por exemplo, para pavimentos e mobiliário. Assim, estes podem ser aplicados em pequena e grande escala tendo ainda como grande vantagem a diversidade de subprodutos que lhe podem dar origem. Note-se que estes fatores influenciam a facilidade da sua aplicação, o seu custo de produção, rentabilidade, entre outros.^[9]

Os fatores que controlam o processo de densificação são o teor de humidade, o tamanho das partículas, a forma e o teor da matéria fibrosa e não-fibrosa, bem como da lenhina.^[12]

A biomassa apresenta, contudo, a desvantagem de conter um baixo poder calorífico quando comparada aos combustíveis fósseis. O poder calorífico da biomassa não ultrapassa os 20 MJ/kg, enquanto alguns combustíveis fósseis atingem valores superiores a 40 MJ/kg.^[8] Em adição, a sua maioria apresenta uma baixa densidade aparente, elevado teor de humidade e alto teor de oxigénio, relativamente aos combustíveis fósseis.^[13]

2.2. Pellets

Os pellets de madeira começaram a ser produzidos na Europa e na América do Norte aquando da crise de petróleo de 1973.^[14] Desde então, tem-se verificado um crescimento na produção e consumo dos pellets.^[15]

A evolução mundial da produção dos pellets, em milhões de toneladas, entre o ano 2000 e 2017 é apresentado na Figura 1, onde entre o ano 2000 e 2011 é representado o total a nível mundial.^[16]

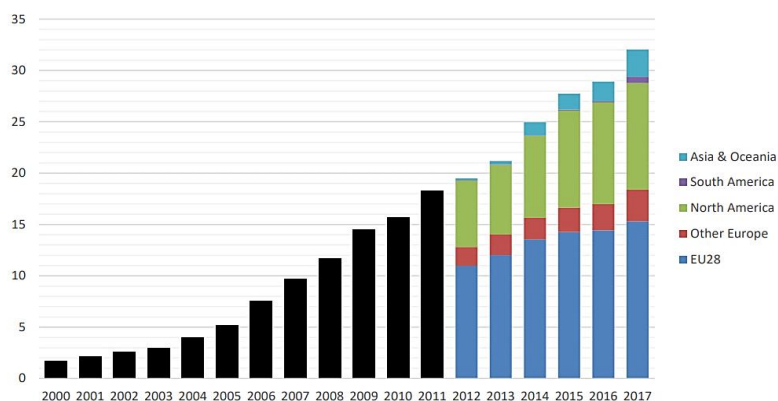


Figura 1 – Evolução mundial da produção de pellets, em milhões de toneladas.^[16]

Concretamente em Portugal, a produção cresceu continuamente entre 2000 e 2014, tendo depois contraído devido às limitações da disponibilidade da matéria-prima. Adicionalmente, os incêndios de 2017 afetaram também esta indústria, com a destruição de duas das maiores unidades produtoras.^[16]

A Figura 2 apresenta a produção e consumo de pellets, em milhões de toneladas, a nível mundial para o ano de 2016 e 2017. Verifica-se então a relação crescente da produção com o consumo destes.^[16]

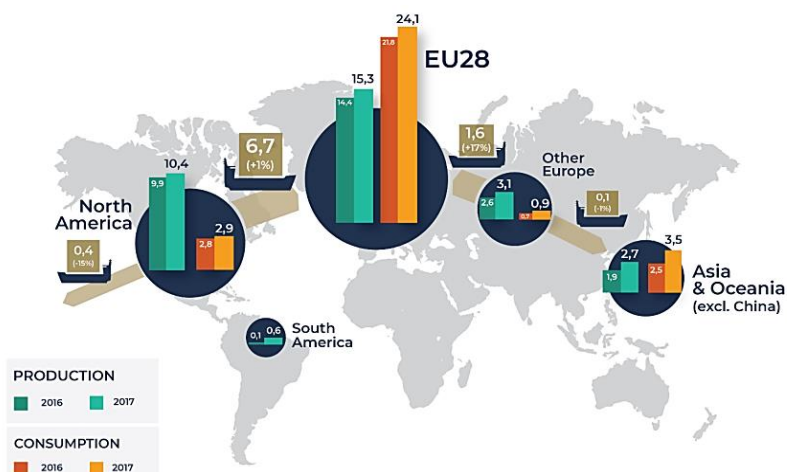
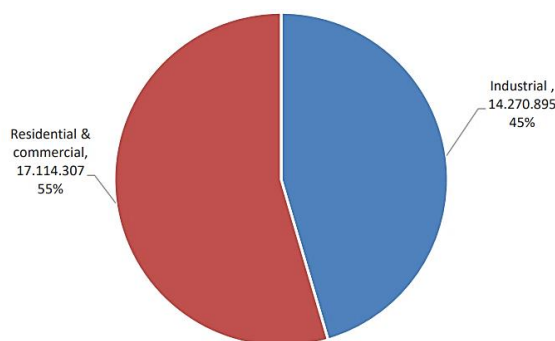


Figura 2 – Produção e consumo de pellets, em milhões de toneladas, a nível mundial e respetivo crescimento entre 2016 e 2017.^[16]

Para além das referidas vantagens ambientais, estes apresentam a vantagem de estarem sujeitos a um processo de certificação. A implementação de certificação confere aos pellets a consistência das suas características, nomeadamente a nível de percentagem de humidade, tamanho e forma e poder calorífico.

Atualmente, diversas matérias-primas estão a ser estudadas para a sua produção. São exemplos, de matérias-primas já caracterizadas, o caroço de azeitona e cascas de frutos secos, como amêndoa, avelãs e pinhões, existindo valores para os quais se obtém certificação de qualidade.^[17] É, assim, fundamental garantir que as características físico-químicas das matérias-primas são adequadas. É igualmente necessário considerar que as máquinas industriais poderão ter de ser adaptadas, de modo a tornarem-se mais adequadas e eficientes para o processo. Também as unidades domésticas devem, preferencialmente, ser capazes de usar diferentes tipos de biomassa, podendo adaptar-se aos diferentes produtos. Assim, paralelamente aos estudos que são focados em explorar a adequação do uso de biomassa para geração de calor e energia de pequena escala, usando combustão, é necessário o estudo de equipamentos adequados.^[18]

Note-se que os parâmetros de qualidade variam conforme os pellets sejam utilizados para fins domésticos e serviços ou industriais. A Figura 3, mostra o consumo doméstico e comercial e industrial, em toneladas e percentagem, para o ano de 2017, onde é possível constatar a sua similar aplicação.^[16]



Note: EE, LT, NL, NZ: Consumption 2017 is a replication of 2016; KR, JP: Residential and commercial consumption are a replication of 2016; BE: Residential and commercial consumption estimated by EPC.
Sources: EPC survey 2018, Hawkins Wright

Figura 3 – Consumo mundial industrial e doméstico de pellets, em toneladas e percentagem, à data de 2017.^[16]

2.2.1. Processo

A nível de processo é necessário um controlo energético rigoroso, uma vez que este envolve um grande consumo de energia. É, assim, necessário verificar se a energia obtida a partir dos pellets será superior à gasta no seu processo de produção. Deste modo, é um processo onde a otimização energética tem uma importância bastante relevante.^[11]

O processo de produção dos pellets de madeira certificados contempla as seguintes etapas:

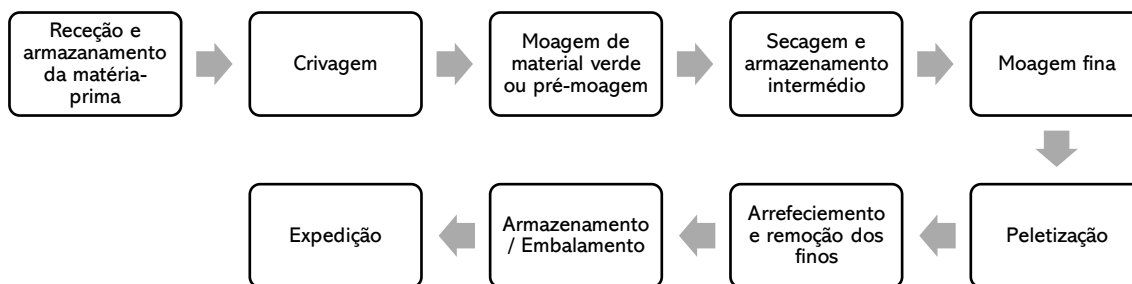


Figura 4 – Esquema do processo de produção dos pellets de madeira certificados.

Note-se que conforme a matéria-prima utilizada o processo pode contemplar outras etapas.

2.2.1.1. Recolha e transporte da matéria-prima

Tanto as espécies de plantas lenhosas como herbáceas têm condições de crescimento específicas, baseadas no tipo de solo, humidade do solo, equilíbrio de nutrientes e luz solar, que determinam a qualidade da matéria-prima e consequente validação para a produção de pellets.^[19]

No caso da matéria-prima de origem lenhosa, pode ser obtida diretamente das florestas ou na indústria que a tenham como subproduto. Conforme a qualidade da madeira obtida pode ser usada para diferentes finalidades no processo. A madeira virgem usa-se para a produção direta do pellet, enquanto a restante pode ser queimada juntamente com os restantes resíduos florestais para biocombustível usado na fornalha da etapa de secagem da matéria-prima, havendo uma valorização energética.

2.2.1.2. Armazenagem, destroçamento e crivagem

A matéria-prima recolhida é armazenada no parque da matéria-prima, podendo ser separada conforme o seu tamanho.

A matéria-prima é triturada num moinho, sendo usado mais frequentemente o moinho de martelos.

A crivagem da matéria-prima é fundamental para garantir a separação da mesma e dar continuidade ao processo. As partículas maiores são encaminhadas para o moinho de verdes antes de se juntarem às partículas de menor dimensão no silo de armazenamento de verdes ou para os rejeitados.

É necessário garantir a dimensão das partículas da matéria-prima uma vez que tal condiciona a qualidade dos pellets mas também pode levar a danos no equipamento industrial bem como a um consumo de energia excessivo nas etapas seguintes, crivagem e secagem. Uma menor dimensão leva a um maior consumo de energia na etapa de crivagem e uma maior dimensão leva a um maior consumo de energia na etapa de secagem.

2.2.1.3. Secagem

Esta é a etapa mais crítica do processo, uma vez que a humidade é determinante para a qualidade do produto final, sendo também uma etapa de elevado custo energético.

A matéria-prima pode conter água sob diferentes formas: água não ligada/água capilar e água ligada no interior da membrana das células. A água capilar é a que existe em maior quantidade e é fácil de remover enquanto a água ligada no interior da membrana se torna bastante difícil de remover, ainda que possível.

A secagem pode ocorrer naturalmente ou de forma forçada, onde a secagem natural deve ser vista apenas como uma primeira etapa. Quanto à secagem forçada existem diferentes métodos industriais: secador tubular, secagem em tambor, secagem em tapetes, secador de baixa temperatura e secador de vapor sobreaquecido. Este deve ser escolhido com base nas características da matéria-prima e objetivos finais.

- Secador tubular:

Não existe contacto direto entre a fonte de aquecimento e o material a secar, uma vez que a matéria-prima passa por tubos que são aquecidos exteriormente, em contracorrente. O fluido de aquecimento utilizado pode ser vapor, óleo aquecido ou água quente. Este tipo de secador requer uma temperatura de secagem baixa, cerca de 90°C, e minimiza a emissão de orgânicos, tendo ainda a vantagem de apresentar um custo de manutenção baixo.

- Secagem em tambor:

O aquecimento pode ser direto, se o fluido de aquecimento passar no interior do tambor, ou indireto, se o fluido de aquecimento passar no exterior do tambor. No primeiro caso, como fluido de aquecimento, recorre-se a gases de escape ou ar aquecido a uma temperatura adequada. Com o auxílio de válvulas rotativas, a matéria-prima é transportada para o tambor. O fluxo do gás de aquecimento, permite que esta seja transportada ao longo do tambor que se encontra a rodar lentamente, o que permite garantir a homogeneidade do teor de humidade. O material seco é descarregado pneumaticamente e separado do fluxo de ar quente por um ciclone.

Dependendo do seu modo de construção, a temperatura de entrada do fluido de aquecimento deve respeitar uma gama de temperaturas entre os 300 e os 600°C. Devido

às altas temperaturas, pode existir um elevado teor de voláteis nos gases à saída do tambor. Por outro lado, o teor de NO_x emitido pode reagir com a luz solar, levando à formação de ozono. É necessário o seu controlo visto que se trata de gases nocivos para o meio ambiente.

Para o caso de aquecimento direto, as cinzas podem acumular-se no material levando a um aumento do teor de cinzas no pellet produzido, pelo que é necessário controlar este fator. Atualmente, de modo a colmatar este problema, incorporam-se ciclones no processo, dando-se a remoção das cinzas.

Em termos de eficiência, no que diz respeito à homogeneidade do teor de humidade este método apresenta o mesmo resultado que a secagem tubular, contudo a transferência de calor é mais elevada pois existe um maior gradiente de temperaturas.

O custo de investimento é ainda ligeiramente inferior quando comparada à secagem tubular.

- Secagem em tapetes:

Também pode ter aquecimento direto, recorrendo-se a ar como fluido de aquecimento, ou indireto, onde é utilizado água quente, vapor ou óleo quente.

Envolve temperaturas mais baixas, prevenindo emissões de gases prejudiciais ao ambiente. A temperatura de entrada tem uma gama de 90 a 110°C enquanto a de saída é de 60 a 70°C.

Trata-se de um equipamento de maior dimensão e com maior custo de investimento, contudo este custo pode vir a ser compensado, uma vez que requer temperaturas mais baixas.

- Secagem a baixas temperaturas:

Um lote de material é colocado na câmara de secagem superior passando para a câmara seguinte quando tem a humidade estabelecida. Por esse motivo, é aconselhável ter este tipo de equipamento no espaço interior, levando a uma maior estabilidade do teor de humidade.

A temperatura de entrada tem de permanecer entre os 50 e 100°C.

Trata-se de um tipo de secagem mais recente, que envolve maior custo de investimento, mas devido à baixa temperatura leva a uma redução das emissões gasosas e a um menor custo de operação.

- Secador de vapor sobreaquecido:

É utilizado para diferentes tipos de biomassa.

O permutador de calor opera com uma pressão de 8 a 15 bar, tem como fluido de aquecimento vapor saturado e a temperatura de operação encontra-se entre os 115 e os 140°C.

O material seco é separado do vapor por um ciclone e descarregado por uma válvula rotativa, sendo que o vapor permanece no sistema, sendo apenas libertado o seu excesso.

Note-se que a etapa de secagem varia conforme a percentagem de humidade da matéria-prima, podendo esta ser bastante variável, devido às condições externas. Tem-se como exemplo, a diferença de água capilar existente no verão ser bastante inferior à do inverno. Por este motivo, esta etapa tende a ser mais rápida e eficiente no verão.

Após a etapa de secagem a matéria-prima passa novamente por um moinho, designado por moinho de secos, e por um sistema de despoeiramento, garantindo a granulometria desejada para a produção do pellet.

2.2.1.4. Condicionamento

Nesta etapa dá-se a distribuição homogénea da matéria-prima onde se pode adicionar água, numa baixa percentagem e apenas se necessário, para o auxílio da aglutinação.

2.2.1.5. Peletização

O processo de peletização tem origem na indústria de rações, tendo sido adaptado para a produção de pellets de origem lenhosa, permitindo uma produção homogénea em termos de tamanho, forma e humidade.

Existem diferentes matrizes (relação compressão/descompressão) para a granuladora e conforme as condições do material devem ser ajustadas.

Primeiramente, a matéria-prima é alimentada à matriz e distribuída uniformemente. Assim, a matéria-prima é comprimida de encontro a uma matriz com múltiplos orifícios por um sistema de roletes que pressionam o material, forçando-o a passar pela matriz, sofrendo um processo de extrusão. O produto resultante da matriz é reduzido ao comprimento desejado, podendo ocorrer naturalmente ou sendo cortado com uma faca. É então possível controlar as dimensões do pellet obtido a partir do diâmetro dos orifícios da matriz.

Pode ajustar-se determinados parâmetros conforme a matéria-prima sendo estes a espessura da matriz, comprimento do orifício, quantidade, forma e diâmetro do orifício e quantidade, forma e diâmetro dos roletes. Tem-se como exemplo o aumento do comprimento dos orifícios da matriz possibilitar a obtenção de pellets de maior qualidade com materiais com menos agentes ligantes.

Note-se que o processo de peletização submete a matéria-prima a elevadas temperaturas e pressões o que promove a plasticidade da lenhina, facilitando a agregação da matéria-prima sem que seja necessário a adição de agentes ligantes.

2.2.1.6. Arrefecimento

Devido ao condicionamento e ao atrito da fase de peletização, os pellets encontram-se quentes e moles, saindo a uma temperatura entre os 80 e os 130°C. Deste modo, é necessário serem arrefecidos, com o objetivo de não se quebrarem com facilidade, permitindo que os agentes ligantes endureçam sem quebrar. Nesta fase os pellets perdem temperatura, plasticidade e humidade.

2.2.1.7. Remoção dos finos

É necessário assegurar que os pellets possuem um baixo teor de finos, sendo sujeitos a uma etapa de crivagem. Os finos recolhidos nesta etapa poderão ser introduzidos no processo ou comercializados para utilização para fins energéticos em equipamentos menos exigentes quanto à dimensão do biocombustível.

2.2.1.8. Embalagem e distribuição

O pellet final pode ser embalado em sacos de diferentes dimensões ou armazenado em silos para a venda a granel. No último caso, a descarga do camião de transporte pode ser feita por pressão ou por ação da gravidade. Apesar de existir um sistema de pesagem automático faz-se um controlo devido à variação da densidade.

Concretamente na Omnipellets, o armazenamento do serrim e estilha é feito num parque externo, parcialmente coberto. Estes produtos encontram-se ainda separados da biomassa utilizada na fornalha da etapa de secagem.

À entrada do processo de produção as matérias-primas são crivadas, sendo o serrim encaminhado para o silo de material verde e a estilha para um moinho de verdes onde se processa a pré-moagem ou moagem de material verde, cujo produto obtido irá para o silo de verdes.

Tanto o serrim já recebido nessa forma como o serrim obtido na pré-moagem é seco, num secador de tambor rotativo, seguindo para o silo de armazenagem de material seco.

Segue-se a sua refinação usando um moinho de martelos e, posteriormente, passa por um condicionador. Dá-se então o processo de peletização, remoção dos finos e embalagem ou armazenamento e expedição.

O processo de produção de um pellet feito a partir de madeira é equivalente ao processo de produção com outras matérias-primas e, conseqüentemente, feito a partir do engaço da uva. Pode ser necessário alguns ajustes nomeadamente no tipo de equipamento mais adequado.

2.2.2.Caracterização

A caracterização dos pellets considera diversos parâmetros tanto a nível físico como a nível químico.

Quanto às características físicas tem-se:^[20]

- Tamanho das partículas da matéria-prima – Tal depende do tamanho e diâmetro pretendido para o pellet final, da matéria-prima usada e do moinho usado para o destroçamento da matéria-prima;
- Dimensão e forma do pellet – Um maior comprimento do pellet leva a uma menor abrasão e, conseqüentemente, a um maior tempo de combustão, contudo pode causar problemas na fase de embalagem do produto bem como bloqueio na alimentação dos sistemas de aquecimento de menor dimensão;
- Densidade aparente – Relaciona a densidade e porosidade das partículas; Quanto maior a densidade aparente, maior o poder calorífico e menor o custo de armazenamento e transporte;
- Coeficiente de estiva – Relaciona o volume ocupado com o peso de uma determinada carga;
- Ângulo de repouso e ângulo de drenagem;
- Durabilidade mecânica – Esta é das características mais importantes visto que uma grande quantidade de finos não é desejada pelo cliente e leva a maiores emissões gasosas não desejadas do ponto de vista ambiental, aquando da combustão; é definido pela ISO 17831 como a capacidade de permanecer intacto durante todas as etapas a que ainda será sujeito (“*ability of densified biofuel units to remain intact during loading, unloading, feeding and transport*”);

Quanto às características químicas tem-se:^[20]

- Teor de carbono, hidrogénio e oxigénio – São os principais compostos da biomassa devido à celulose, hemicelulose e lenhina; a sua concentração influencia o poder calorífico;

- Teor de voláteis – é definido pelo EN15148 como o conteúdo de orgânicos libertado na reação de combustão durante 7 minutos, a uma temperatura de 900°C (*“contente of the fuel that is realised in 7 minutes at a temperature of 900°C under exclusion of air”*); apresenta uma maior concentração comparativamente ao carvão;
- Teor de azoto, enxofre e cloro – A concentração destes elementos é delimitada pelo ISO 16994 uma vez que, apesar de não influenciarem o processo de fabrico, podem levar a uma contaminação química; tem-se por um lado o azoto, muito volátil, que leva à formação de NO₂ e NO_x (não desejado) e por outro o enxofre e o cloro, também muito voláteis, libertados na sua maioria sob a forma gasosa durante a reação de combustão; assim, é necessário a limitação destas concentrações quer por motivos técnicos, quer por motivos ambientais;
- Teor de humidade da matéria-prima e do pellet – Influencia o poder calorífico, a eficiência da fornalha e a temperatura de combustão; fator muito relevante a nível económico visto que a fase de secagem é determinante no processo;
- Teor de cinzas da matéria-prima e do pellet – Diz-se de teor de cinzas a fração de minerais do combustível na forma oxidada; para o caso da matéria-prima este fator não influencia o processo de produção, contudo deve ser reduzido visto que reduz a durabilidade/tempo de vida do material
- Teor de outros elementos químicos – Para o caso da madeira, o cálcio e o magnésio aumentam a temperatura de fusão das cinzas enquanto o silício e o potássio diminuem a mesma; é necessário controlar pois uma temperatura de fusão das cinzas baixa pode levar à formação de depósitos na fornalha e na caldeira;
- Teor de aglutinantes naturais da matéria-prima e dos pellets – é crucial para o processo e qualidade do produto final; uma maior quantidade de lípidos leva a um menor consumo de energia no processo e, conseqüentemente, a um menor custo de operação; uma maior quantidade de amido leva a uma maior durabilidade mecânica; Para o caso de pellets certificados existem limitação quanto à adição de aglutinantes.
- Contaminação possível de matéria-prima – Pode haver contaminação mineral, materiais pesados e materiais radioativos.

Analisando as diferentes características pode verificar-se se os valores obtidos estão dentro da gama pretendida para a certificação do produto. Note-se que para o caso de o produto ser certificado, considerando as emissões produzidas pelo transporte da matéria-prima para a fábrica bem como as geradas ao longo do processo de produção do produto, verifica-se uma redução das emissões de gases de efeito estufa, de no mínimo 70% quando comparado ao gás natural.^[21]

2.2.2.1. Certificação

Uma uniformização destas características é então garantida pelos sistemas de certificação existentes: ENplus e BIOmasud. Para além disso, o consumidor final tem a garantia da qualidade do produto que está a consumir.

O sistema ENplus destina-se somente às características dos pellets de madeira enquanto o BIOmasud apresenta gamas para diferentes tipos de biomassa. Ambos os sistemas apresentam diferentes classes de qualidade diferentes. Note-se que os testes são realizados da mesma forma, segundo as normas respetivas.

Especificamente o ENplus subdivide-se nas classes ENplus A1, ENplus A2 e ENplus B, onde a classe A1 é a mais restrita, tanto a nível das características do pellet final como também da matéria-prima.

O BIOmasud subdivide-se nas classes A1, A2 e B, onde mais uma vez a classe A1 é a mais restrita. Este destaca-se então pelo facto de certificar outro tipo de biomassa, promovendo o aproveitamento de subprodutos com controlo de qualidade e restrição ambiental necessária.

2.2.3. Combustão dos pellets

A biomassa apresenta vantagens para a combustão como a alta volatilidade e alta reatividade.^[22] Em adição, visto que a oxidação das ligações C-C e C-H nos carboidratos, lípidos e proteínas se trata de reações exotérmicas, se a matéria-prima estiver suficientemente seca pode ser queimada e usada como fonte de energia, neste caso como forma de calor.^[13]

A combustão é um fenómeno complexo que envolve transferência simultânea de calor e massa acoplada com reação química, requerendo o conhecimento das propriedades do combustível e como essas propriedades influenciam o resultado do processo de combustão. Assim, envolve reações homogéneas e heterogéneas e ocorre através de uma sequência de fases. Em situações ambientais normais a biomassa não é auto-inflamável.

O sistema de combustão encontra-se à temperatura ambiente, pelo que, é necessário proceder ao seu aquecimento, com temperaturas inferiores a 100°C, antes das reações começarem. Para a gama de temperaturas entre 100°C a 150°C, dá-se a secagem, devido ao teor de humidade presente nos pellets. Tal faz com que a temperatura na câmara de combustão diminua, retardando o processo de combustão. Segue-se a desvolatilização que se caracteriza pela decomposição dos compostos orgânicos, na ausência de oxigénio, até uma temperatura de aproximadamente 230°C. Os componentes de cadeia longa são

quebrados em compostos de cadeia curta, de onde resultam os gases tais como monóxido de carbono e hidrocarbonetos, tratando-se de reações endotérmicas. Seguem-se então as reações exotérmicas, na presença de oxigénio. A cerca de 230°C, perto do ponto de ignição, ocorre a gasificação, na presença de oxigénio, até 500°C. Por fim, com temperaturas entre os 700°C e 1400°C, dá-se a oxidação de todos os gases combustíveis e o fim da reação de combustão para a biomassa.^[13] Note-se que todas as temperaturas referidas dependem das condições da combustão.

A combustão trata-se então da oxidação completa, cujo calor libertado pode então ser usados para fins de aquecimento. Resulta ainda vapor de água, cinzas e emissões gasosas.^[23]

A combustão é realizada com excesso de ar atmosférico e pode ser aplicada a qualquer tipo de biomassa, desde que possua teores de humidade inferiores a 50%. Utiliza-se para o efeito vários equipamentos como fogões, fornos, caldeiras, turbinas a vapor ou turbogeradores.^[24]

2.2.3.1. Poluentes

Os poluentes mais comuns, oriundos da combustão, são então hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono, óxidos de enxofre, óxidos de azoto e partículas e ainda gases que provocam o efeito de estufa como o dióxido de carbono.

Os poluentes primários, emitidos diretamente pela fonte, e secundários, que resultam de reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera envolvendo poluentes primários, afetam o meio ambiente e a saúde humana.^[25] Assim, é necessário garantir que as emissões destes poluentes respeitam a legislação.

2.2.3.2. Formação de cinzas

Para qualquer matéria-prima utilizada estará associada à queima de pellets a formação de cinzas, sendo a sua quantidade e composição bastante variável.

Os compostos inorgânicos encontrados na biomassa que dão origem a cinzas incluem metais e não metais, sendo estes: Si, Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl, Al, Fe, Mn, N, Cu, Zn, Co, Mo, As, Ni, Cr, Pb, Cd, V e Hg.

Estes compostos influenciam o processo de combustão de forma diferente. Por um lado, os compostos não voláteis, como o Si, Ca, Mg, Fe e Al, ficam retidos nas cinzas, levando à sua fusão e coagulação. Por outro lado, os compostos mais voláteis, como K, Na, S, Cl, Zn e Pb, podem agregar-se aos elementos não voláteis das cinzas e formar, assim, novos compostos, no caso das condições de temperatura serem baixas, ou podem ser

vaporizados, no caso de altas temperaturas. No último caso, os elementos voláteis acabam por se agregar com a diminuição da temperatura ao longo do trajeto dos gases, formando aerossóis, fazendo parte das cinzas volantes. Faz também parte das cinzas volantes as pequenas partículas de cinzas que estão acumuladas mas, devido ao seu tamanho, são arrastadas pelo ar.^[26]

2.3. Engaço da uva

Com base na necessidade de opções ecologicamente viáveis e no conceito de Economia Circular e sabendo que a viticultura apresenta um grande impacto na economia portuguesa tem surgido um maior interesse no aproveitamento dos subprodutos da vinificação.

Os dados apresentados na Figura 5, recolhidos a partir do Instituto da Vinha e do Vinho, demonstram o volume de produção total de vinho, em hectolitro. É possível constatar que, apesar deste volume variar ao longo dos anos, revela-se sempre bastante significativo, o que justifica ser este um setor a explorar.^[27]

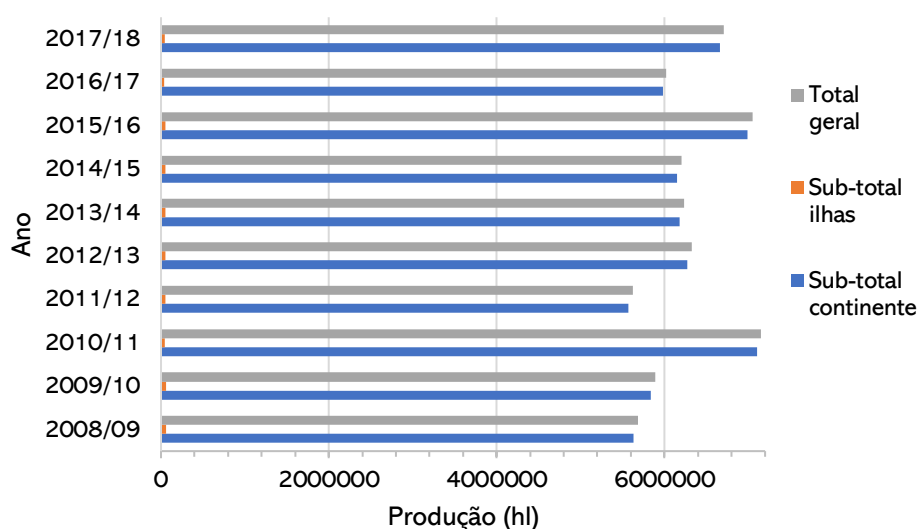


Figura 5 – Volume de produção total de vinho, em hectolitros.^[27]

A produção de vinho apresenta também um grande impacto em muitos outros países, sendo uma das atividades agrícolas mais importantes em todo o mundo. Os países produtores de vinho mais competitivos são os Estados Unidos, Austrália e Chile, seguidos da Itália, Espanha, Argentina e África do Sul. Também França e a Alemanha produzem elevadas quantidades de vinho.^[28] Assim, a indústria mundial de vinhos produz milhares de toneladas de subprodutos com necessidade de gestão tanto ecológica como económica, verificando-se, assim, o interesse na valorização dos subprodutos da vinificação.

Como subprodutos tem-se: o bagaço (constituído por grainhas, folhelho e engaço), as borras e o sarro. Já existem alguns produtos no mercado produzidos a partir destes subprodutos, destacando-se a aguardente, o etanol e o ácido tartárico.

Verificou-se que a fermentação de bagaço de uva e das borras do vinho permite a obtenção de ácido láctico, biossurfactantes, xilitol, etanol, entre outros compostos. Além disso, o engaço é rico em compostos fenólicos, contendo propriedades antioxidantes e antimicrobianas.^{[29],[30]}

O engaço, trata-se do primeiro subproduto obtido no processo de vinificação, sendo uma matéria-prima com valorização mais simples. Trata-se de um resíduo lenhocelulósico de caráter renovável e não competitivo com os produtos alimentares. Este era utilizado para fertilização contudo a legislação obriga a novas soluções.^[4] Constitui cerca de 3,5 a 4,5% da massa total da vindima e contem cerca de 50% de teor de humidade. A composição dos engaços torna imprópria a sua utilização como alimento para gado, sendo possível aplicar na indústria do papel e de materiais de construção, como combustível e estrume e para a obtenção de proteína vegetal, devido ao seu elevado teor celulósico. Estudos anteriores, comprovam que o poder calorífico do engaço torna relevante e viável o seu aproveitamento como combustível. Note-se que, dos restantes subprodutos, tendo em conta o seu poder calorífico, também a grainha se mostra viável para aproveitamento como combustível.^{[29],[31]} Contudo, o potencial dos subprodutos agrícolas, exige o desenvolvimento de estratégias de otimização, levando à recuperação máxima de energia mas limitando as emissões de poluentes (gases e partículas).^[32]

A composição química é um fator determinante, uma vez que a energia química armazenada nas plantas está contida na celulose, hemicelulose e lenhina.^[19] O engaço, tem origem lenhocelulósica, apresentando 30-31% de celulose, 21% de hemicelulose, 17-18% de lenhina, 15-16% de taninos e cerca de 6% de proteínas. Uma análise dos monossacarídeos comprovou que a celulose é o polissacarídeo mais abundante no engaço, seguindo-se a xilana.^[31]

3. Procedimento experimental

Neste capítulo é descrito o procedimento experimental adotado para a caracterização dos pellets produzidos a partir do engaço da uva.

Inicialmente apresenta-se o estudo da matéria-prima, seguindo-se a produção dos pellets e finalmente descreve-se os testes de caracterização efetuados, dividindo-se estes em testes físicos e químicos. Foi também realizado um ensaio de combustão, de modo a completar essa mesma caracterização.

3.1. Matéria-prima

O engaço da uva utilizado foi recolhido de uma produção da zona das Cortes, Leiria, sendo este de uva tinta. Foi armazenado em três sacos diferentes, já após secagem natural e, como tal, procedeu-se à determinação do teor de humidade do mesmo. Determinou-se a humidade de cada um dos sacos em diferentes zonas de modo a averiguar a sua uniformidade.

Começou-se, assim, por retirar uma amostra representativa do topo, meio e fundo de cada um dos sacos. De seguida, triturou-se num moinho de café uma porção de cada amostra, pesou-se e determinou-se o teor de humidade com o recurso a uma balança térmica com precisão de $\pm 0,001$ g. A amostra resultante da determinação do teor de humidade foi armazenada, para posterior determinação de teor de cinzas, bem como a restante amostra não triturada. Na Figura 6 são apresentadas as amostras de engaço da uva originais, trituradas e armazenadas em sacos.

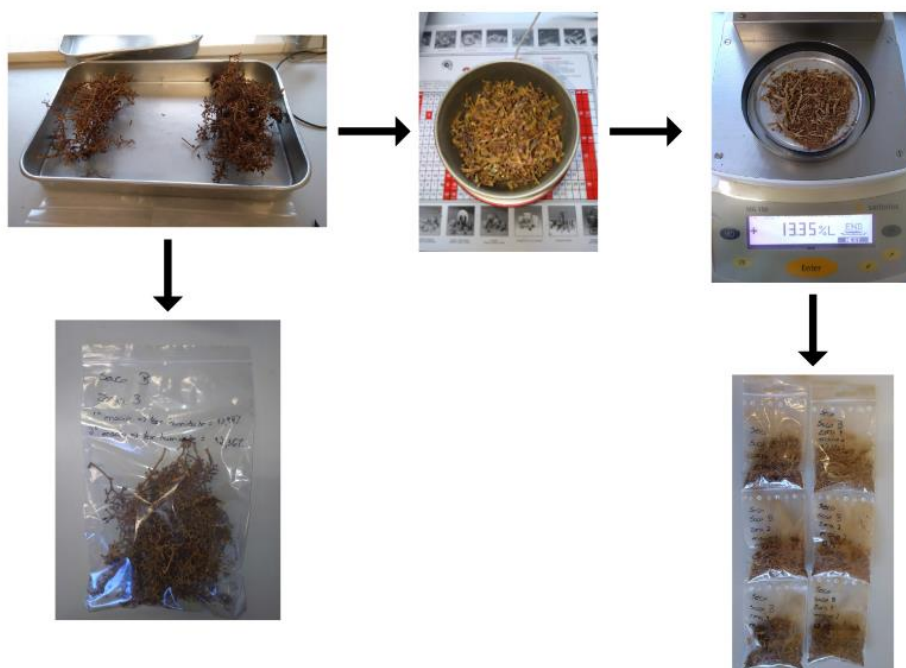


Figura 6 – Determinação do teor de humidade da matéria-prima.

Para o teor de cinzas, pesaram-se duas amostras diferentes de um mesmo saco. Estes foram introduzidos na mufla e aumentou-se a temperatura gradualmente. É essencial que nesse período de aquecimento a amostra se mantenha a 250°C durante 1 hora e a 550°C, sendo esta a temperatura final pretendida, durante 2 horas, tal como referido na norma ISO 18122.^[33] Finalmente, pesa-se a amostra resultante, determinando-se o teor de cinzas pela Equação (1).

$$A (\%) = \frac{m_{cinzas}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (1)$$

Foi também determinado o teor de humidade de uma amostra após a sua moagem no moinho de facas. Para esta amostra recorreu-se a uma balança digital com precisão de $\pm 0,01$ g e a uma estufa.

3.2. Produção dos pellets

Para a produção dos pellets começou-se por moer a matéria-prima. Para tal, foi utilizado um moinho de facas, modelo Retesh SM 3000, Figura 7. Optou-se por usar um crivo de 2 mm, Figura 8, determinando a granulometria pretendida, e por operar a uma velocidade de rotação de 1500 rpm.



Figura 7 – Moinho de facas.

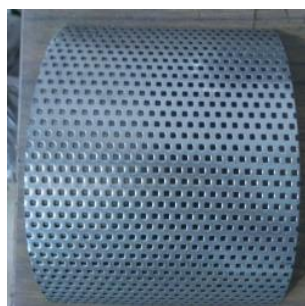


Figura 8 – Crivo de 2 mm do moinho de facas.

Tendo o engaço da uva moído procedeu-se à produção dos pellets. A peletizadora utilizada foi o modelo MP50, Minipellettatrice, estando associado um controlador TeSys LJ,

Schneider Electirc, Figura 9. De modo a comparar com os pellets convencionais, optou-se por uma matriz com orifícios de 6 mm.

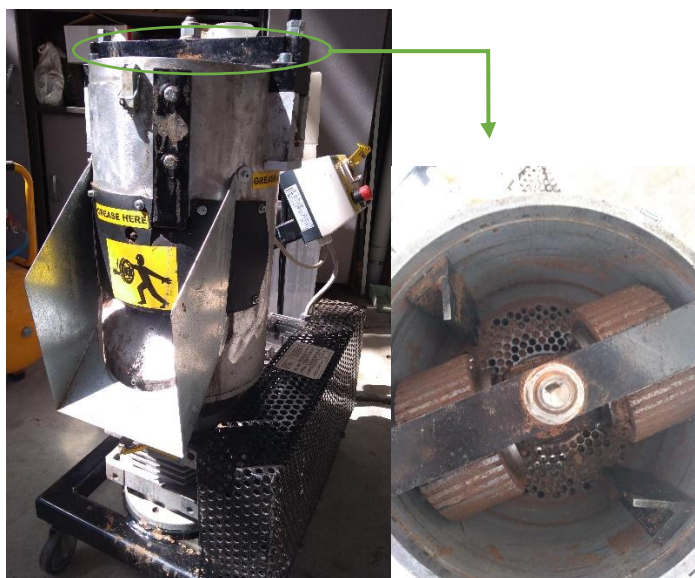


Figura 9 – Peletizadora.

Para este processo foi necessário adicionar água, sendo este um fator crucial para o processo de peletização bem como para a qualidade do produto final.

Num primeiro ensaio foi acompanhado o teor de humidade nas diferentes etapas: amostra seca, amostra húmida e pellets tal e qual, ou seja, antes de secarem.

Diferentes teores de humidade foram testados, tendo-se realizado quatro ensaios diferentes: dia 1, dia 2, dia 3 e dia 4.

3.3. Caracterização dos pellets

Após a produção dos pellets procedeu-se à caracterização dos mesmos, tendo-se avaliado parâmetros físicos e químicos. Foram avaliados os seguintes parâmetros físicos: dimensão, densidade aparente, teor de finos e durabilidade mecânica. Quanto aos testes químicos foi efetuado: análise imediata, análise elementar, poder calorífico, TGA em atmosfera oxidante e análise de inorgânicos das cinzas.

Foi também realizado um ensaio de combustão, onde foi possível analisar a composição do efluente gasoso durante a combustão dos pellets.

3.3.1. Testes físicos

Uma vez que os pellets foram produzidos em ensaios diferentes, dia 1, dia 2, dia 3 e dia 4, os testes de caracterização física foram realizados separadamente, obtendo-se valores para cada um destes ensaios. Note-se que todos os testes foram realizados segundo as normas de qualidade aplicadas a nível industrial, no âmbito do sistema de certificação para pellets de origem lenhosa.

3.3.1.1. Dimensão dos pellets

Para verificar que os pellets se encontravam dentro da gama pretendida, recorre-se ao método da análise virtual, durante toda a produção e/ou ao ser recolhida a amostra a analisar. Deve verificar-se qual o pellet de maior comprimento e medir-se o mesmo com um paquímetro, com uma escala de pelo menos 0,1 mm.

Segundo a norma ISO 17829, realiza-se a divisão de uma porção de amostra de modo a atingir uma massa de 30 a 40 g, para pellets de 6 mm, peneira-se a amostra, com peneiro 3,15 mm, e mede-se o comprimento de uma porção da amostra peneirada constituída por 40 a 50 pellets. Regista-se o comprimento de cada pellet, sendo determinada a média e o desvio padrão do comprimento dos pellets. Já para determinar o diâmetro dos pellets, recolhem-se 10 pellets da amostra anterior e regista-se o seu valor, calculando a média e o desvio padrão.

Assim, este foi o procedimento adotado, contudo, de modo a verificar a variação das características dos pellets obtidos a partir de diferentes teores de humidade, tanto o comprimento como o diâmetro foram medidos, com um paquímetro digital, e registados os valores para os 50 pellets.

3.3.1.2. Densidade aparente

Para a determinação da densidade aparente é utilizado um cilindro calibrado (copo metálico). O cilindro deve ter um volume de 5,000 dm³, contudo, devido à pequena quantidade de pellets obtidos dos diferentes ensaios, utilizou-se um de cilindro de 2,000 dm³.

Neste ensaio, os pellets são deixados cair de uma altura de 200 a 300 mm, sendo a sua capacidade consolidada por gravidade. O cilindro deve ser cheio até que se forme um cone acima do bordo. De seguida, eleva-se o cilindro a uma altura de 150 mm e deixa-se cair três vezes sobre uma base sólida de madeira, de modo a consolidar os pellets. Caso o cilindro não fique cheio após este procedimento, é necessário preencher os espaços em falta. Remove-se o material em excesso pela passagem de uma régua de madeira ao longo da superfície do cilindro, obrigando ao preenchimento das cavidades superior de maior

dimensão. Pesa-se o cilindro cheio de pellets e efetua-se o cálculo de modo a obter a densidade aparente.

A densidade aparente determina-se pela Equação (2):

$$BD = \frac{m_{cilindro+pellets} - m_{cilindro}}{V_{cilindro}} \quad (2)$$

Para minimizar o erro associado a este teste são realizados dois ensaios, considerando-se a média obtida nos mesmos, segundo a norma ISO 17828.

3.3.1.3. Teor de finos

Segundo a norma ISO 18846, começa-se por pesar uma amostra que deve conter entre 1 e 1,5 kg. Coloca-se no peneiro e peneira-se com movimentos circulares, entre 5 e 10 rotações. Finalmente, pesa-se a massa remanescente no peneiro, sendo a quantidade de material fino determinada pela seguinte Equação (3):

$$F (\%) = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (3)$$

3.3.1.4. Durabilidade mecânica

Este teste é realizado de modo a simular todo o processo que o pellet irá ser sujeito até que chegue ao consumidor final (ensaio, carregamento, transporte e distribuição), conforme o procedimento da norma ISO 17831.

A durabilidade mecânica é calculada a partir da amostra resultante da avaliação do teor de finos. Para tal, pesa-se separadamente duas amostras de $500,0 \pm 10,0$ g e regista-se o seu valor. Coloca-se cada uma das amostras nas cubas do equipamento. Neste equipamento as amostras são sujeitas a 500 rotações. No final é novamente peneirado e registado o peso, separadamente. Obtém-se, a durabilidade mecânica pela seguinte Equação (4):

$$DU (\%) = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (4)$$

3.3.2. Testes químicos

3.3.2.1. Análise imediata

A partir da análise imediata obtém-se o teor de humidade, teor de cinzas, teor de voláteis e carbono fixo. O procedimento adotado respeita as normas ISO 18134^[34], ISO 18122^[33] e CEN-TS 15148^[35].

Começou-se por secar a amostra numa mufla sendo possível determinar o teor de humidade pelo método de gravimetria, ou seja, pela variação da massa da amostra.

Assim, colocou-se a amostra em cadinhos previamente calcinados e pesou-se a amostra tal e qual. Posteriormente, os cadinhos foram colocados na mufla onde se aumentou a temperatura gradualmente até atingir os 105°C. Após atingida esta temperatura a amostra foi mantida na mufla durante um período de 2 horas e, de seguida, colocada num exsiccador, até atingir a temperatura ambiente. Tornou-se a pesar, de modo a determinar-se a humidade pela Equação (5):

$$M (\%) = \frac{m_{amostra\ húmida} - m_{amostra\ seca}}{m_{amostra\ húmida}} \times 100 \quad (5)$$

A partir da amostra já seca determinou-se o teor de cinzas, o teor de voláteis e, por diferença, o carbono fixo.

Para o teor de cinzas, pesou-se três amostras diferentes com cerca de 1 grama em cadinhos previamente calcinados. Estes foram introduzidos na mufla onde, mais uma vez, se aumentou a temperatura gradualmente, garantido as temperaturas acima referidas - 250°C durante 1 hora e 550°C durante 2 horas. Após este processo os cadinhos são colocados num exsiccador sem sílica até atingir a temperatura ambiente e, posteriormente, são pesados. A partir da Equação (1) determina-se o teor de cinzas.

Para a determinação do teor de voláteis recorreu-se igualmente a três amostras diferentes com cerca de 1 grama, pesados em cadinhos calcinados e com tampa. Estes são introduzidos numa mufla a 900°C por um período de 7 minutos. Quando atingirem a temperatura ambiente são pesados, determina-se o teor de voláteis pela Equação (6).

$$Vo (\%) = \frac{m_{amostra\ inicial+cadinho+tampa} - m_{amostra\ final+cadinho+tampa}}{m_{amostra\ inicial+cadinho+tampa} - m_{cadinho+tampa}} \times 100 \quad (6)$$

Finalmente, por diferença, é possível determinar o teor de carbono fixo, de acordo com a Equação (7).

$$CF (\%) = 100 - M - A - Vo \quad (7)$$

3.3.2.2. Análise elementar

A composição química elementar é um índice de qualidade importante na avaliação da biomassa destinada à geração de energia. Nela determina-se o teor percentual, em massa, dos principais elementos químicos constituintes do material analisado, como carbono, hidrogénio, azoto, enxofre e oxigénio.^[36]

A realização desta análise partiu de uma amostra seca, tendo-se realizado três ensaios.

Obteve-se o teor de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre e, por diferença, o teor de oxigénio conforme a Equação (8).

$$O (\%) = 100 - C - H - N - S \quad (8)$$

3.3.2.3. Poder calorífico

O poder calorífico, definido como a quantidade de energia libertada na forma de calor durante a combustão completa da unidade de massa do combustível, é uma propriedade bastante relevante na escolha de um combustível para uso em processos termoquímicos.

Existem diversos modelos experimentais a partir dos quais se pode obter uma estimativa deste valor. Tem-se para o poder calorífico superior a equação estabelecida por *Parik, Channiwala & Ghosal* (2005), Equação (9), a partir dos valores obtidos na análise imediata.^[37]

$$PCS = 0,3536 \times CF + 0,1559 \times Vo - 0,0078 \times A \quad (9)$$

Pode ser aplicada para valores de carbono fixo de 1,0 a 91,5%, voláteis de 0,92 a 90,6% e cinzas de 0,12 a 77,7%, em base seca, para a modelação de processos de combustão, pirólise e gasificação, verificando-se desse modo a sua aplicabilidade no presente trabalho.

Experimentalmente, obtém-se com recurso a uma bomba calorimétrica, sendo esta um sistema isolado. É constituída por uma câmara de reação ou bomba de oxigénio imersa num recipiente com água o qual é colocado noutra recipiente, isolado do exterior, um agitador operado por um motor elétrico e um termómetro com precisão $\pm 0,01^\circ\text{C}$. A bomba de oxigénio possui dois elétrodos, possuindo um deles um suporte adequado à colocação do cadinho que contém a amostra. É colocado um fusível de

níquel-crómio entre os elétrodos e a bomba cheia com oxigénio a uma pressão próxima de 30 atm. A reação de combustão inicia-se aquando da ignição do fusível, provocada pela passagem de corrente elétrica. O calor libertado na reação é monitorizado através do aumento da temperatura da água.^[38]

Primeiramente, procedeu-se à calibração: determinou-se a capacidade calorífica do calorímetro utilizando uma pastilha de ácido benzoico. Mede-se 2 dm³ de água destilada que são transferidos para o balde do calorímetro. Pesa-se a pastilha de ácido benzoico e mede-se 10 cm de fusível níquel-crómio, ligando-os aos elétrodos da bomba. Coloca-se o cadinho com a amostra no suporte da bomba, atendendo a que o fusível fique próximo da amostra, mas sem lhe tocar. Verte-se 0,001 dm³ de água na bomba calorimétrica, fecha-se e enche-se com o oxigénio a cerca de 30 atm. É necessário abrir a válvula de saída do oxigénio, libertando o ar existente na bomba, e torna-se a fechá-la para encher novamente a bomba, com oxigénio a essa pressão. Coloca-se a bomba calorimétrica dentro do banho com o auxílio da garra e ligam-se os elétrodos à unidade de ignição. Coloca-se a tampa no calorímetro e liga-se o agitador, deixando a temperatura uniformizar por um período de 5 minutos. Ao sexto minuto liga-se a ignição. É necessário registar os valores de temperatura e respetivo tempo, até que se verifique a estabilização da temperatura final atingida. Posto isto, retira-se a tampa do calorímetro, desliga-se os elétrodos, retira-se a bomba calorimétrica do calorímetro e abre-se a válvula de saída do oxigénio. Finalmente, retira-se dos elétrodos o resto de fusível, não queimado, sendo necessário esticá-lo e medi-lo.

Todo este procedimento é repetido para o caso dos pellets, tendo sido efetuados dois ensaios, cuja massa dos pellets se manteve aproximada. Note-se que os pellets são colocados tal e qual, como se pode verificar na Figura 10.

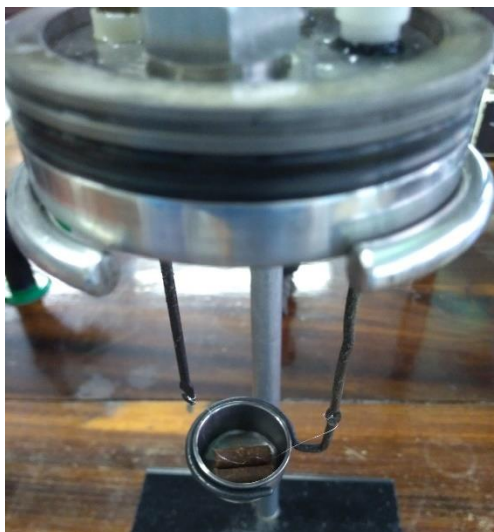


Figura 10 – Cadinho com pellets tal e qual colocados no suporte da bomba, com o respetivo fusível.

Visto tratar-se de um sistema isolado tem-se a Equação (10):

$$|q_{comb} + q_{fus}| = |q_{H_2O} + q_{cal}| \quad (10)$$

onde

$$q_{fus} = 2,3 \times c_{fq} \quad (11)$$

e

$$q_{H_2O} = m \times C_p \times \Delta T \quad (12)$$

Para o caso da calibração, sabendo que a reação de combustão ocorre a volume constante, recorre-se à Equação (13).

$$q_{comb} = \Delta U \quad (13)$$

onde

$$\Delta U = \Delta H - R \times T \times \Delta n_{gás} \quad (14)$$

Sendo a entalpia de combustão do ácido benzóico conhecida^[39], determina-se a capacidade calorífica do calorímetro pela Equação (15).

$$q_{cal} = C_{cal} \times \Delta T \quad (15)$$

Determinada a capacidade calorífica do calorímetro e recorrendo às Equações (10), (11), (12) e (15) calcula-se o calor de combustão dos pellets de engajo da uva, ou seja, o seu poder calorífico inferior. A partir do valor obtido, é ainda possível determinar o poder calorífico superior.

Note-se que o poder calorífico superior e inferior diferem no facto do poder calorífico superior considerar que a água é totalmente condensada e o calor contido no vapor de água é recuperado enquanto o poder calorífico inferior tem em consideração o facto de o vapor de água ser um produto da combustão, não sendo o calor do vapor de água recuperado. Assim, o poder calorífico inferior é o que retrata o processo de combustão.^[40]

3.3.2.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica, TGA, é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra em função do tempo ou temperatura.^[41]

Esta técnica permite interpretar o comportamento dos pellets durante a sua decomposição e determinar a estabilidade térmica do material.^{[41],[42]}

Pode ser realizada em atmosfera inerte, sem combustão, ou oxidante, com combustão cujo produto resultante são cinzas.^[42] Optou-se por realizar o TGA em atmosfera oxidante, onde a taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

A partir do TGA foi possível obter o dTGA, cujas inflexões observadas na curva dTGA são decorrentes das etapas que envolvem variação de massa na curva do TGA.^[42]

3.3.2.5. Análise de inorgânicos das cinzas

O teor de compostos inorgânicos das cinzas é um parâmetro importante, visto que pode representar condicionantes na combustão da biomassa, levando a escoriações, aglomeração do leito, incrustação e corrosão no equipamento de combustão.^[43]

Esta análise foi feita externamente, por fonte de plasma acoplado, ICP, após digestão das cinzas em mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogénio, sendo analisados apenas os catiões destas.

As cinzas analisadas foram resultantes do ensaio de combustão, seguidamente explicado.

3.3.3. Ensaio de combustão

Para o ensaio de combustão os pellets resultantes dos diferentes dias foram misturados. Tal é possível uma vez que o objetivo deste ensaio é analisar os gases libertados durante a queima e a composição dos pellets variava apenas em termos de humidade.

Note-se que o esquema detalhado do equipamento utilizado no ensaio de combustão encontra-se no Anexo A.3.1.

O ensaio foi realizado numa salamandra de uso doméstico de 9,5 kW, fabricada em Portugal pela Solzaima S.A, modelo Alpes, que apresenta uma capacidade de 20kg. Assim, é recomendado o uso de pellets com 6 mm de diâmetro e com comprimento entre os 10 e 30 mm.

O esquema do funcionamento do equipamento pode ser observado na Figura 11.

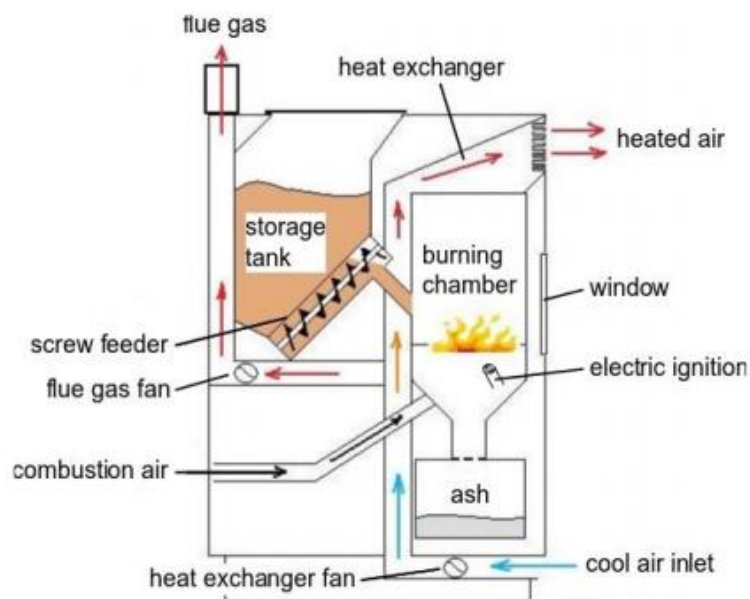


Figura 11 – Esquema de funcionamento da salamandra.^[44]

Verifica-se que os pellets são introduzidos na parte superior do equipamento, onde ficam armazenados.

A salamandra foi colocada numa balança tornando possível quantificar o consumo de pellets ao longo do tempo.

O ar para a combustão é alimentado através de dois orifícios. Tem-se o ar primário alimentado no fundo da grelha, sendo este impulsionado por um ventilador elétrico localizado na parte inferior da câmara de combustão. A taxa de fluxo do ar primário foi medida continuamente durante a combustão, usando um medidor de fluxo de massa, modelo Kurz S.A Adão. Já o ar secundário entra pelos orifícios que se encontram na zona superior da câmara de combustão, sendo apenas possível saber o seu fluxo através de balanços de massa.

Existem dois modos de operação: automático e manual. Usando o modo manual é necessário selecionar qual a potência do parâmetro “*Fire*” e a velocidade do parâmetro “*Fan*”. Ambos apresentam uma escala de um a cinco, tendo sido selecionado o nível três, operando a condições intermédias. Os níveis de potência modificam a taxa de combustível de alimentação para a câmara de combustão, enquanto o parâmetro do ventilador corresponde à velocidade do ventilador do permutador de calor.

A concentração de oxigénio no gás de combustão foi medida usando um sensor de oxigénio de zircônia, modelo OXY-FLEX, da SST Sensing Ltd.

A temperatura foi medida continuamente usando termopares tipo K em cinco locais ao longo da câmara de combustão e da chaminé. Os três termopares situados na câmara de combustão estão apresentados na Figura 12.

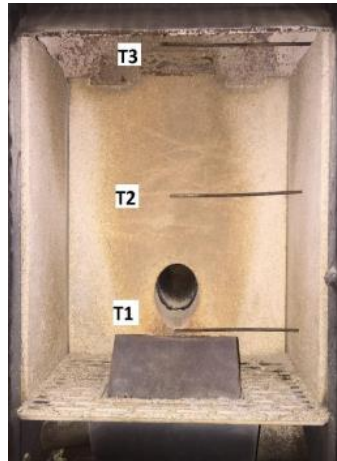


Figura 12 – Termopares T1, T2 e T3 da câmara de combustão.^[45]

É retirada uma amostra do gás de combustão na saída da chaminé, sendo esta conduzida por uma linha de amostragem aquecida, a 180°C, para o analisador de gás, modelo Gaset, CX4000.

Este equipamento possui uma capacidade de medição de múltiplos componentes, permitindo o monitoramento em tempo real de água, dióxido de carbono, óxido de carbono, óxidos de azoto, metano, etano, ácido clorídrico, dióxido de enxofre, formaldeído e carbono orgânico total.

Note-se que a concentração dos gases de exaustão foi registada em base húmida e os dados da composição do gás de combustão foram adquiridos a cada 20 segundos. Contudo, de modo a comparar os valores obtidos com a legislação, foi necessária a correção para gases secos, para o CO e NO_x, pela Equação (16), e para uma concentração de O₂ de referência, pela Equação (17).

$$[composto]_{bs} = [composto]_{bh} \times \frac{1}{1 - [H_2O]} \quad (16)$$

$$[composto]_{corrigida} = [composto]_{n\tilde{a}o\ corrigida} \times \frac{21 - teor\ O_2\ referencia}{21 - teor\ O_2\ medido} \quad (17)$$

Para este ensaio começou-se por queimar pellets certificados, Omnipellets, e, posteriormente, introduziu-se os pellets de engaço da uva. Assim, foi possível comparar a emissão de gases dos dois tipos de pellets. Os pellets de engaço da uva foram introduzidos às 11:26 tendo-se considerado um período de estabilização até às 11:58. Após esse período de estabilização foi introduzida, parcialmente, uma quantidade total

de 2,269 kg, até às 13:06. Assim, o ensaio para os pellets de engajo da uva durou aproximadamente 1 hora.

As cinzas resultantes foram analisadas de modo a identificar os elementos químicos inorgânicos presentes, tendo-se determinado também a percentagem de inqueimados.

Para poder determinar-se a percentagem de inqueimados procedeu-se ao mesmo procedimento aquando da determinação de cinzas, obtendo-se esta percentagem pela Equação (18).

$$I (\%) = 100 - A \quad (18)$$

As três amostras de cinzas usadas para esta determinação foram recolhidas de diferentes zonas da grelha, de modo a avaliar se existe variação na composição das cinzas recolhidas na grelha.

4. Resultados e discussão

No presente capítulo apresenta-se os resultados obtidos bem como a discussão dos mesmos. Foi desse modo possível a caracterização do produto em estudo.

Paralelamente à apresentação dos resultados realiza-se a comparação com outros tipos de pellets, em especial foco os pellets Omnipellets.

4.1. Matéria-prima

O teor de humidade obtido nos ensaios realizados com a balança térmica para as diferentes amostras é apresentado no Anexo A.1, constando na Tabela 1 o valor médio de cada um dos sacos, bem como a média dos três sacos. Apresenta-se ainda na Tabela 1 o teor de humidade obtido para a matéria-prima recorrendo à estufa, que mostra ser análogo ao determinado pelo método da balança térmica.

Tabela 1 – Determinação do teor de humidade do engaço da uva.

		M (%)
Balança térmica	Média – Saco A	13,34
	Média – Saco B	12,70
	Média – Saco C	14,31
	Média total	13,46
Estufa		13,68

Note-se que, tendo sido o engaço da uva seco naturalmente, em condições ambiente, seria esperado um teor de humidade variante entre as amostras, visto não se tratar de condições controladas. Contudo, também a granulometria da matéria-prima é determinante para os resultados obtidos na balança térmica, influenciando o resultado obtido.

É ainda de referir que este valor teve de ser ajustado aquando da produção de pellets.

Para o teste de cinzas obteve-se um valor médio de 5,81%, conforme apresentado Tabela 2.

Tabela 2 – Teor de cinzas da matéria-prima, saco B.

Saco	Zona	m_{inicial} $\pm 0,001$ (g)	m_{final} $\pm 0,001$ (g)	A (%)
B	1	5,797	0,323	5,57
	2	5,558	0,336	6,04
Média				5,81

4.2. Produção dos pellets

A granulometria obtida a partir do crivo de 2 mm observa-se na Figura 13.



Figura 13 – Granulometria obtida com crivo de 2 mm.

Introduzindo o engaço da uva moído tal e qual não foi possível obter pellets. Assim, foi adicionada água, de forma uniforme, de modo a ser possível a aglutinação e formação dos pellets.

O teor de humidade da matéria-prima antes e após a adição da água, bem como dos pellets resultantes no primeiro dia de ensaio constam na Tabela 3. É ainda demonstrado a importância do teor de humidade da matéria-prima uma vez que se este for demasiado reduzido provoca encravamento da peletizadora, produzindo pellets de má qualidade. Tal aconteceu para um pellet com teor de humidade de 12,16%, verificando-se que de facto a matéria-prima tem de ter um teor de humidade elevado, levando à produção de pellets mais húmidos que só posteriormente serão secos.

Tabela 3 – Controlo do teor de humidade durante o processo de peletização para o dia 1.

		$m_{\text{tabuleiro}} \pm 0,01 \text{ (g)}$	$m_{\text{tabuleiro + amostra húmida}} \pm 0,01 \text{ (g)}$	$m_{\text{tabuleiro + amostra seca}} \pm 0,01 \text{ (g)}$		M (%)
				1	2	
Tabuleiro		20,95	-	20,80	20,75	-
Amostra	Moída tal e qual	20,95	129,10	114,15	114,15	13,68
	Moída húmida	21,05	126,05	98,05	97,90	26,52
Pellets	Dia 1	21,10	129,15	105,00	105,00	22,21
	Má qualidade	20,90	37,35	35,20	35,15	12,16

É possível verificar na Figura 14 os pellets com teor de humidade de 12,16% e na Figura 15 os pellets com teor de humidade de 22,1%, verificando-se a qualidade do pellet final.



Figura 14 – Pellets com teor de humidade de 12,16%.



Figura 15 – Pellets com teor de humidade de 22,21%.

Por outro lado, adicionar demasiada água leva a uma desintegração fácil do pellet. Tal ocorreu no dia 2, onde se produziu pellets com teor de humidade de 26,14%. Verificou-se que, apesar de poderem ser secos posteriormente, obtém-se pellets de dimensão incoerente e frágeis, como é possível observar na Figura 16.



Figura 16 – Pellets desintegrados, dia 2.

Para o dia 3 e dia 4 utilizou-se matéria-prima com um teor de humidade próximo do dia 1 – para o caso do dia 3 inferior e para o caso do dia 4 superior.

Note-se que a nível industrial o teor de humidade do pellet obtido seria menor, visto se tratar de máquinas cuja taxa de compressão é superior, sofrendo maior pressão.

Assim, conclui-se que esta fase do processo difere dos pellets de madeira, cujo teor de humidade da matéria-prima deve encontrar-se entre 8 e 12%.

4.3. Caracterização dos pellets

É a partir dos testes de caracterização realizados que se irá concluir se os pellets de engaço da uva são de facto relevantes para o mercado, quer a nível de características físicas quer químicas. Note-se, contudo, que não existe uma gama que deve ser respeitada visto que se trata de um produto em estudo.

4.3.1. Testes físicos

4.3.1.1. Dimensão dos pellets

O comprimento e diâmetro médio bem como o desvio padrão para as amostras de 50 pellets dos diferentes dias de produção constam na Tabela 4.

Tabela 4 – Média e desvio padrão, em milímetros, das diferentes amostras de 50 pellets.

	Dia 1		Dia 2		Dia 3		Dia 4	
	d (mm)	c (mm)	d (mm)	c (mm)	d (mm)	c (mm)	d (mm)	c (mm)
Média	5,94	16,97	4,92	12,47	5,87	16,20	5,89	15,68
Desvio padrão	0,12	3,36	0,93	4,23	0,08	2,34	0,11	3,74

Os valores detalhados podem ser observados no Anexo A.1. Na Figura 17 pode ser observada a dispersão de valores obtidos nas diferentes amostras, apoiando o facto de o teor de humidade da matéria-prima ser relevante na coerência da dimensão dos pellets.

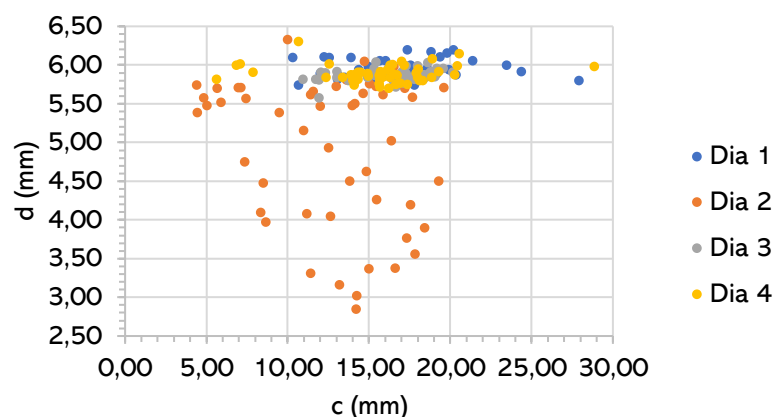


Figura 17 – Diâmetro e comprimento, em milímetros, de uma amostra de 50 pellets de cada um dos dias de produção.

4.3.1.2. Densidade aparente

Devido à quantidade de pellets produzida foi apenas possível obter valores de densidade aparente para os pellets relativos ao dia 1, dia 2 e dia 4. Note-se que para o dia 2 o valor apresentado trata-se de uma aproximação visto que, devido ao elevado teor de humidade (26,14%) e consequente desintegração, o teste não foi feito segundo a norma, tendo sido apenas colocado os pellets no cilindro e pesados.

Para o caso dos pellets obtidos no dia 1, uma vez que os pellets foram secando ao longo dos dias, foi possível testar a densidade aparente para diferentes teores de humidade.

Na Tabela 5 é apresentada a densidade aparente obtida nos diferentes ensaios.

Tabela 5 – Densidade aparente, em quilograma por metro cúbico, dos diferentes ensaios.

	M (%)	$m_{\text{pellets}} \pm 0,1$ (g)	BD (kg/m ³)	BD média (kg/m ³)
Dia 1	10,12	1358,1	679,1	681,1
		1366,2	683,1	
	12,64	1341,3	670,7	672,1
		1347,2	673,6	
15,44	1326,0	663,0	659,8	
	1313,0	656,5		
Dia 2	26,14	1009,8	504,9	504,9
Dia 4	7,50	1344,4	672,2	674,6
		1353,8	676,9	

Analisando a Figura 18, verifica-se quanto menor o teor de humidade maior a densidade aparente.

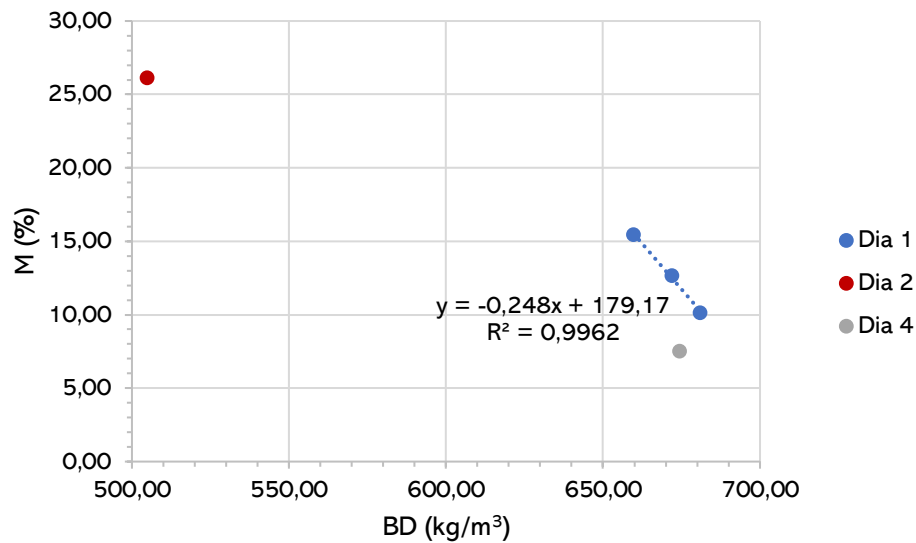


Figura 18 – Densidade aparente em função do teor de humidade, dos diferentes ensaios.

Para o caso do dia 1 obtém-se uma relação linear entre o teor de humidade e respetiva densidade aparente. Para o dia 4, um teor de humidade de 7,5% corresponde a uma densidade aparente de 674,6 kg/m³. Introduzindo esse valor de humidade na equação obtida a partir dos dados do dia 1 obtém-se uma densidade aparente de 692,2 kg/m³. Tal permite concluir que o teor de humidade da matéria prima do dia 1 é mais favorável, permitindo obter um valor de densidade aparente superior.

A maioria dos resíduos agrícolas apresenta a desvantagem de ter baixa densidade aparente, dificultando o seu processamento, armazenamento, transporte e combustão.^[46] Assim, o engaço da uva apresenta a vantagem de ter um valor de densidade satisfatório, similar aos pellets de madeira, que apresentam um valor de 600-750 kg/m³.

4.3.1.3. Teor de finos

O teor de finos obtido apresenta-se na Tabela 6, onde é possível constatar que o seu valor é bastante reduzido, tal como pretendido.

Tabela 6 – Teor de finos, em percentagem em massa, obtido nos diferentes ensaios.

	$m_{\text{inicial}} \pm 0,1$ (g)	$m_{\text{final}} \pm 0,1$ (g)	F (%)
Dia 1	1105,2	1103,8	0,127
Dia 3	1005,3	1004,8	0,050
Dia 4	1029,8	1028,4	0,136

Note-se que um teor de finos reduzido está associado a uma elevada durabilidade mecânica.

4.3.1.4. Durabilidade mecânica

A durabilidade mecânica, tal como demonstrado na Tabela 7, apresenta também um valor bastante elevado para as diferentes amostras

Tabela 7 – Durabilidade mecânica, em percentagem, obtida nos diferentes ensaios.

	M (%)	$m_{\text{inicial}} \pm 0,1$ (g)	$m_{\text{final}} \pm 0,1$ (g)	DU (%)
Dia 1	10,12	493,3	484,6	98,24
		493,8	485,3	98,28
Dia 3	8,18	499,9	494,3	98,88
		500,0	494,4	98,88
Dia 4	7,50	499,3	493,9	98,92
		501,8	496,0	98,84

Verifica-se, deste modo, que existe uma coerência a nível de durabilidade mecânica, estando os resultados de acordo com os obtidos no teste de teor de finos. Assim, mais uma vez, trata-se de um valor de comparável com os pellets de madeira, que apresentam um valor superior a 98%.

É ainda notório o facto de um menor teor de humidade levar a uma maior durabilidade mecânica.

4.3.2. Testes químicos

4.3.2.1. Análise imediata

Para a realização da análise imediata utilizou-se amostra moída que não foi usada para a produção de pellets. Essa amostra foi seca, tendo-se obtido um teor de humidade de 15,80%. Assim, a determinação do teor de voláteis, do teor de cinzas e do teor de carbono fixo foi feito em base seca, tendo sido realizados três ensaios diferentes.

Para a determinação do teor de voláteis, obteve-se um valor médio de 72,75%, como é possível verificar na Tabela 8.

Tabela 8 – Teor de voláteis do engaço da uva utilizado para a produção dos pellets de diferentes ensaios e respetivo valor médio, em percentagem mássica para base seca.

Ensaio	m_{inicial} $\pm 0,0001$ (g)	m_{final} $\pm 0,0001$ (g)	Vo (%)
1	1,0045	0,2729	72,83
2	1,0357	0,2786	73,10
3	1,0499	0,2906	72,32
		Média	72,75

Em comparação com o carvão, os resíduos agrícolas são caracterizados por apresentarem um maior teor de voláteis, afetando o processo de combustão. Para um maior teor de voláteis, espera-se que a ignição e queima seja facilitada, contudo a combustão torna-se mais rápida e difícil de controlar.^[46]

Para a determinação do teor de cinzas, obteve-se um valor médio de 5,76%, tal como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Teor de cinzas de diferentes ensaios e respetivo valor médio, em percentagem mássica para base seca.

Ensaio	m_{inicial} $\pm 0,0001$ (g)	m_{final} $\pm 0,0001$ (g)	A (%)
1	0,9897	0,0565	5,71
2	0,9324	0,0541	5,80
3	0,9204	0,0532	5,78
		Média	5,76

As cinzas obtidas apresentam um tom amarelado, não característico de outro tipo de biomassa, tal como é apresentado na Figura 19.



Figura 19 – Cinzas obtidas a partir da matéria-prima seca.

Face ao teor de cinzas obtido poderá ser considerado a incorporação de um equipamento de combustão com eficiente de remoção de cinzas. O teor de cinzas varia bastante conforme a biomassa utilizada e as condições a que está sujeita, sendo este um fator condicionante à sua utilização para a produção de pellets.

Posto isto, foi possível determinar o teor de carbono fixo, pela Equação (7), sendo este de 21,49%.

Note-se que o teor de carbono fixo apresenta uma relação diretamente proporcional aos teores de lenhina, extrativos e densidade da biomassa e inversamente proporcional ao teor de holocelulose.^[36]

4.3.2.2. Análise elementar

Na Tabela 10 são apresentados os valores obtidos para o teor de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre.

Tabela 10 – Teor de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, em percentagem mássica.

Ensaio	m ±0,001 (g)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
1	2,057	45,985	5,347	0,790	0,000
2	2,269	46,392	5,278	0,787	0,000
3	2,207	46,202	5,285	0,735	0,000
	Média	46,193	5,303	0,771	0,000

A biomassa é essencialmente constituída por átomos de carbono, pelo que, como seria de esperar, este elemento apresenta um valor significativo.

A ausência de enxofre indicia que, durante a combustão, não haverá libertação de SO₂. Em contrapartida, o teor de azoto indica-nos que haverá libertação de NO_x.

Os restantes 47,733% correspondem essencialmente a oxigénio.

Note-se que os valores obtidos estão de acordo a estudo anteriores, demonstrando que o teor de oxigénio é superior ao teor de carbono.^[23]

No caso dos pellets Ompipellets, no ensaio à data de 10/5/2019, a análise elementar apresentou os seguintes valores:

Tabela 11 – Análise elementar pellets Ompipellets.

C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
50,2	6,3	0,12	0,012	43,0

A combustão implica um excesso de oxigénio pelo que se prevê que um maior teor de oxigénio para os pellets de engaço da uva leve a um menor consumo de oxigénio externo. O seu teor de azoto é significativamente maior, prevendo-se uma maior emissão de gases NO_x. Por outro lado, os pellets de madeira apresentavam um teor de enxofre, ainda que reduzido, levando à emissão de SO₂.

Prevê-se ainda que um menor teor de carbono indique um valor mais reduzido do poder calorífico.

4.3.2.3. Poder calorífico

Para o poder calorífico superior, recorrendo à correlação experimental, Equação (9), obteve-se os valores apresentados na Tabela 12. Note-se que se aplicou na correlação os valores médios obtidos de carbono fixo, voláteis e cinzas.

Tabela 12 – Poder calorífico superior obtido pela correlação experimental, em base seca.

CF (%)	Vo (%)	A (%)	PCS (MJ/kg)
21,49	72,75	5,76	18,89

O cálculo detalhado do poder calorífico, associado ao procedimento experimental, encontra-se no Anexo A.4.

Na Tabela 13 encontra-se os valores do ensaio de calibração: calor libertado na combustão do fusível, calor libertado na combustão do ácido benzóico, calor absorvido pela água, calor absorvido pelo calorímetro e capacidade calorífica do calorímetro.

Tabela 13 – Valores do ensaio de calibração com ácido benzóico.

$m \pm 0,0001$ (g)	q_{fus} (cal)	q_{H_2O} (cal)	q_{comb} (cal)	q_{cal} (cal)	C_{cal} (cal/K)
1,0226	-10,35	$5,36 \times 10^3$	$-5,81 \times 10^3$	$5,20 \times 10^2$	$3,02 \times 10^2$

Sabida a capacidade calorífica do calorímetro foi possível determinar o calor absorvido pelo calorímetro, o calor libertado na combustão do fusível, o calor absorvido pela água e o calor libertado na combustão dos pellets. Consequentemente, determina-se o poder calorífico inferior dos mesmos. Estes valores constam na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores dos ensaios com pellets de engaço da uva, em base tal e qual.

Ensaio	$m \pm 0,0001$ (g)	q_{cal} (cal)	q_{fus} (cal)	q_{H_2O} (cal)	q_{comb} (cal)	PCI (MJ/kg)
1	1,0212	$5,32 \times 10^2$	-14,72	$3,53 \times 10^3$	$-4,05 \times 10^3$	16,61
2	1,0173	$5,32 \times 10^2$	-10,81	$3,53 \times 10^3$	$-4,06 \times 10^3$	16,69
					Média	16,65

Note-se que a presença de humidade reduz o poder calorífico, pois parte do calor gerado é consumido na evaporação da água. Os pellets utilizados para esta determinação apresentam 10,12%.

Os dois ensaios apresentam coerência, tendo-se obtido um valor médio de 16,65 MJ/kg. Apesar de inferior a valores possíveis de atingir por pellets de madeira o valor assenta na certificação, onde é indicado que pellets de madeira têm de apresentar valores entre 16 e 19 MJ/kg. É ainda um valor elevado comparativamente ao possível de obter comparativamente a outros resíduos certificados pelo BIOmasud.^[17]

A partir do valor obtido, é possível determinar o poder calorífico inferior experimental, sendo este de 19,91 MJ/kg. Comparando com o valor obtido pela Equação de *Parik, Channiwala & Ghosal* verifica-se a sua aplicabilidade.

4.3.2.4. Análise termogravimétrica

O comportamento térmico da amostra moída do engaço da uva pode ser observado na Figura 20.

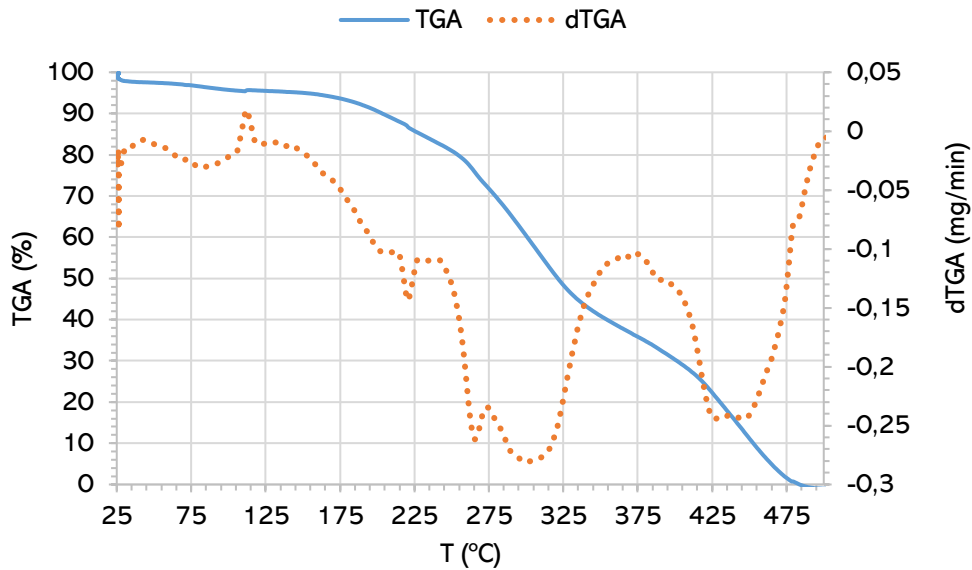


Figura 20 – TGA e dTGA da amostra de engaço da uva moído.

Pela análise do TGA é possível verificar três zonas de perda de peso distintas, correspondendo à secagem, degradação da celulose e hemicelulose e degradação de lenhina.

A primeira fase, entre os 25 e os 130°C, leva a uma perda de apenas 5% da massa, estando associada à perda de água remanescente e compostos voláteis leves.

Na segunda fase, entre os 130 e os 370°C, observa-se uma perda de massa significativa, de 55%. Tal deve-se ao facto dos compostos maioritários, celulose e hemicelulose, se degradarem nesta gama de temperaturas.

Segue-se a terceira fase onde se dá a degradação da lenhina e onde se atinge a combustão completa, levando assim à perda total da massa atingida aos 483,63°C.

Analisando o dTGA e sabendo que a hemicelulose, celulose e lenhina se decompõem na gama de temperatura de 160 a 360°C, 240 a 390°C e 180 e 900°C, respetivamente, é possível associar os picos observados à decomposição destes compostos, destacando-se a estabilidade térmica da lenhina.^[42] Concretamente tem-se associado ao pico de 266°C a degradação da hemicelulose, ao de 303°C a degradação da celulose e ao de 430-450°C a degradação de lenhina. Na gama dos 221°C observa-se também um pico acentuado estando a substâncias lábil.

4.3.2.5. Análise de inorgânicos das cinzas

Na Tabela 15 é apresentada a composição das cinzas dos pellets de engaço da uva, quanto aos elementos químicos Ca, K, Mg, Na, Zn e Si.

Tabela 15 – Concentração, em grama por quilograma de cinzas, de alguns elementos químicos analisados nas cinzas recolhidas na grelha da salamandra após a experiência de combustão.

Elemento químico	(g/kg de cinzas)
Ca	21,30
K	127,30
Mg	2,10
Na	0,30
Zn	0,15
Si	0,05

Como referido, os compostos Ca, Mg e Si são compostos não voláteis, enquanto os compostos K, Na e Zn são compostos voláteis.

O teor de Ca e Mg é bastante significativo, dando-se a sua acumulação.

Destaca-se a abundância de K, que apesar de ser volátil, devido à temperatura agrega-se a compostos não voláteis, levando à formação de novos compostos. Tal leva a uma diminuição da temperatura de fusão das cinzas, com respetivo aumento de incrustação e escória, ao aumento da emissão de partículas fina e aerossóis e ainda à corrosão do equipamento.^[47]

A presença significativa destes elementos levam à diminuição da eficiência da combustão, levando à aglomeração de cinzas e retardando a transferência de calor.^[48]

Verifica-se que os catiões presentes nas cinzas de engaço da uva são mais significativos do que para o caso da madeira, indo de encontro às características da biomassa agrícola.^[47]

Constata-se, assim, uma limitação da combustão dos pellets de engaço da uva, indicando uma grande manutenção e limpeza do equipamento bem como uma eficiência mais reduzida.

4.3.3. Ensaio de combustão

Começando por analisar a temperatura em diferentes pontos da câmara de combustão do queimador a pellets ao longo do ensaio, Figura 21, verifica-se que a temperatura T1, T2 e T3 diminui aquando da introdução dos pellets de engaço da uva.

O sensor T1 para o caso dos pellets Omnipellets apresentava o maior valor, atingindo um máximo de 1027,4°C. Para os pellets de engaço da uva este sensor é o que apresenta um menor valor, atingido apenas como máximo 704,4°C. A temperatura máxima atingida para os pellets de engaço de uva corresponde a 832,8°C, detetados pelo sensor T2. Tal indica que a reação de combustão se dá de forma diferente, onde a concentração dos gases libertados também difere. Note-se que os resíduos agrícolas estão associados a teores de voláteis elevados tendo um efeito significativo nos mecanismos de combustão.^[46]

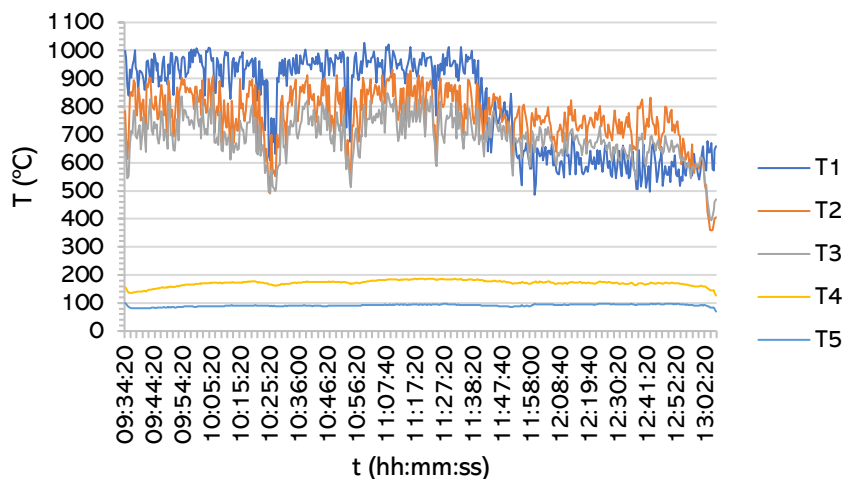


Figura 21 – Temperatura registada em diferentes pontos da câmara de combustão do queimador a pellets ao longo do ensaio de combustão, para os pellets Omnipellets e de engaço da uva.

Note-se que, mais uma vez, a presença de humidade reduz a temperatura de combustão, dificultando a queima. Outros fatores, como a presença de cinzas, influenciam a temperatura na câmara de combustão.

Na Figura 22, é apresentado o caudal de ar primário fornecido bem como a concentração do O₂ no gás de combustão, medidos em condições padrão de pressão e temperatura: 1 atm e 0°C.

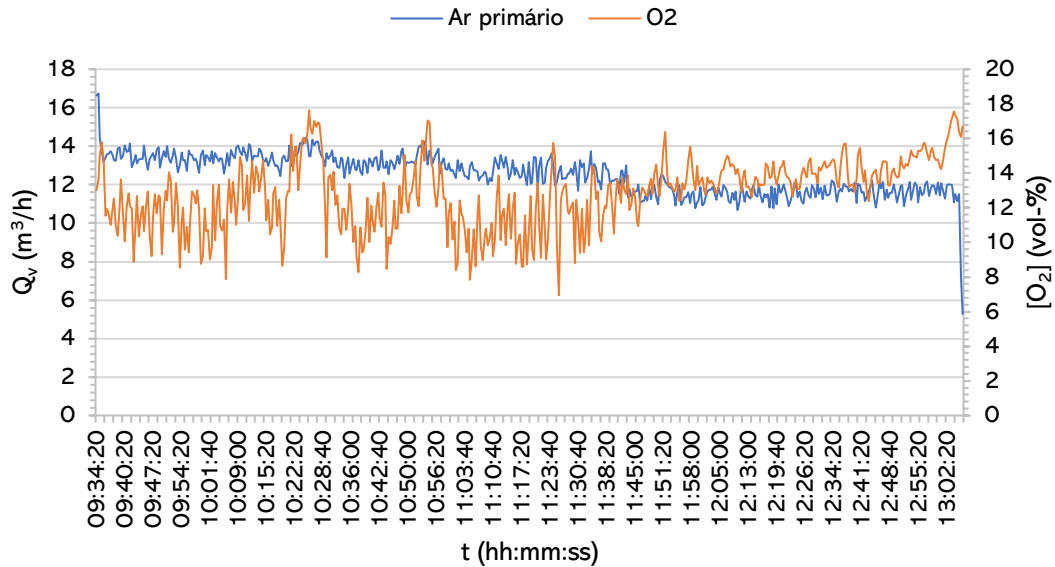


Figura 22 – Caudal volumétrico do ar primário e concentração de O₂ nos gases de exatã ao longo do ensaio de combustão, para os pellets Omnipellets e de engaço da uva.

Tal como previsto, verifica-se a menor necessidade de ar primário para o caso dos pellets de engaço da uva, cujo caudal volumétrico médio é de 11,52 m³/h, contrastando com o valor médio de 13,26 m³/h dos pellets de madeira. Verifica-se ainda maior quantidade de oxigénio no gás de combustão nos pellets de engaço da uva.

Quanto aos gases emitidos, os gráficos detalhados encontram-se no Anexo A.3.2, onde é possível verificar os diversos perfis de concentração ao longo da experiência. As concentrações máximas e mínimas atingidas, bem como a média obtida ao longo da experiência apresentam-se na Tabela 21 do Anexo A.3.2, em base húmida.

O CO₂ libertado pelos pellets de engaço da uva atinge valores entre 0,55 e 2,12 vol-%, com uma média de 1,49 vol-%, sendo significativamente menor aos valores atingidos pelos pellets Omnipellets, que variam entre 0,03 e 7,29 vol-%, com uma média de 4,20 vol-%.

Na Figura 23 relaciona-se a temperatura na câmara de combustão T1 com a concentração de CO₂, O₂ e CO, ao longo do ensaio de combustão.

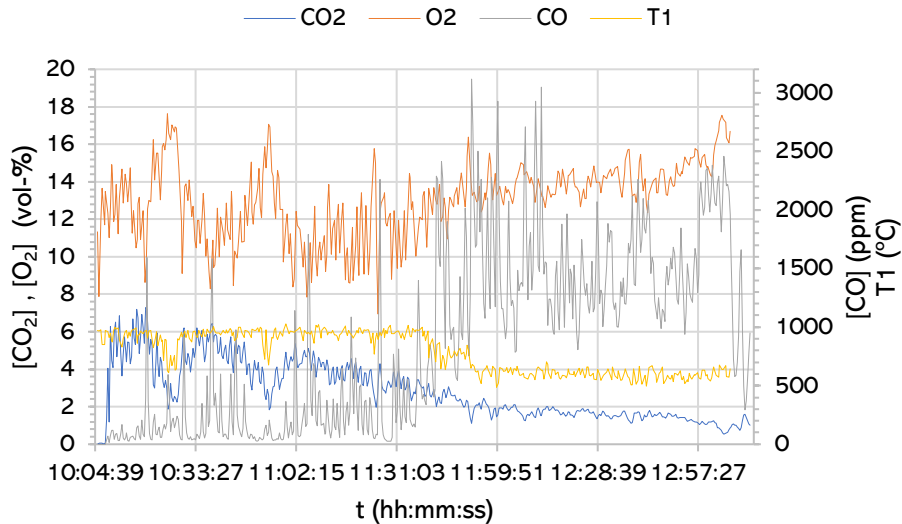


Figura 23 – Concentração de CO₂, O₂ e CO ao longo do ensaio de combustão, para os pellets Omnipellets e de engaço da uva.

A concentração de CO₂ e CO no gás de combustão relaciona-se com as características dos pellets mas também com a temperatura e concentração de O₂.

Evidencia-se o grande contraste entre a concentração de CO nos diferentes tipos de pellets. De facto, uma menor temperatura de combustão está diretamente ligada com o aumento da concentração de CO.

Verifica-se que as oscilações da concentração de CO₂ e O₂ bem como as da temperatura T1 são menores para o caso dos pellets de engaço da uva. Note-se que os pellets de engaço de uva apresentavam diferentes teores de humidade interferindo também esse fator na oscilação presente.

Note-se que as oscilações de concentração devem-se também ao facto da alimentação de pellets não ser contínua. Assim, o tempo de residência é condicionado influenciando a cinética da reação de combustão, e conseqüente conversão dos compostos.

Quanto aos valores de carbono orgânico total, TOC, os pellets de engaço da uva valores entre os 13,58 e 148,43 mg/N.m³, com uma média de 56,21 mg/N.m³, enquanto os pellets Omnipellets apresentam valores entre 1,40 e 52,83 mg/N.m³, com uma média de 4,89 mg/N.m³.

Já na Figura 24 encontra-se apresentado a média dos gases controlados, em base seca, e respetivo desvio padrão.

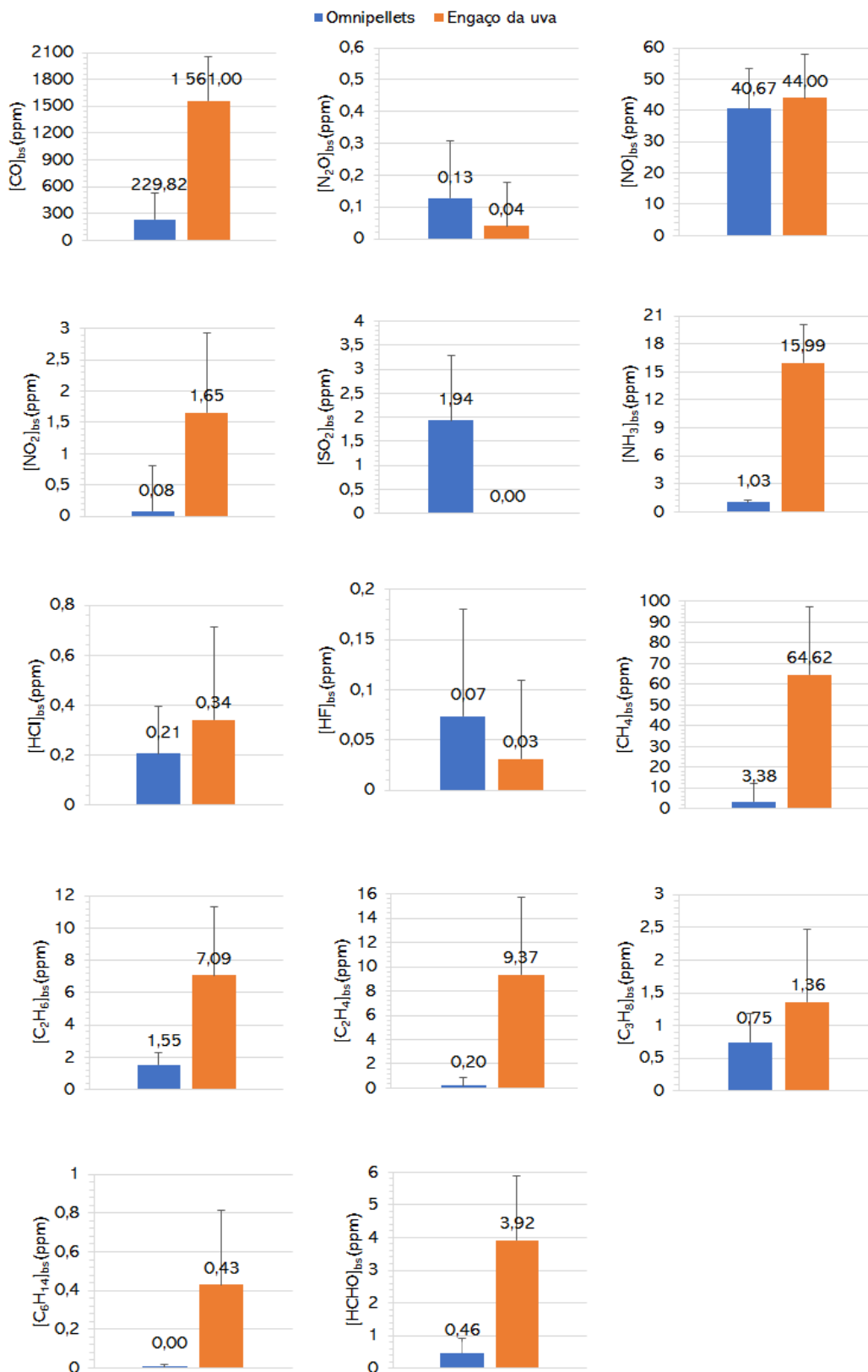


Figura 24 – Concentração média em base seca, em ppm, dos gases emitidos durante a combustão dos pellets Omnipellets e de engaço da uva.

Verifica-se que, comparando os valores médios, os pellets de engaço da uva têm uma menor concentração apenas para N_2O , SO_2 e HF. Note-se que num estudo anterior, com base no ciclo de vida, concluiu-se que os pellets de engaço da uva são melhores para os ecossistemas e recurso, contudo mais prejudiciais para a saúde humana.[49]

A presença de CO_2 é um indicador de combustão completa enquanto a de CO e HCl é um indicador de combustão incompleta. Existe ainda uma relação direta entre temperaturas baixas e combustão incompleta. Temperaturas mais elevadas levam a uma alta conversão do carbono em CO_2 e, conseqüentemente, menor emissão de CO . Também o teor de humidade influencia os produtos de combustão, aumentando a quantidade de CO libertado.[45],[46]

Também a presença de hidrocarbonetos leves nos gases de combustão tem uma relação direta com a combustão incompleta. O CH_4 e C_2H_6 são compostos intermediários na conversão do carbono em CO_2 . Assim, as baixas temperaturas de combustão promovem a presença destes nos gases de combustão. Assim, maiores concentrações de CH_4 e C_2H_6 nos gases de combustão são indicativos de menor eficiência no combustível.[45]

O perfil de concentração do HCl , CH_4 e C_2H_6 , em base seca, ao longo do tempo constam na Figura 25.

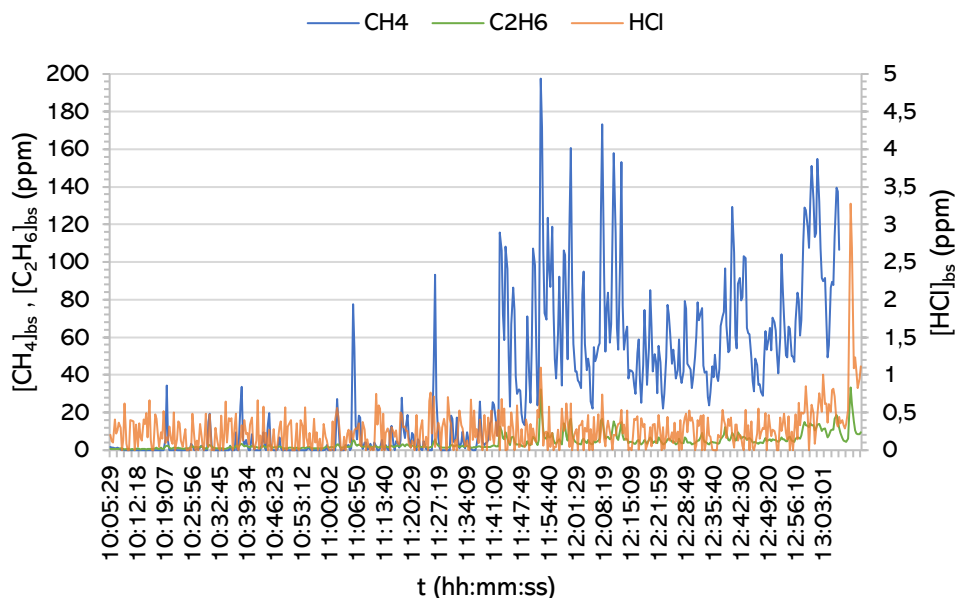


Figura 25 – Concentração, em ppm, do metano, etano e ácido clorídrico ao longo do ensaio de combustão, para os pellets Omnipellets e de engaço da uva.

Note-se que a presença de HCl nos gases de combustão, está diretamente relacionado ao teor de cloro dos pellets. O teste de cloro não foi realizado, contudo os pellets Omnipellets queimados apresentam um teor de cloro de 0,007%, em base seca, logo para os pellets de engaço da uva esta percentagem será superior. Tratando-se o HCl de um composto tóxico, este é prejudicial para o sistema respiratório humano e também para o material, causando corrosão.

A concentração de NO libertada relaciona-se com o teor de azoto, excesso de ar e temperatura de combustão. Para temperaturas inferiores a 1000°C a conversão de azoto é maioritariamente para NO.^[45] Assim, seria de esperar que ao apresentar um maior teor de azoto os pellets de engaço da uva libertassem mais NO.

Em contrapartida, como referido, a ausência de enxofre leva a que não haja libertação de SO₂. Contudo, uma vez que os pellets de engaço foram introduzidos após a queima dos pellets Omnipellets foi registada a libertação de um valor reduzido de SO₂, indicando a presença de resíduos gasosos provenientes da queima de pellets de madeira.

O perfil de concentração, em base seca, do NO e do SO₂, em função do tempo consta na Figura 26.

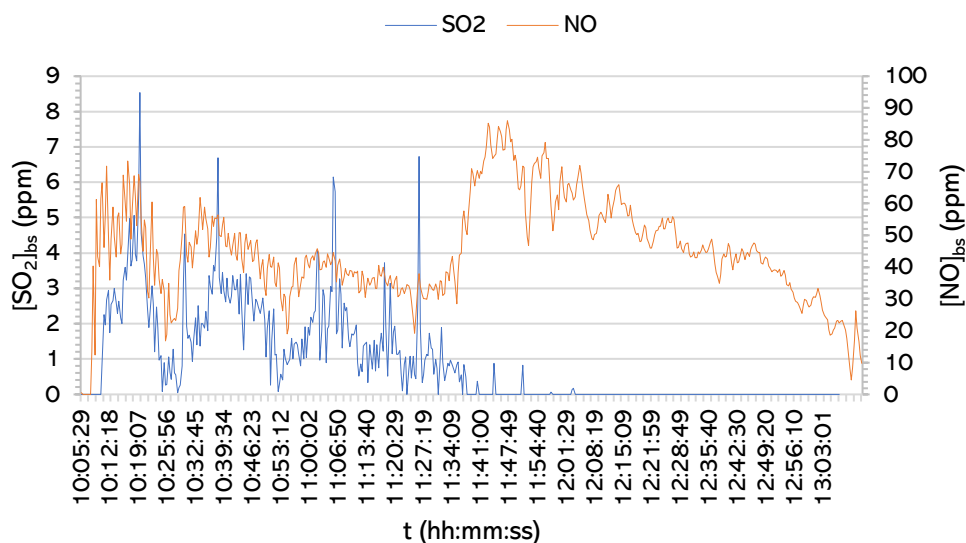


Figura 26 – Concentração, em ppm, do monóxido de azoto e dióxido de enxofre ao longo do ensaio de combustão, para os pellets Omnipellets e de engaço da uva.

Para os pellets de engaço da uva, a média de emissão de NO_x obtida, após a correção com o teor de vapor de água, foi de 88 mg/N.m³, respeitando a legislação. Segundo o Regulamento (EU) 2015/1185 da comissão de 24 de abril de 2015, a partir de 1 de janeiro de 2022, as emissões de NO_x, expressas em NO₂, dos aquecedores de

ambiente local de frente aberta a combustível sólido, dos aquecedores de ambiente local de frente fechada a combustível sólido e dos fogões que utilizam biomassa não devem exceder 229 mg/N.m³ para 14% O₂. Por outro lado, as emissões de CO dos aquecedores de ambiente local de frente fechada a combustível sólido diverso da madeira prensada sob a forma de pellets, bem como dos fogões, não deve exceder 1714 mg/N.m³, a 14 % O₂.^[50] Após a correção com o teor de vapor de água, a concentração de CO foi de 1895 mg/Nm³, ultrapassando o valor da legislação.

Note-se que a emissão de gases depende das condições da combustão, podendo ser adaptado fatores como o fluxo de ar, configuração da distribuição do ar de combustão e movimento da grelha, reduzindo as emissões de CO e/ou partículas.^[51]

No fim do ensaio deu-se a acumulação de pellets, devido às cinzas originadas, conforme é possível observar na Figura 27. As respetivas cinzas e inqueimados apresentam-se na Figura 28, onde se verifica a falta de uniformidade do seu tamanho.



Figura 27 – Grelha da câmara de combustão no fim do ensaio de combustão.



Figura 28 – Cinzas e inqueimados resultantes do ensaio de combustão.

Obteve-se uma percentagem de inqueimados média de 6,94%. Os valores detalhados constam Tabela 16.

Tabela 16 – Teor de inqueimados, em percentagem, das cinzas resultantes do ensaio de combustão.

Ensaio	m _{inicial} ±0,0001 (g)	m _{final} ±0,0001 (g)	A (%)	I (%)
1	1,0210	0,9416	92,22	7,78
2	1,0161	0,9519	93,68	6,32
3	1,0012	0,9340	93,29	6,71
		Média	93,06	6,94

5. Comparação com pellets de outras biomassas

Neste capítulo encontram-se as características dos pellets certificados pelo BIOmasud de diferentes matérias-primas, bem como os resultados obtidos no presente estudo, sendo possível a sua comparação.

Como referido, não existe certificação para pellets de engajo da uva, contudo o BIOmasud contempla valores para pellets feitos a partir de podas de vinha, sendo esta a matéria-prima que mais se assemelha à matéria-prima em estudo.

A certificação dos pellets de podas de vinha é relativa à categoria B, ou seja, para sistemas com capacidade superior a 400 kW. Assim, os resultados apresentados tratam-se dessa categoria. Nesta classe os pellets podem ser feitos numa matriz de 6 ou de 8 mm, contudo, visto que no presente trabalho se utilizou uma matriz de 6 mm esse será o valor apresentado.^[21]

5.1. Características físicas

Analisando as características apresentadas na Tabela 17, é possível comparar os diferentes tipos de biomassa.

Tabela 17 – Especificações das características físicas certificadas pelo Sistema BIOmasud, classe B.

Material	Dimensão (mm)	BD (kg/m ³)	F (%)	DU (%)
Pellets madeira	$d = 6 \pm 1$ $3,15 < c < 40$	≥ 600	$\leq 1,0$	$\geq 96,5$
Casca de avelã e amêndoa	< 16	≥ 270	< 3	-
Pinha	≤ 2	≥ 300	< 1	-
Casca de pinhão	< 2	≥ 450	< 1	-
Casca de pistácio	< 4	≥ 270	< 2	-
Casca de noz	< 4	≥ 200	< 2	-
Caroço de azeitona	< 3	≥ 600	< 1	-
Pellets poda de oliveira	$d = 6 \pm 1$ $3,15 < c < 40$	≥ 550	$\leq 6,0$	$\geq 96,5$
Pellets poda de vinha	$d = 6 \pm 1$ $3,15 < c < 40$	≥ 600	$\leq 6,0$	$\geq 96,5$

Conclui-se que o de poda de vinha é o que consegue obter resultados equivalentes aos de madeira.

De facto, os pellets obtidos no presente estudo levam a melhores resultados, a nível de características físicas, mesmo quando comparados com as especificações da certificação da classe A. Como referido anteriormente, o engaço da uva consegue cumprir os valores dos pellets de madeira certificados.

5.2. Características químicas

Comparando os diferentes tipos de biomassa, Tabela 18, destaca-se o facto dos pellets de poda de oliveira e de vinha apresentarem um teor de cinzas mais elevado bem como o teor de cloro, apesar do elevado PCI possível de obter.

Apesar do valor variar conforme o tipo de biomassa, o teor de cinzas demonstrou ser um fator limitante para o caso do engaço da uva, sendo superior ao tabelado para os pellets de poda de vinha, cujas características são mais aproximadas. Também para o PCI o resultado obtido foi elevado, cumprindo mais uma vez o valor de pellets de madeira para a classe A.

A nível de características químicas o BIOmasud contempla valores limite para os compostos: As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni e Zn. No presente estudo foi apenas determinado o Zn, cujo valor foi de 0,15g/kg, respeitando o valor tabelado para o caso dos pellets de poda de vinha, sendo inferior a 0,20 g/kg. É de realçar que esta matéria-prima juntamente com os pellets de poda de oliveira são os que apresentam um valor limite maior para este composto.

Tabela 18 – Especificações das características químicas certificadas pelo Sistema BIOmasud, classe B.

Material	M (%)	A (%)	PCI (MJ/kg)	N (%)	S (%)	Cl (%)
Pellets madeira	≤ 10	≤ 2,0	16 ≤ PCI ≤ 19	≤ 1,0	≤ 0,05	≤ 0,03
Casca de avelã e amêndoa	≤ 16	≤ 2,0	≥ 14,2	≤ 0,8	≤ 0,04	≤ 0,03
Pinha	≤ 16	≤ 1,5	≥ 14,9	≤ 0,6	≤ 0,04	≤ 0,1
Casca de pinhão	≤ 16	≤ 2,0	≥ 15,2	≤ 0,8	≤ 0,05	≤ 0,06
Casca de pistácio	≤ 16	≤ 2,0	≥ 14,0	≤ 0,8	≤ 0,05	≤ 0,04
Casca de noz	≤ 16	≤ 2,0	≥ 15,0	≤ 0,8	≤ 0,05	≤ 0,04
Caroço de azeitona	≤ 16	≤ 1,5	≥ 14,9	≤ 0,6	≤ 0,05	≤ 0,05
Pellets poda de oliveira	< 10	≤ 4,5	≥ 15,5	≤ 1,5	≤ 0,15	≤ 0,1
Pellets poda de vinha	< 10	≤ 4,5	≥ 15,5	≤ 1,0	≤ 0,06	≤ 0,1

6. Conclusão e trabalho futuro

De facto, o engaço da uva é um resíduo que apresenta um grande potencial, sendo produzido em grande quantidade a nível nacional e também mundial e cujas características são promissoras. No entanto, esta matéria-prima apresenta características que variam dependendo do tipo de uva utilizada, branca ou tinta, bem como da zona de plantação. Assim, carece de um estudo intensivo.

Os pellets foram produzidos a partir da mesma matéria-prima, usando um crivo de 2 mm e uma matriz para a obtenção de pellets de 6 mm de diâmetro, tendo-se variado somente o teor de humidade.

O teor de humidade é um fator determinante quer na matéria-prima, quer no produto final, levando à obtenção de pellets com diferentes características. Tem também uma grande influência no custo de produção. Os pellets produzidos a partir de um teor de humidade elevado desintegram-se facilmente, mas um teor de humidade reduzido danifica o equipamento e obtém-se pellets de má qualidade. Mostrou-se favorável usar matéria-prima com um teor de humidade de 26,52%, obtendo-se pellets com 22,21%, e só posteriormente secar os mesmos, sendo estes os valores do dia 1. Também os valores da caracterização física obtidos para o dia 3 e dia 4 se mostraram favoráveis, sendo tal uma vantagem visto que a nível industrial existem oscilações de humidade.

Assim, a nível de caracterização física os pellets produzidos a partir do engaço da uva mostraram-se um bom produto.

A nível de caracterização química, aquando da realização da análise imediata, verificou-se um teor de cinzas elevado, 5,76%. Tal é uma grande desvantagem do produto, indicando problemas no equipamento de combustão. No ensaio de combustão verificou-se a acumulação de cinzas, impossibilitando a queima dos pellets e, conseqüentemente, a combustão completa. Visto que se trata de uma matéria-prima que não contém enxofre apresenta a vantagem de não libertar SO_2 , contudo o teor de azoto leva à emissão de maiores quantidades de NO_x crescendo os poluentes resultantes da combustão incompleta. Em acréscimo, o CO libertado é superior ao permitido pela legislação, nas condições testadas.

Face às condições testadas, conclui-se que os pellets de engaço da uva não são um combustível adequado para salamandras e caldeiras utilizadas no setor doméstico. Para estudos futuros, recomenda-se a adaptação do equipamento utilizado bem como das condições de combustão.

A queima de pellets com alto teor de cinzas e cuja composição química promove efeitos corrosivos no equipamento requer uma atenção exaustiva, sendo necessário localizar o local onde as cinzas tendem a depositar bem como todo o

processo de combustão. Assim, estes fatores seriam considerados aquando da conceção do equipamento.

Seria ainda necessário um estudo intensivo da viabilidade económica visto que tanto o equipamento de processo de produção como o equipamento de combustão seriam ajustados, contudo poderiam adaptar-se a outros tipos de pellets que apresentaram a mesma limitação.

Em adição, recomenda-se que estudos onde os pellets possam apresentar apenas uma quantidade percentual e não total desta matéria-prima sejam feitos.

Conclui-se então que estudos devem ser continuados de modo a ser possível o aproveitamento do engaço da uva, que apesar de apresentar grandes vantagens, não vai de encontro à situação atual da indústria e do mercado.

7. Bibliografia

- [1] “Data and Statistics - IRENA REsource.” [Online]. Available: <http://resourceirena.irena.org/gateway/dashboard/?topic=4&subTopic=19>. [Accessed: 20-Feb-2019].
- [2] M. A. Perea-Moreno, E. Samerón-Manzano, and A. J. Perea-Moreno, “Biomass as renewable energy: Worldwide research trends,” *Sustain.*, vol. 11, no. 3, 2019.
- [3] “THE CIRCULAR ECONOMY - Connecting, creating and conserving value,” *European Commission*.
- [4] “Decreto-Lei n.º 178/2006 - Diário da República n.º 171/2006, Série I de 2006-09-05 Diploma - Regime geral da gestão de resíduos.”
- [5] D. L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals - Donald L. Klass - Google Livros*. Academic Press, 1998.
- [6] “Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas - Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas; Ponto da situação, Junho de 2005.”
- [7] R. José Tadeu Jorge and F. A. Ferreira Costa Conselho Editorial Presidente Paulo Franchetti Alcir Pécora -Arley Ramos Moreno Eduardo Delgado Assad -José R Gontijo José Roberto Zan -Marcelo Knobel Sedi Hirano -Yaro Burian Junior, *Biomassa para energia*. Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [8] B. M. Jenkins, L. L. Baxter, J. T. R. Miles, and T. R. Miles, “Combustion properties of biomass,” *Fuel Processing Technology*, pp. 17–46, 1998.
- [9] F. Rosillo-Calle, P. de Groot, S. L. Hemstock, and J. Woods, *The Biomass Assessment Handbook: Energy for a sustainable environment.*, 1st ed. Earthscan.
- [10] J. Busch, J. Elliott, T. Frank, V. Gratton, T. Starrs, and J. Williams, *NATIVE A Handbook on*, no. January. 1998.
- [11] G. Boyle, *Renewable Energy: Power for a Sustainable Future*, 1st ed. Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [12] T. R. MILES and T. R. MILES, “Densification Systems for Agricultural Residues,” 1980, pp. 179–193.
- [13] R. C. Brown, *Biorenewable Resources - Engineering New Products from Agriculture*, 1st ed. Blackwell Publishing, 2003.
- [14] A. Olaru, “Wood pellet - A booming sector that is cost-effective, environmentally friendly and comfortable!”
- [15] “Focus on the pellet market · Bioenergy Europe.” [Online]. Available: <https://bioenergyeurope.org/16250-2/>. [Accessed: 15-Feb-2019].

- [16] C. Calderón, G. Gauthier, and J.-M. Jossart, "Bioenergy Europe Statistical Report 2018," 2018.
- [17] L. Esteban, M. Fernandez, A. Mira, and P. Rodero, *Handbook for the BIOMASUD Solid Biofuels Certification v14 - Traders*. 2017.
- [18] E. Cardozo, C. Erlich, L. Alejo, and T. H. Fransson, "Combustion of agricultural residues: An experimental study for small-scale applications," *Fuel*, pp. 778–787, 2014.
- [19] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass," *Bioresour. Technol.*, pp. 37–46, 2002.
- [20] I. Obernberger and G. Thek, *The pellet handbook: the production and thermal utilisation of pellets*. Earthscan, 2010.
- [21] L. Esteban, J. Carrasco, E. Karampinis, T. Almeida, A. Mira, and P. Rodero, "Consolidated handbook for BIOMASUD certification - Developing the sustainable market of residential Mediterranean solid biofuels."
- [22] A. Demirbas, "Combustion characteristics of different biomass fuels," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 30, no. 2, pp. 219–230, 2004.
- [23] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, and J. L. Bueno, "Characterization of Spanish biomass wastes for energy use," *Bioresour. Technol.*, vol. 103, no. 1, pp. 249–258, 2012.
- [24] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 47–54, 2002.
- [25] P. Coelho and M. Costa, *Combustão*, 1st ed. Edições Orion, 2007.
- [26] D. Bostr, N. Skoglund, A. Grimm, M. Ohman, M. Brostr, and R. Backman, "Ash Transformation Chemistry during Combustion of Biomass," *Energy&Fuels*, pp. 85–93, 2012.
- [27] "IVV // Estatística." [Online]. Available: <https://www.ivv.gov.pt/np4/estatistica/>. [Accessed: 10-Feb-2019].
- [28] R. Devesa-Rey, X. Vecino, J. L. Varela-Alende, M. T. Barral, J. M. Cruz, and A. B. Moldes, "Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling," *Waste Manag.*, vol. 31, pp. 2327–2335, 2011.
- [29] M. Luís, R. Lopes, and S. Da, "23 spectrum CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DA VINIFICAÇÃO."
- [30] M. J. Ruiz-Moreno *et al.*, "Valorization of grape stems," *Ind. Crops Prod.*, vol. 63, pp. 152–157, 2015.
- [31] S. O. Prozil, J. A. Mendes, D. V Evtuguin, and L. P. Cruz Lopes, "Caracterização do engaço da uva e avaliação do seu potencial como matéria-prima lenhocelulósica.," *Millenium*, 44 (janeiro/junho), pp. 23–40, 2013.

- [32] C. Schönnenbeck, G. Trouvé, M. Valente, P. Garra, and J. F. Brillhac, "Combustion tests of grape marc in a multi-fuel domestic boiler," *Fuel*, vol. 180, pp. 324–331, 2016.
- [33] F. Biobrennstoffe, "Spécification Technique CEN / TS 14775 Solid biofuels - Method for determination of ash content," 2004.
- [34] F. Biobrennstoffe, "Spécification Technique CEN / TS 14774-1 Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method - Part 1 : Total moisture - Reference method," pp. 1–8, 2004.
- [35] F. Biobrennstoffe, "Spécification Technique CEN / TS 15148 Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter," 2005.
- [36] A. C. Marafon, A. D. Santiago, A. F. C. Amaral, A. N. Bierhals, H. L. Paiva, and V. dos S. Guimarães, "Aproveitamento da Biomassa para a Geração de Energia Elétrica," no. February 2017, pp. 0–31, 2004.
- [37] J. PARIKH, S. CHANNIWALA, and G. GHOSAL, "A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels," *Fuel*, vol. 84, no. 5, pp. 487–494, Mar. 2005.
- [38] "Trabalho 4 - Determinação do calor de combustão de uma substância pura," *Módulo Química-Física - Laboratórios QO-QF*, pp. 20–25.
- [39] C. L. Yaws, *Chemical Properties Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1999.
- [40] "Fuels - Higher and Lower Calorific Values." [Online]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html. [Accessed: 03-Jun-2019].
- [41] P. Patnaik, *Dean's Analytical Chemistry Handbook - Pradyot Patnaik*, 2nd ed. McGraw-Hill, 2004.
- [42] D. P. Garcia, J. C. Caraschi, and G. Ventorim, "Decomposição Térmica De Pellets De Madeira Por Tga," *Holos*, vol. 1, p. 327, 2016.
- [43] G. Toscano, E. F. Pedretti, F. Corinaldesi, and C. Mengarelli, "Investigation on wood pellet quality and relationship between ash content and the most important chemical elements," *Biomass and Bioenergy*, 2013.
- [44] J. Krus, "Analysis of a Portuguese Pellet Stove An Investigation of all Energy Flows, the Technical Efficiency and the Economic Viability in Comparison to Conventional Heating Solutions," Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft, 2016.
- [45] R. Charvet, "Desempenho dos pellets de biomassa em sistemas de combustão domestica," Universidade de Aveiro, 2018.
- [46] J. Werther, M. Saenger, E.-U. Hartge, T. Ogada, and Z. Siagi, "Combustion of agricultural residues."
- [47] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, Y. C. Song, W. Y. Li, and J. Feng, "Ash contents and

- ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion," *Fuel*, vol. 208, pp. 377–409, 2017.
- [48] L. J. R. Nunes, J. C. O. Matias, and J. P. S. Catalão, "Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, pp. 235–242, 2016.
- [49] J. Ferreira, B. Esteves, L. Cruz-Lopes, D. V. Evtuguin, and I. Domingos, "Environmental advantages through producing energy from grape stalk pellets instead of wood pellets and other sources," *Int. J. Environ. Stud.*, vol. 75, no. 5, pp. 812–826, 2018.
- [50] "DIRETIVA (UE) 2015/ 2193 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO - de 25 de novembro de 2015 - relativa à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de médias instalações de combustão."
- [51] I. Mediavilla *et al.*, "Guia para a utilização de biocombustíveis sólidos mediterrâneos mais relevantes em pequenas instalações de combustão no setor doméstico," *BIOmasud*, 2019.
- [52] "Thermophysical Properties." [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?ID=C7732185&Action=Page>. [Accessed: 13-May-2019].

A. Anexos

A.1. Caracterização física

Os valores detalhados do teor de humidade da matéria-prima, reservada nos diferentes sacos e respetivas zonas diferentes, constam na Tabela 19.

Tabela 19 – Teor de humidade da matéria-prima, em percentagem.

Saco	Zona	m $\pm 0,001$ (g)	M (%)
A	1	5,319	13,35
A	1	10,100	12,10
A	2	9,955	11,46
A	2	9,787	14,78
A	3	10,212	15,03
B	1	10,199	13,54
B	1	10,265	12,04
B	2	10,165	12,53
B	2	10,782	12,75
B	3	9,570	12,99
B	3	9,762	12,36
C	1	9,895	13,85
C	1	10,225	13,00
C	2	9,913	15,14
C	2	10,232	15,14
C	3	9,999	14,98
C	3	10,024	13,75
Média (%)			13,46

Os valores detalhados da dimensão dos pellets dos diferentes dias constam na Tabela 20.

Tabela 20 – Diâmetro e comprimento das diferentes amostras dos pellets, respetivos aos diferentes dias, em milímetro.

	Dia 1		Dia 2		Dia 3		Dia 4	
	d (mm)	c (mm)	d (mm)	c (mm)	d (mm)	c (mm)	d (mm)	c (mm)
1	5,92	18,30	5,50	14,13	5,88	18,37	5,84	15,81
2	6,16	19,79	4,05	12,64	5,77	17,11	5,98	28,85
3	6,20	20,19	5,74	4,39	5,91	20,17	5,88	13,89
4	5,92	24,38	5,64	14,63	5,89	15,11	5,88	16,70
5	5,92	17,26	4,20	17,56	5,89	17,28	6,00	16,30

6	6,06	15,66	3,16	13,20	5,90	18,75	5,95	18,03
7	5,82	13,64	4,63	14,86	5,99	17,30	6,02	7,09
8	5,82	13,08	5,52	5,91	5,81	11,93	6,15	20,57
9	5,74	10,67	5,39	9,50	5,82	13,79	5,74	14,11
10	6,10	12,55	5,59	17,70	5,96	19,19	6,01	16,47
11	6,06	21,38	4,08	11,20	5,82	10,96	5,90	15,79
12	5,81	18,04	3,56	17,83	5,85	17,83	5,89	16,45
13	5,82	16,81	5,98	16,55	5,83	16,95	5,92	19,30
14	5,90	17,50	4,50	13,83	5,82	17,79	5,88	14,11
15	5,89	11,99	4,50	19,31	5,90	14,34	5,89	14,92
16	5,94	19,94	5,16	10,97	5,88	16,93	5,84	12,36
17	5,88	17,58	5,66	11,56	6,03	18,63	5,84	17,99
18	6,10	13,89	5,57	7,44	5,83	16,51	5,84	18,88
19	6,06	16,02	5,02	16,39	5,90	12,31	5,88	20,26
20	5,87	17,73	2,85	14,21	5,72	16,64	5,86	14,95
21	5,98	14,97	3,37	14,99	5,82	13,87	5,82	14,35
22	5,81	17,47	5,70	5,68	5,92	17,05	5,80	18,11
23	6,00	23,48	5,70	17,22	5,82	17,39	5,91	7,86
24	5,90	17,46	5,81	13,62	5,82	16,60	5,87	14,34
25	5,91	15,11	5,71	19,61	5,58	11,95	5,72	15,66
26	5,86	18,18	6,33	10,00	5,85	18,56	5,82	5,63
27	6,17	18,83	3,90	18,41	5,91	16,08	5,84	13,39
28	5,96	18,58	5,47	12,02	5,96	15,30	6,00	17,15
29	5,89	19,18	4,48	8,49	5,88	17,97	5,80	14,02
30	6,11	19,37	4,75	7,36	5,80	16,50	6,00	6,87
31	5,88	20,34	5,62	11,42	5,85	19,07	5,82	15,68
32	5,88	18,06	3,31	11,41	5,87	15,35	5,92	15,72
33	5,84	13,52	3,38	16,60	5,82	11,72	5,87	16,74
34	5,86	12,18	6,05	14,71	5,82	18,36	5,87	15,65
35	5,96	17,32	5,73	15,43	5,88	16,69	5,70	16,22
36	5,91	17,70	5,71	7,11	5,91	12,06	5,94	16,14
37	5,87	13,13	5,76	15,04	5,88	18,35	6,31	10,69
38	5,74	17,78	5,39	4,45	5,88	17,03	5,90	17,92
39	6,10	10,32	3,77	17,32	5,84	13,03	5,75	16,64
40	5,82	15,14	5,71	6,97	5,92	18,83	5,80	18,32
41	5,90	16,08	5,62	15,85	5,84	17,63	5,91	14,32
42	6,00	17,55	4,93	12,53	5,80	13,76	5,91	14,49
43	5,89	15,50	5,58	4,85	5,92	13,03	5,99	20,45
44	6,20	17,36	5,48	5,05	5,96	19,59	5,76	15,63
45	5,86	18,78	5,73	12,98	5,84	14,92	6,05	17,02
46	5,80	27,90	3,02	14,26	5,90	17,92	5,75	17,35
47	5,80	17,84	5,48	13,99	6,04	15,43	5,77	16,92
48	5,97	16,27	4,26	15,47	5,99	18,01	5,84	16,31
49	5,94	14,39	3,97	8,68	5,86	14,02	6,02	12,55
50	6,11	12,24	4,10	8,34	5,86	16,00	6,08	18,92

A.2. Caracterização química

As curvas da temperatura em função do tempo para o ácido benzóico e para os dois ensaios dos pellets de engaço da uva estão a apresentados na Figura 29 e Figura 30, respetivamente.

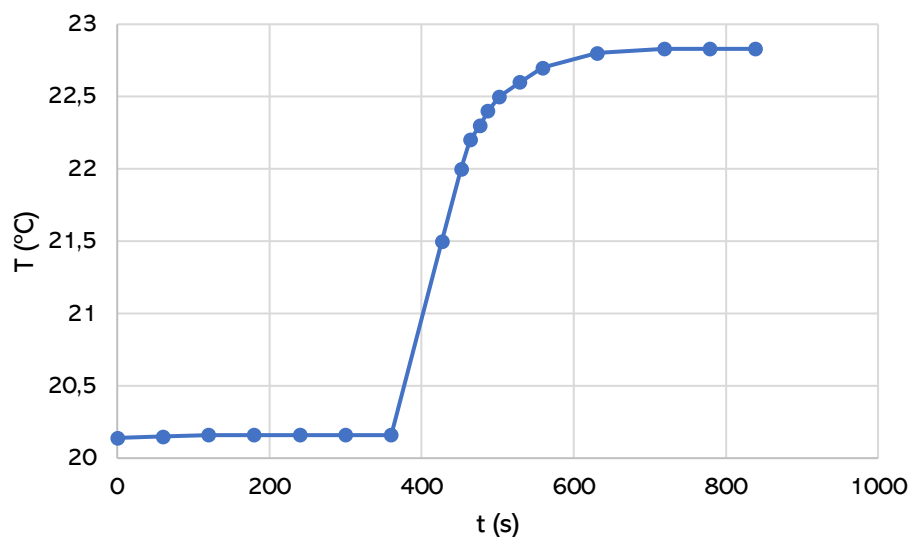


Figura 29 – Curva da temperatura em função do tempo do ácido benzóico.

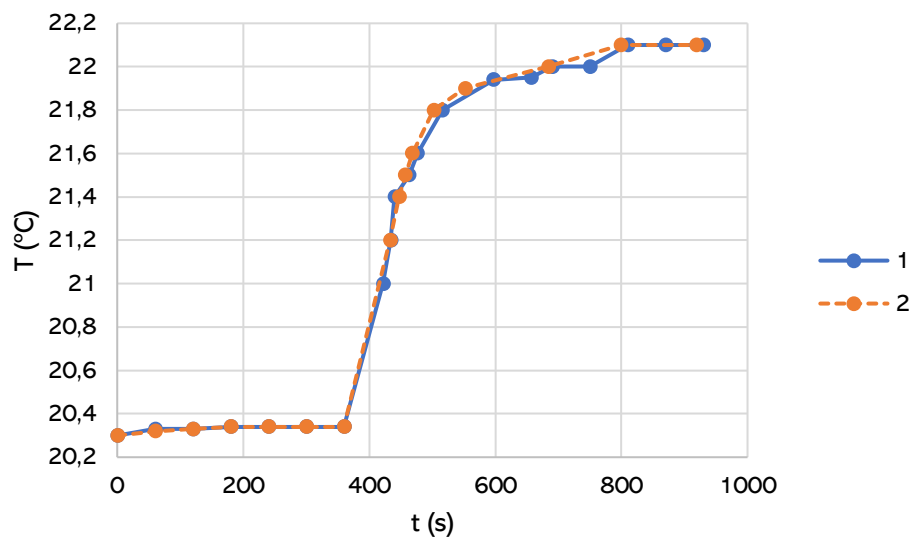


Figura 30 – Curva da temperatura em função do tempo dos pellets de engaço da uva, dos diferentes ensaios.

A.3. Ensaio de combustão

A.3.1. Equipamento

Na Figura 31 encontra-se o esquema do equipamento utilizado no ensaio de combustão, com respetivo controlo de temperatura, fluxo de ar primário e emissão de gases.

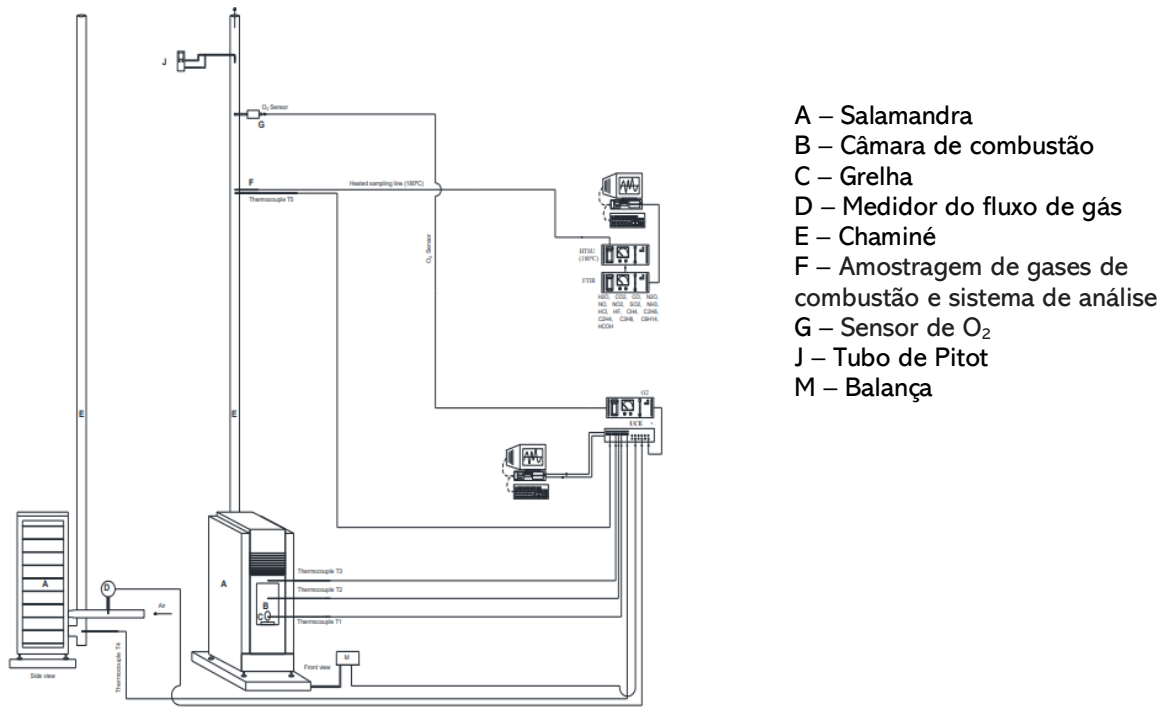


Figura 31 – Esquema de equipamento para o ensaio de combustão.^[45]

Na Figura 32 é demonstrado os gráficos de monitorização e controlo do ensaio de combustão.

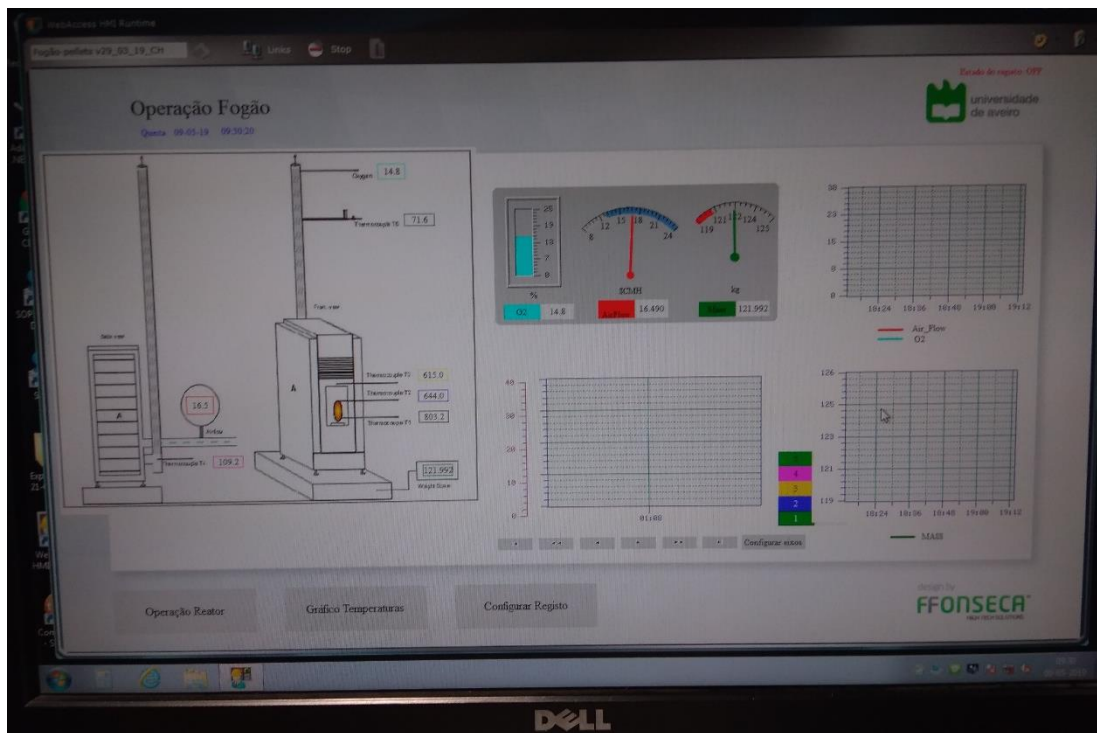


Figura 32 – Gráficos de monitorização e controlo do ensaio de combustão.

A.3.2.Resultados

Na Tabela 21 constam os valores máximos e mínimos da concentração dos compostos controlados no ensaio de combustão, em base húmida, bem como o valor médio obtido para o ensaio.

Tabela 21 – Concentração, em ppm, dos gases emitidos na queima dos pellets.

Composto	Concentração base húmida (ppm)					
	Engaço da uva			Omnipellets		
	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	Média
CO	290,98	3045,71	1514,22	0,00	1789,78	218,31
N ₂ O	0,00	0,83	0,04	0,00	0,93	0,12
NO	4,36	69,40	42,63	0,00	68,22	38,66
NO ₂	0,00	5,39	1,60	0,00	6,92	0,08
NO _x	4,36	70,81	44,23	0,00	68,22	38,74
SO ₂	0,00	0,16	0,00	0,00	7,94	1,84
NH ₃	5,08	29,87	15,51	0,09	1,39	0,98
HCl	0,00	3,20	0,33	0,00	0,74	0,19
HF	0,00	0,54	0,03	0,00	0,55	0,07
CH ₄	8,38	167,88	62,68	0,00	73,62	3,21
C ₂ H ₆	2,81	32,57	6,88	0,25	5,14	1,48
C ₂ H ₄	0,00	31,82	9,09	0,00	6,69	0,19
C ₃ H ₈	0,00	6,97	1,32	0,00	2,40	0,71
C ₆ H ₁₄	0,00	2,96	0,42	0,00	0,12	0,00
CHOH	1,22	10,67	3,81	0,00	2,10	0,44

Todas as emissões controladas durante o ensaio de combustão apresentam-se nas seguintes figuras, para base húmida.

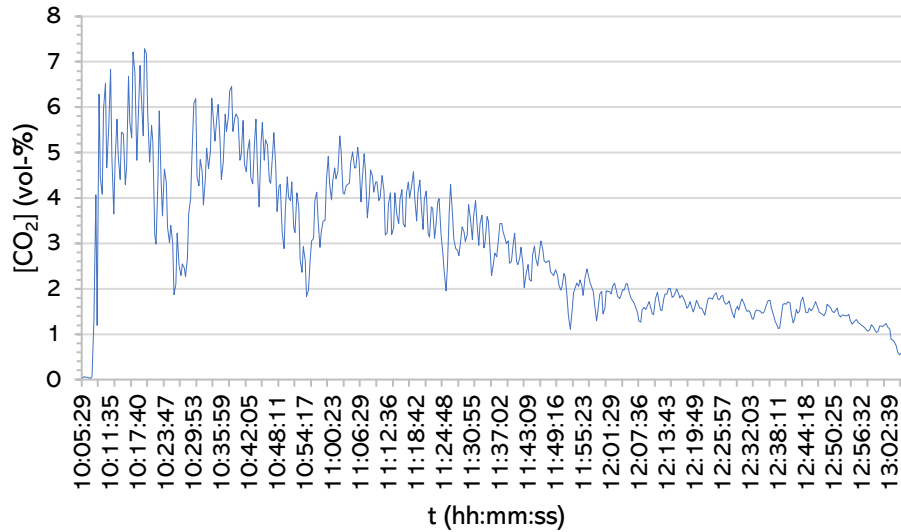


Figura 33 – Perfil de concentração de dióxido de carbono ao longo do tempo.

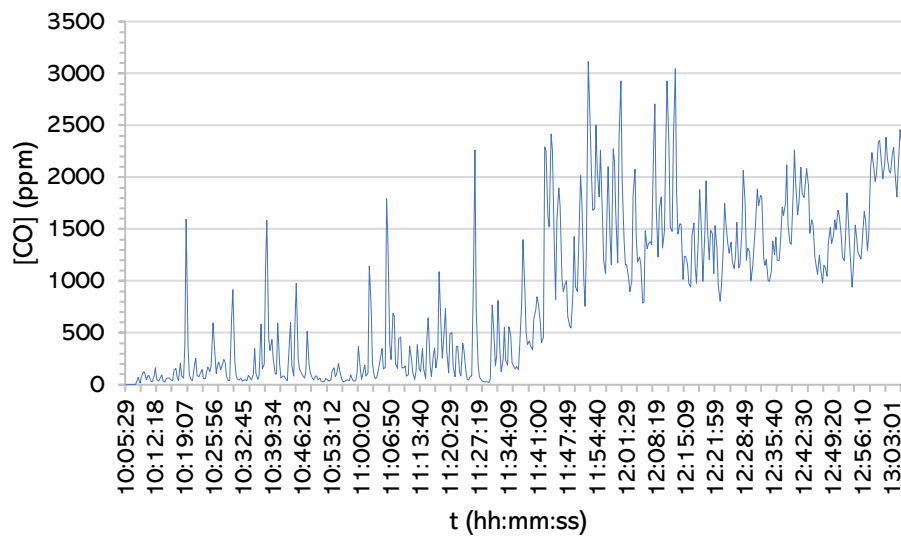


Figura 34 – Perfil de concentração de monóxido de carbono ao longo do tempo.

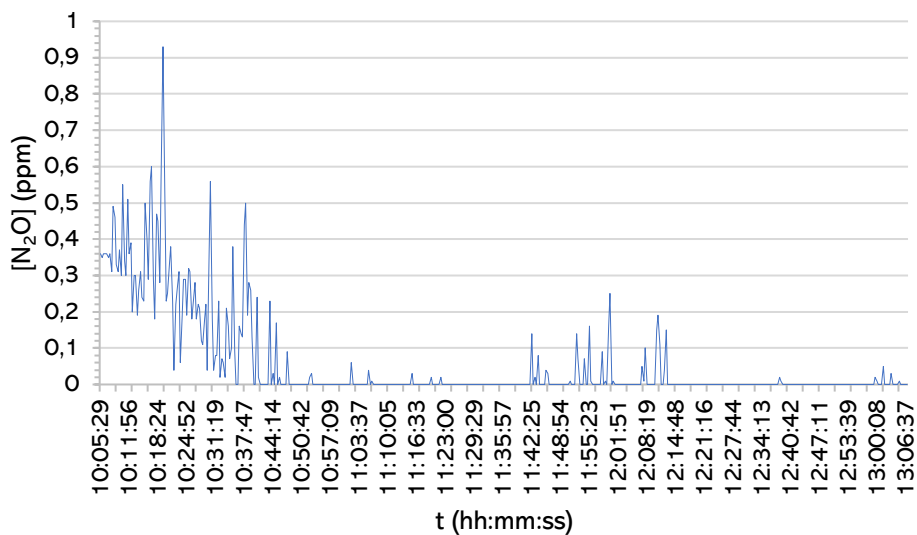


Figura 35 – Perfil de concentração de óxido nitroso ao longo do tempo.

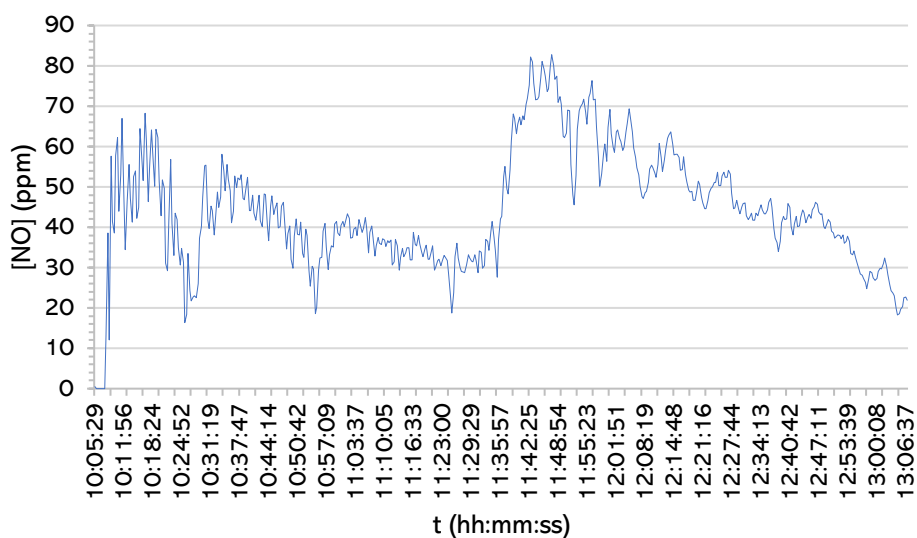


Figura 36 – Perfil de concentração de monóxido de azoto ao longo do tempo.

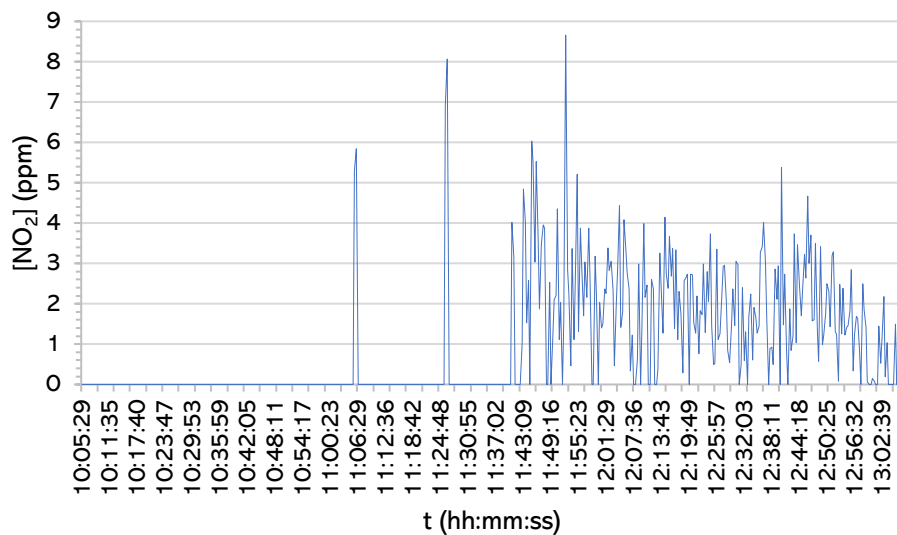


Figura 37 – Perfil de concentração de dióxido de azoto ao longo do tempo.

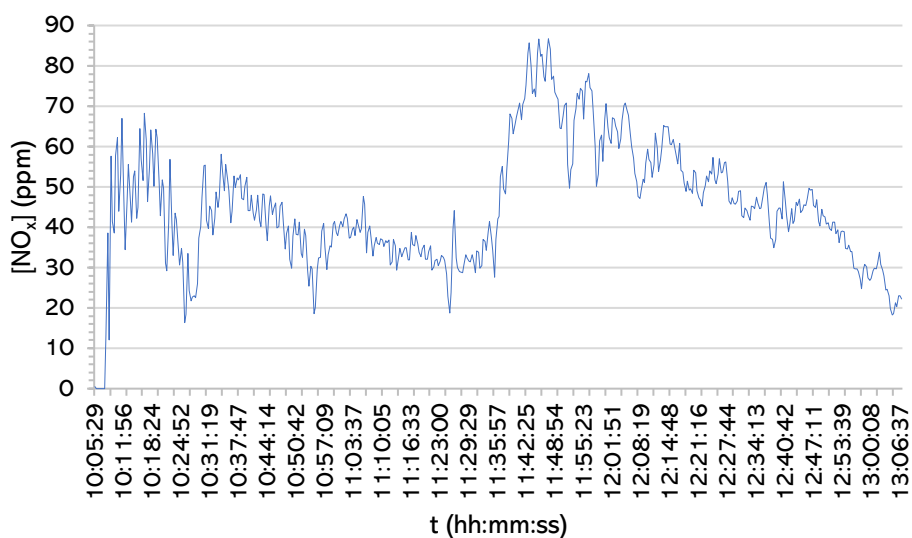


Figura 38 – Perfil de concentração de óxidos de azoto ao longo do tempo.

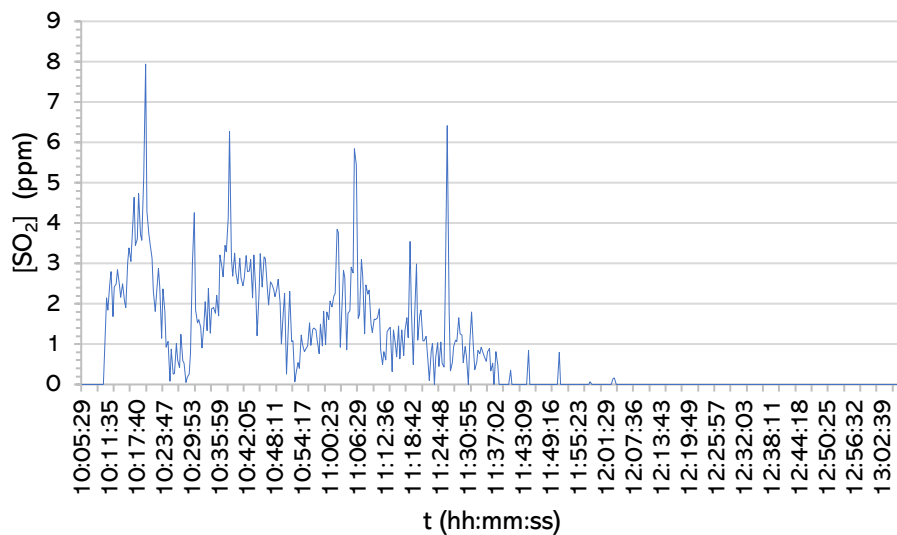


Figura 39 – Perfil de concentração de dióxido de enxofre ao longo do tempo.

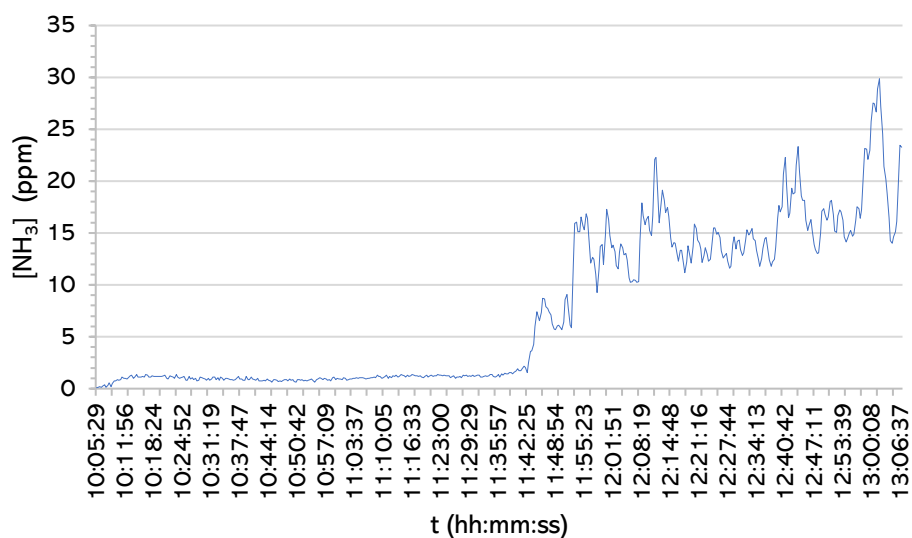


Figura 40 – Perfil de concentração de amoníaco ao longo do tempo.

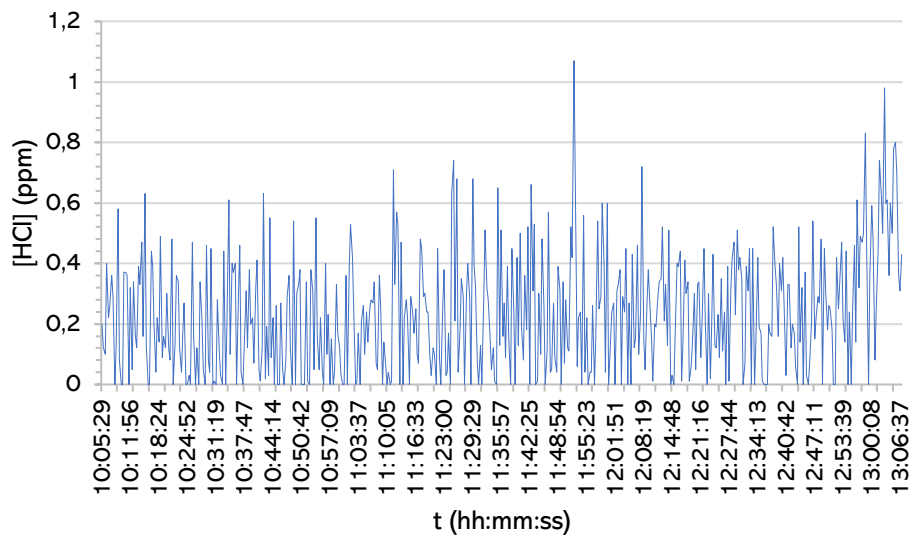


Figura 41 – Perfil de concentração de ácido clorídrico ao longo do tempo.

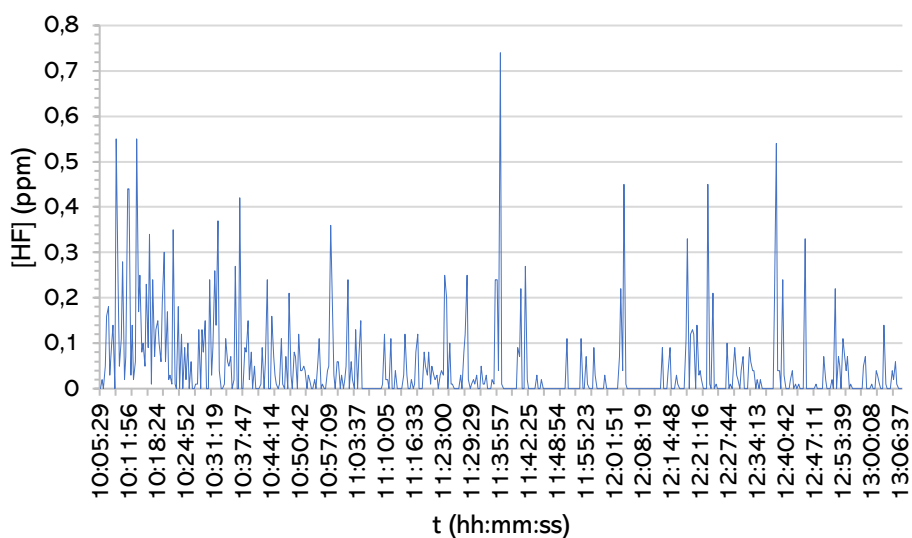


Figura 42 – Perfil de concentração de ácido fluorídrico ao longo do tempo.

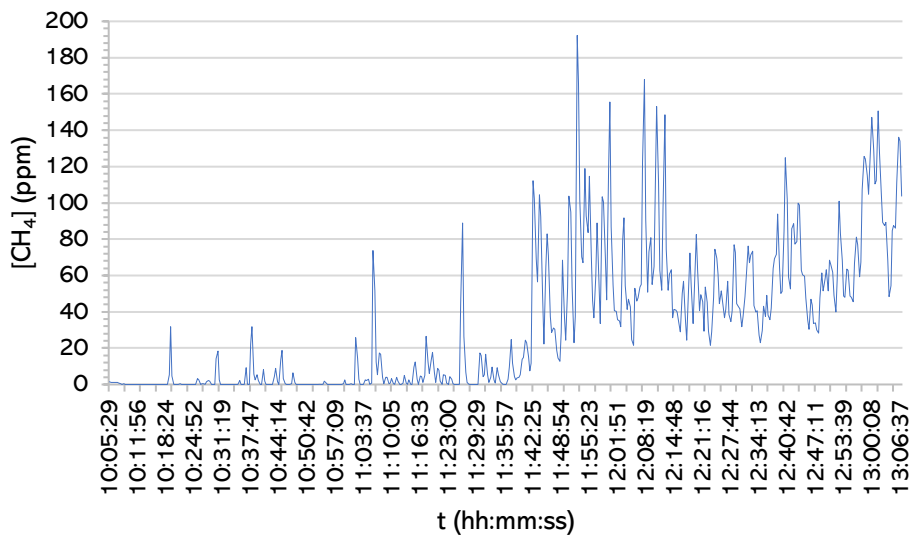


Figura 43 – Perfil de concentração de metano ao longo do tempo.

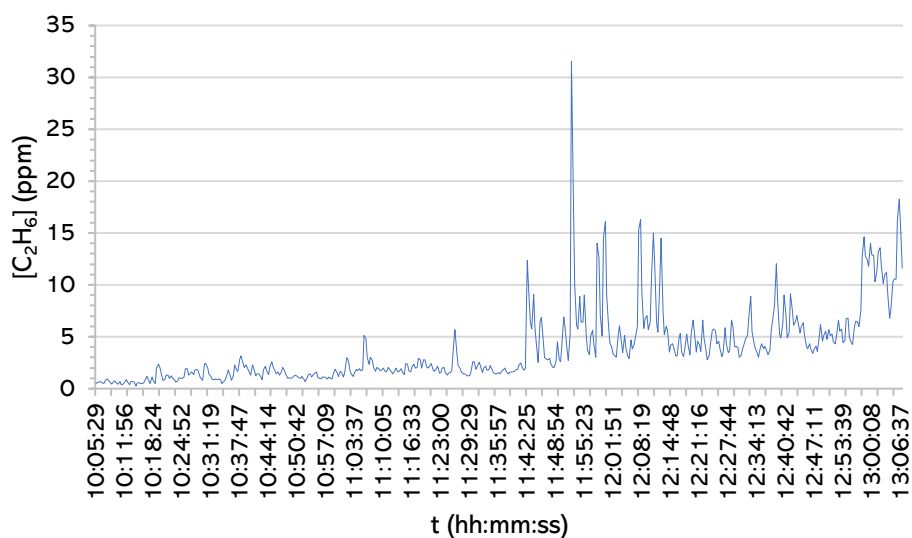


Figura 44 – Perfil de concentração de etano ao longo do tempo.

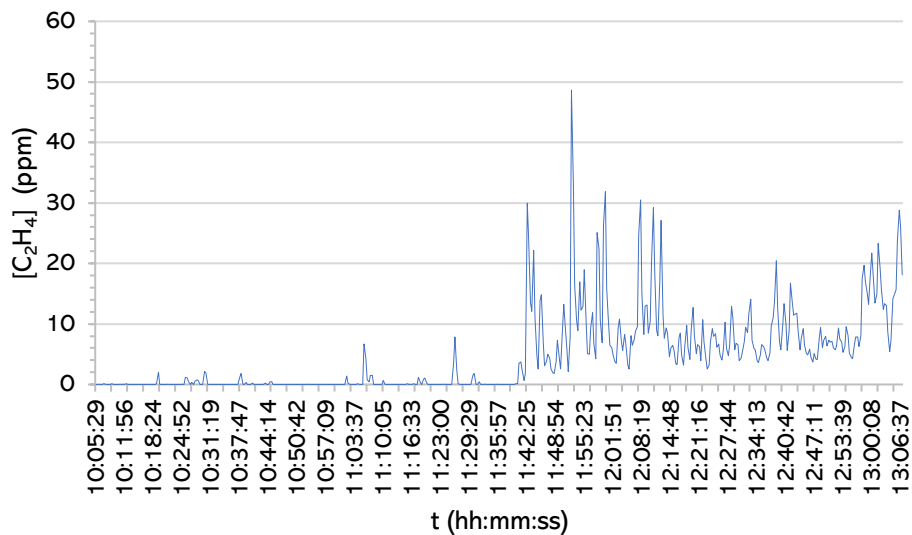


Figura 45 – Perfil de concentração de etileno ao longo do tempo.

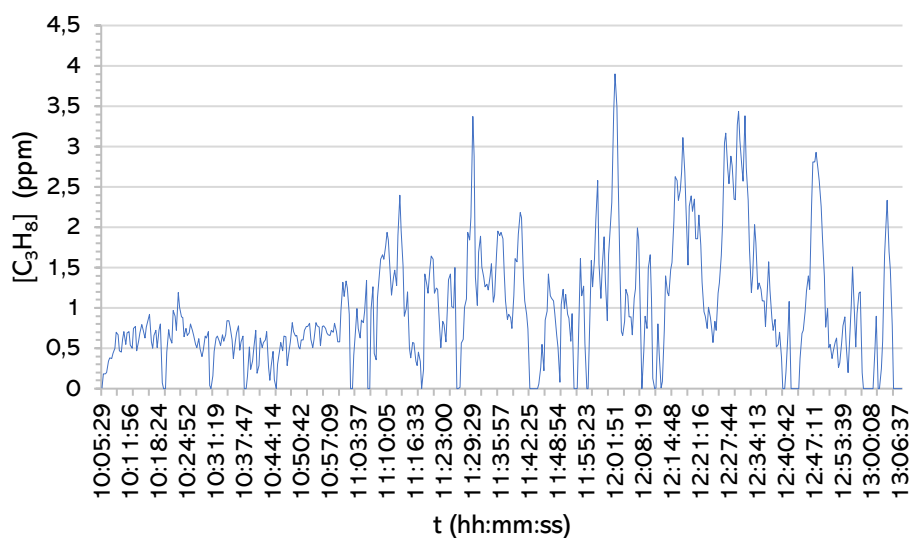


Figura 46 – Perfil de concentração de propano ao longo do tempo.

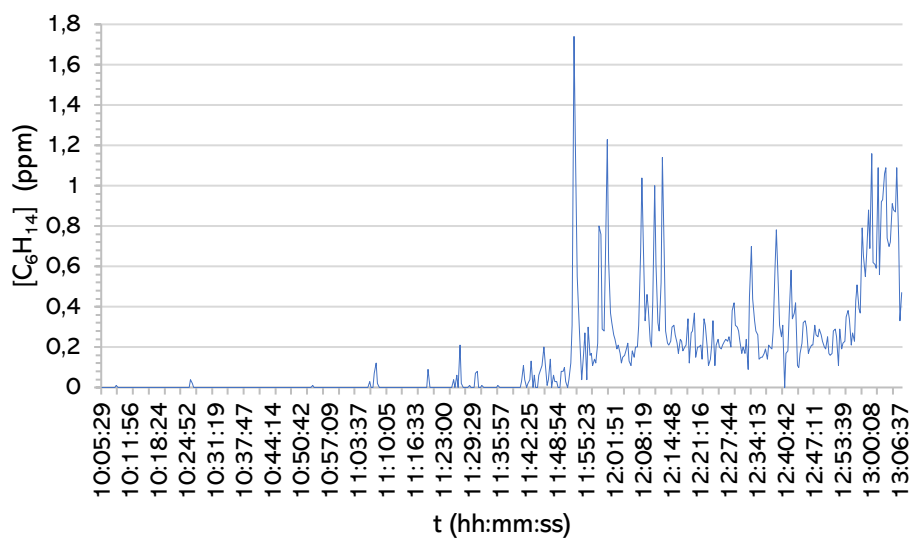


Figura 47 – Perfil de concentração de hexano ao longo do tempo.

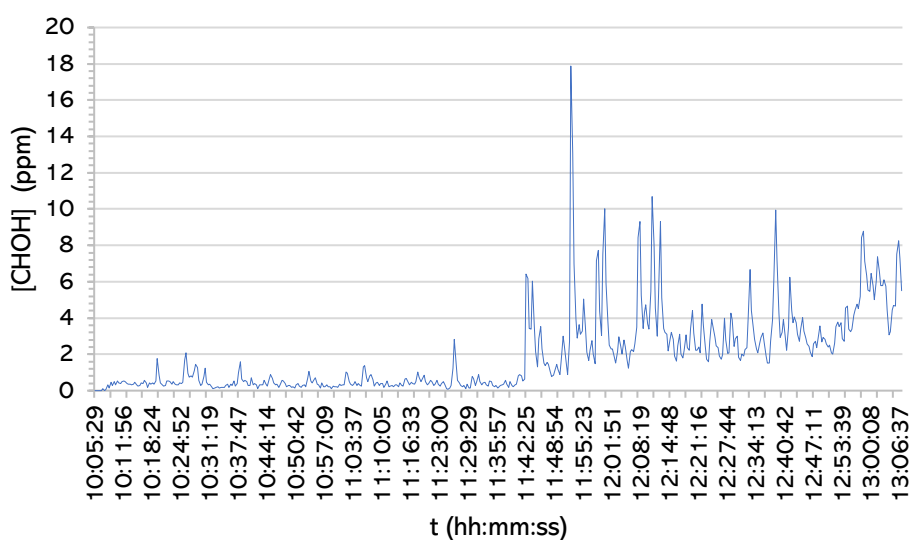


Figura 48 – Perfil de concentração de formaldeído ao longo do tempo.

A.4. Demonstração de cálculo

Para a calibração com ácido benzóico tem-se:^{[39],[52]}

$$\Delta T = 295,98 - 293,31 = 2,67 \text{ K}$$

$$q_{fus} = -2,3 \times (10,0 - 5,5) = -10,35 \text{ cal}$$

$$q_{comb} = -6454,212 - 1,987 \times 273,15 \times (7 - 7,5) = -6,16 \times 10^3 \text{ cal}$$

$$C_{p_{H_2O}} \times \Delta T = 92,053 \times (295,98 - 293,31) + \left(\frac{-4,00 \times 10^{-2}}{2} \right) \times (295,98^2 - 293,31^2) \\ + \left(\frac{-2,11 \times 10^{-4}}{3} \right) \times (295,98^3 - 293,31^3) + \left(\frac{5,44 \times 10^{-7}}{4} \right) \times (295,98^4 \\ - 293,31^4) = 202,57 \text{ J/mol} = 48,38 \text{ cal/mol}$$

$$C_{p_{H_2O}} \times \Delta T = 48,38 \times \frac{1}{18,01528} = 2,67 \text{ cal/g}$$

$$q_{H_2O} = 2 \times 998,17 \times 2,67 = 5,36 \times 10^3 \text{ cal}$$

$$0 = -10,35 - 6,16 \times 10^3 + 5,36 \times 10^3 + q_{cal} \Leftrightarrow q_{cal} = 8,07 \times 10^2 \text{ cal}$$

$$C_{cal} = \frac{8,07 \times 10^2}{2,67} = 3,02 \times 10^2 \text{ cal/K}$$

Para a determinação do poder calorífico dos pellets de engaço da uva tem-se:^{[39],[52]}

$$\Delta T = 295,25 - 293,49 = 1,76 \text{ K}$$

$$q_{cal} = 1,76 \times 3,02 \times 10^2 = 5,32 \times 10^2 \text{ cal}$$

$$C_{p_{H_2O}} \times \Delta T = 92,053 \times (295,25 - 293,49) + \left(\frac{-4,00 \times 10^{-2}}{2} \right) \times (295,25^2 - 293,49^2) \\ + \left(\frac{-2,11 \times 10^{-4}}{3} \right) \times (295,25^3 - 293,49^3) + \left(\frac{5,44 \times 10^{-7}}{4} \right) \times (295,25^4 \\ - 293,49^4) = 202,57 \text{ J/mol} = 31,90 \text{ cal/mol}$$

$$C_{p_{H_2O}} \times \Delta T = 31,90 \times \frac{1}{18,01528} = 1,77 \text{ cal/g}$$

$$q_{H_2O} = 2 \times 998,14 \times 1,77 = 3,53 \times 10^3 \text{ cal}$$

Note-se que a temperatura atingida em ambos os ensaios foi igual pelo que os valores acima calculados (ΔT , q_{cal} e q_{H_2O}) são os mesmos.

Para o ensaio 1 vem:

$$q_{fus} = -2,3 \times (10,0 - 3,6) = -14,72 \text{ cal}$$

$$0 = -q_{comb} - 14,72 + 3,53 \times 10^3 + 5,32 \times 10^2 \Leftrightarrow q_{comb} = -4,05 \times 10^3 \text{ cal}$$

Como $m_{\text{pellets}} = 1,0212 \text{ g}$

$$PCI = \frac{4,05 \times 10^3}{1,0212} \times 4,1868 \times 10^{-6} \times 10^3 = 16,61 \text{ MJ/kg}$$

Para o ensaio 2 vem:

$$q_{fus} = -2,3 \times (10,0 - 5,3) = -10,81 \text{ cal}$$

$$0 = -q_{comb} - 10,81 + 3,53 \times 10^3 + 5,32 \times 10^2 \Leftrightarrow q_{comb} = -4,06 \times 10^3 \text{ cal}$$

Como $m_{pellets} = 1,0173 \text{ g}$

$$PCI = \frac{4,06 \times 10^3}{1,0173} \times 4,1868 \times 10^{-6} \times 10^3 = 16,69 \text{ MJ/kg}$$