



## **Identificação de medidas de redução de consumo de energia no projecto de uma instalação industrial em Angola**

**TIAGO MIGUEL FERREIRA SOARES**

novembro de 2017

# Caracterização e Valorização Energética de Resíduos da Poda da Vinha

Filipa Silva

Dissertação submetida para a obtenção do grau de  
Mestre em Energias Sustentáveis

Instituto Superior de Engenharia do Porto  
Departamento de Engenharia Mecânica

novembro de 2017



Relatório da Unidade Curricular de Dissertação/Projeto/Estágio do 2º ano do  
Mestrado em Energias Sustentáveis

Candidato: Filipa Silva, Nº 1151499, [1151499@isep.ipp.pt](mailto:1151499@isep.ipp.pt)

Orientação Científica: Maria Manuela Barbosa Correia, [mmb@isep.ipp.pt](mailto:mmb@isep.ipp.pt)

Coorientação Científica: Isabel Maria Brás Pereira, [imp@isep.ipp.pt](mailto:imp@isep.ipp.pt)

Mestrado em Energias Sustentáveis  
Departamento de Engenharia Mecânica



novembro de 2017



*“A nossa maior glória não reside no facto de nunca cairmos, mas sim em levantarmo-nos sempre depois de cada queda.” Confúncio*



## *Agradecimentos*

A realização da dissertação de mestrado marca o fim de uma etapa importante na minha vida pessoal e profissional. Como ao longo de todo este processo tive o apoio de muitas pessoas que foram fundamentais para a sua realização, não podia deixar de escrever umas palavras a essas pessoas.

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais o apoio que sempre me deram para a minha realização académica, ao longo da minha vida académica. Sem eles eu não teria chegado até aqui.

Quero também agradecer ao meu namorado, Pedro Silva por todo o companheirismo.

Agradeço também aos meus amigos, em particular Sara Maia, Andreia Ribeiro e Bruno Dias por todo o apoio e por partilharem comigo esta jornada. Em especial às meninas por me darem força quando as coisas correm menos bem e estarem presentes.

Quero agradecer à Doutora Cristina Matos por me deixar realizar o meu trabalho de dissertação nas instalações do GRAQ e à investigadora de pós-doutoramento Manuela Moreira por partilhar as amostras cedidas pela SOGRAPE Vinhos, S.A. no âmbito do projeto Valorização de Resíduos Agro-Alimentares. Agradeço também à minha Orientadora Doutora Manuela Correia e Co-orientadora Doutora Isabel Brás por me darem a oportunidade de realizar este trabalho, sem elas não o teria concretizado. À Doutora Teresa Teles também deixo um agradecimento pelo tempo que disponibilizou para me ajudar.

A todos os colaboradores do GRAQ, agradeço a disponibilidade e o acolhimento. Um agradecimento especial à Susana Machado por toda a ajuda que me deu no laboratório, à Maria e à Ana que partilharam comigo o espaço de trabalho e por toda a paciência que tiveram comigo. Tenho também de agradecer à equipa técnica do Laboratório de Tecnologia do ISEP, ao Doutor Tomás Albergaria, à Eng<sup>a</sup>. Magda Marques e à Eng<sup>a</sup>. Marília Baptista e à técnica Lurdes Correia por toda a ajuda e paciência que tiveram durante o período em que estive nesse laboratório. Quero também agradecer à diretora do Mestrado em Energias Sustentáveis, Doutora Nídia Caetano, por estes dois anos em que nos acompanhou tão de perto. E agradecer ao Laboratório CIETI pela colaboração.

Por fim agradeço aos meus chefes da KIABI, Pedro Frade, Almudena Gil e Marta Cardoso por toda a compreensão nesta fase e aos meus colegas de trabalho.



## *Resumo*

Nos últimos anos tem havido uma preocupação crescente em encontrar fontes de energia alternativas às fontes de energia fóssil. Uma das alternativas é a utilização de biomassa como combustível. A valorização de biomassa tem sido estudada ao longo dos anos seja para obtenção de subprodutos ou para valorização energética.

A cultura da vinha ocupa uma vasta área a nível mundial e nacional, sendo a quantidade de resíduos de poda de vinha produzida por ano significativa. Uma vez que estes resíduos não têm um tratamento específico, uma das possibilidades é a sua valorização energética.

No presente trabalho, pretendeu-se fazer uma caracterização físico-química dos resíduos de poda de castas de vinha diferentes de três regiões vitícolas portuguesas distintas, nomeadamente Touriga Nacional e Tinta Roriz do Dão, Touriga Nacional e Tinta Roriz do Douro e Alvarinho e Loureiro da região do Vinho Verde. Foram determinados os teores de humidade, de cinzas, de matéria volátil, a análise elementar em C, H, N e S, de Na, K, Fe e Mg, o poder calorífico superior (PCS) e foi realizado um estudo experimental envolvendo a conversão térmica daquele tipo de biomassa, a diferentes temperaturas, na gama 250-400°C, com avaliação do potencial energético do resíduo sólido formado.

Os resultados obtidos revelaram um características físico-químicas muito semelhantes entre castas, havendo algumas diferenças nas concentrações de Na, K, Fe e Mg. Os valores do PCS obtidos foram de 18,1 a 18,6 MJ/kg para as seis amostras. Os ensaios de conversão térmica, realizados para cinco das seis castas, revelaram um comportamento muito semelhante das amostras de todas as castas estudadas, em termos do PCS do resíduo sólido formado (variando de cerca de 19 a 28 MJ/kg para o intervalo de temperaturas estudado) e da razão entre a massa de resíduo sólido formado e a massa inicial de amostra (89 a 33%, de 252 a 397°C).

Pela aplicação de uma metodologia baseada na comparação entre o ganho energético do sólido formado e a redução correspondente de massa, como função das condições em que o processo decorre, obteve-se uma temperatura ótima próxima dos 310°C.

### *Palavras-Chave*

Biomassa, resíduos, poda, vinha, valorização energética.



## *Abstract*

In recent years there has been growing concern about finding alternative energy sources to fossil energy sources. One of the alternatives is the use of biomass as fuel. Over the years, the valorization of biomass has been studied either to obtain by-products or for energy recovery.

Vineyards occupy large areas all over the world and in Portugal, and the amount of pruning waste produced per year is significant. Since this waste does not have a specific treatment, one of the possibilities is its energy recovery.

In the present work, it was intended to make a physical-chemical characterization of pruning residues of different vine varieties from three distinct Portuguese wine regions, namely Touriga Nacional and Tinta Roriz (Douro), Touriga Nacional and Tinta Roriz (Dão) and Alvarinho and Loureiro (Vinho Verde). The moisture content, ash content, volatile matter, elemental analysis (C, H, N and S), the Na, K, Fe and Mg content, the high heat value (HHV) were determined and an experimental study was conducted involving the thermal conversion of that type of biomass, at different temperatures, in the range 250-400°C, with evaluation of the energy potential of the solid residue formed.

The results showed very similar physicochemical characteristics among vine varieties, with some differences in the Na, K, Fe and Mg contents. The obtained HHV values were in the range 18.1 - 18.6 MJ/kg for the six samples. The thermal conversion assays performed for five of the six grape varieties showed a very similar behavior for all the varieties studied in terms of the HHV of the solid residue formed (ranging from about 19 to 28 MJ/kg for the temperature range studied) and the ratio of the mass of solid residue formed to the initial sample mass (89 to 33%, 252 to 397°C).

By applying a methodology based on the comparison between the energetic gain of the formed solid and the corresponding reduction of mass, as a function of the conditions under which the process takes place, an optimum temperature of about 310 °C was obtained.

### ***Keywords***

Biomass, residues, pruning, vineyard, energy recovery.



## *Declaração*

Filipa Raquel Teixeira da Silva declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas, com identificação da fonte.

*6 de novembro de 2017*

*Filipa Raquel Teixeira da Silva*  
\_\_\_\_\_  
*Assinatura*



# Índice

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>VII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XI</b>
<b>DECLARAÇÃO</b> .....	<b>XIII</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>XV</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>XVII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>XIX</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>XXI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO .....	1
1.2. OBJETIVOS .....	2
1.3. ORGANIZAÇÃO DO RELATÓRIO .....	2
<b>2. ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>3</b>
2.1. RESÍDUOS E HIERARQUIA DE GESTÃO DE RESÍDUOS .....	3
2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS .....	6
2.1.2. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS .....	8
2.2. VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DA BIOMASSA.....	9
2.2.1. TIPOS E COMPOSIÇÃO DE BIOMASSA .....	10
2.2.2. TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA .....	12
2.2.3. POLUENTES ATMOSFÉRICOS RESULTANTES DA COMBUSTÃO DE BIOMASSA .....	16
2.2.4. SITUAÇÃO DA VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA EM PORTUGAL .....	17
2.3. CARACTERIZAÇÃO DO SETOR VITIVINÍCOLA .....	20
2.3.1. O SETOR VITIVINÍCOLA NA EUROPA E NO RESTO DO MUNDO .....	20
2.3.2. O SETOR VITIVINÍCOLA EM PORTUGAL .....	24
2.4. RESÍDUOS DO SETOR VITIVINÍCOLA.....	26
2.4.1. TIPOS DE RESÍDUOS .....	26
2.4.2. QUANTIDADES DE RESÍDUOS PRODUZIDOS .....	27
2.4.3. DESTINO FINAL DOS RESÍDUOS .....	29
2.4.4. RESÍDUOS DA VINHA E O SEU POTENCIAL DE VALORIZAÇÃO.....	30
2.4.5. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUOS DA VINHA.....	31
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
3.1. PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS.....	35
3.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS .....	36
3.2.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE “LIVRE” POR SECAGEM A 40°C .....	36
3.2.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE DA AMOSTRA PARA ANÁLISE .....	36
3.2.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS .....	37
3.2.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA VOLÁTIL.....	38
3.2.5. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO, AZOTO, HIDROGÉNIO E ENXOFRE.....	38
3.2.6. DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR .....	38
3.2.7. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NA, K, FE E MG.....	39
3.2.7.1. DIGESTÃO ÁCIDA DAS AMOSTRAS .....	39
3.2.7.2. ABSORÇÃO ATÓMICA .....	39
3.2.8. ENSAIOS DE CONVERSÃO TÉRMICA.....	40
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>43</b>
4.1. TEOR DE HUMIDADE.....	43

4.2.	TEOR DE CINZAS .....	45
4.3.	TEOR DE MATÉRIA VOLÁTIL .....	46
4.4.	COMPOSIÇÃO EM CARBONO, AZOTO, HIDROGÊNIO E ENXOFRE .....	47
4.5.	PODER CALORÍFICO DAS AMOSTRAS DE RESÍDUOS DE PODA DAS DIFERENTES CASTAS .....	48
4.6.	SÍNTESE DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS .....	49
4.7.	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NA, K, FE E MG.....	51
4.7.1.	CONCENTRAÇÃO DE NA .....	51
4.7.2.	CONCENTRAÇÃO DE K .....	52
4.7.3.	CONCENTRAÇÃO DE FE .....	53
4.7.4.	CONCENTRAÇÃO DE MG .....	54
4.8.	ENSAIOS DE CONVERSÃO TÉRMICA.....	55
4.8.1.	PCS DOS RESÍDUOS SÓLIDOS FORMADOS .....	55
4.8.2.	RAZÃO ENTRE O PCS DO RESÍDUO SÓLIDO FORMADO E O PCS DA AMOSTRA INICIAL .....	56
4.8.3.	RAZÃO ENTRE A MASSA DO RESÍDUO SÓLIDO FORMADO E A MASSA DA AMOSTRA INICIAL .....	57
4.8.4.	FRAÇÃO DA ENERGIA INICIAL DA AMOSTRA DISPONÍVEL NO RESÍDUO SÓLIDO FORMADO .....	58
4.8.5.	ANÁLISE DA TEMPERATURA ÓTIMA DE CONVERSÃO TÉRMICA .....	59
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS DOCUMENTAIS.....</b>	<b>71</b>
	<b>LEGISLAÇÃO E REFERÊNCIAS NORMATIVAS .....</b>	<b>77</b>
	<b>ANEXO A. PROGRAMA UTILIZADO PARA A DIGESTÃO ÁCIDA DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>79</b>
	<b>ANEXO B. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>81</b>

## Índice de Figuras

Figura 1 - Hierarquia do tratamento de resíduos.....	5
Figura 2 - Repartição das fontes de produção de eletricidade em Portugal Continental em 2016 (APREN, 2016).....	19
Figura 3 - Evolução da área mundial de vinha (OIV, 2016a).....	21
Figura 4 - Distribuição geográfica (%) da área global de vinha (OIV, 2016b).....	23
Figura 5 - Evolução da produção mundial de vinho (OIV, 2016a).....	23
Figura 6 - Produção de vinho em 2016, incluindo vinhos espumantes e especiais (OIV, 2016b).....	24
Figura 7 - Regiões vitivinícolas de Portugal (VINIPORTUGAL, 2017).....	25
Figura 8 - Imagem da instalação usada com o forno tipo Split.....	40
Figura 9 - Esquema de matrizes para condensação de vapores e recolha do bio-óleo.....	41
Figura 10 - Valores da determinação do teor de cinzas (% base seca) para as seis castas estudadas.....	45
Figura 11 - Valores do teor de matéria volátil (% base seca) das várias castas estudadas.....	47
Figura 12 - Valores de PCS em base seca, para todas as castas estudadas.....	49
Figura 13 - Concentração de Na, em mg/kg, das seis castas, em base seca.....	51
Figura 14 - Concentração de K, em mg/kg, das seis castas, em base seca.....	52
Figura 15 - Concentração de Fe, em mg/kg, das seis castas, em base seca.....	53
Figura 16 - Concentração de Mg, em mg/kg, das seis castas, em base seca.....	54
Figura 17 - PCS dos resíduos sólidos formados em função da temperatura máxima do ensaio, $T_f$ .....	55
Figura 18 - Razão entre o PCS do resíduo sólido formado e o PCS da amostra inicial, em função da temperatura máxima em cada ensaio ( $T_f$ ).....	56
Figura 19 - Razão entre a massa de resíduo sólido formado e a massa da amostra inicial, em função da temperatura máxima em cada ensaio ( $T_f$ ).....	57
Figura 20 - Evolução da fração de energia disponível no resíduo sólido formado, relativamente à energia da amostra inicial, em função da temperatura máxima em cada ensaio ( $T_f$ ).....	59
Figura 21 - Evolução do PCS do resíduo e da razão entre a massa de resíduo sólido e massa inicial de amostra, normalizados, em função do fator de severidade, para a casta Touriga Nacional Dão.....	61
Figura 22 - Evolução do PCS do resíduo e da razão entre a massa de resíduo sólido e massa inicial de amostra, normalizados, em função do fator de severidade, para a casta Tinta Roriz Dão.....	61
Figura 23 - Evolução do PCS do resíduo e da razão entre a massa de resíduo sólido e massa inicial de amostra, normalizados, em função do fator de severidade, para a casta Touriga Nacional Douro.....	62
Figura 24 - Evolução do PCS do resíduo e da razão entre a massa de resíduo sólido e massa inicial de amostra, normalizados, em função do fator de severidade, para a casta Tinta Roriz Douro.....	62
Figura 25 - Evolução do PCS do resíduo e da razão entre a massa de resíduo sólido e a massa inicial de amostra, normalizados, em função do fator de severidade, para a casta Alvarinho.....	63
Figura 26 - Representação das curvas de ajuste linear para as várias séries experimentais, em termos de PCS e de razões de massa normalizados, para as cinco castas, em função do fator de severidade.....	64



## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Centrais dedicadas a biomassa em Portugal em funcionamento (adaptado de (“e2p - energias endógenas de Portugal,” acessado a 11 de abril 2017). .....	19
Tabela 2 - Área total de vinha (kha) de alguns países e total mundial (adaptado (OIV, 2016b)). ...	22
Tabela 3 - Resíduos da produção de vinho (adaptado da LER). .....	26
Tabela 4 - Índice de subproduto gerado por hectolitro de vinho (Marçal, 2014). .....	27
Tabela 5 - Produção anual de subprodutos vinícolas a nível mundial (Marçal, 2014). .....	27
Tabela 6 - Produção anual (2013) de subprodutos vinícolas em Portugal (Marçal, 2014). .....	28
Tabela 7 - Índice de EV gerados por litro de vinho produzido (Marçal, 2014). .....	28
Tabela 8 – Quantidade anual estimada de resíduos de poda da vinha em Portugal (adaptado (Ibero Massa Florestal, 2014)). .....	29
Tabela 9 - Caracterização dos resíduos da poda de vinha (adaptado de (Silva <i>et al.</i> , 2012; Vecino <i>et al.</i> , 2014)). .....	33
Tabela 10 - Características das varas de videira disponíveis das castas estudadas neste trabalho... ..	35
Tabela 11 - Valores do teor de humidade, em percentagem (%). .....	43
Tabela 12 - Resultados da análise elementar (% , base seca) para as castas estudadas. ....	47
Tabela 13 - Síntese da caracterização físico-química das amostras. ....	50
Tabela 14 - Resumo dos resultados obtidos para os ajustes lineares às séries de resultados representados nos gráficos da figura 26 e fator de severidade ótimo encontrado .....	65



## *Nomenclatura*

### **Caracteres Romanos**

$A_d$	–	Teor de cinzas em base seca	(%)
$D$	–	Diâmetro	( $\mu\text{m}$ )
$FE_{rs}$	–	Fração da energia inicial da amostra disponível no resíduo sólido formado	
$FS$	–	Fator de severidade	
$m_1$	–	Massa do tabuleiro seco	(g)
$m_2$	–	Massa do tabuleiro seco com a amostra	(g)
$m_3$	–	Massa do tabuleiro com a amostra após secagem a 40°C	(g)
$m'_1$	–	Massa da caixa de <i>petri</i> seca	(g)
$m'_2$	–	Massa da caixa de <i>petri</i> seca com a amostra	(g)
$m'_3$	–	Massa da caixa de <i>petri</i> com a amostra após secagem a 105 ± 2°C	(g)
$m''_1$	–	Massa do cadinho de cerâmica calcinado a 550 ± 10°C	(g)
$m''_2$	–	Massa do cadinho de cerâmica calcinado com a amostra	(g)
$m''_3$	–	Massa do cadinho de cerâmica com a amostra após calcinação a 550 ± 10°C	(g)
$m'''_1$	–	Massa do cadinho de cerâmica calcinado a 900 ± 10°C	(g)
$m'''_2$	–	Massa do cadinho de cerâmica calcinado com a amostra	(g)

$m'''_3$	–	Massa do cadinho de cerâmica com a amostra após calcinação a $900 \pm 10^\circ\text{C}$	(g)
$m_a$	–	Massa amostra inicial	(g)
$m_{rs}$	–	Massa resíduo sólido	(g)
$M_{ad}$	–	Teor de humidade da amostra para análise	(%)
$PCS_a$	–	Poder calorífico superior da amostra inicial	MJ/kg
$PCS_{rs}$	–	Poder calorífico superior do resíduo sólido	MJ/kg
$t$	–	Tempo de residência	(min)
$T_f$	–	Temperatura máxima de cada ensaio de torrefação/pirólise	( $^\circ\text{C}$ )
$T_{ref}$	–	Temperatura de referência	( $^\circ\text{C}$ )
$TMV_d$	–	Teor de matéria volátil em base seca	(%)

## Abreviaturas

APA	–	Agência Portuguesa do Ambiente
COVNM	–	Compostos orgânicos voláteis não metânicos
DGEG	–	Direção Geral de Energia e Geologia
DL	–	Decreto-Lei
DQR	–	Diretiva Quadro Resíduos
ETAR	–	Estação de tratamento de águas residuais
EV	–	Efluentes vinícolas

GEE	– Gases com efeito de estufa
LER	– Lista Europeia de Resíduos
mha	– Milhões de hectares
mhL	– Milhões de hectolitros
N.D.	– Não detetado
OIV	– Organização Mundial da Vinha e do Vinho
PAH	– Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
PC	– Poder calorífico
PCDD	– Dibenzodioxina policlorada
PCDF	– Dibenzofurano policlorado
PCI	– Poder calorífico inferior
PCS	– Poder calorífico superior
PM	– Partículas
PNGR	– Plano Nacional de Gestão de Resíduos
RSU	– Resíduos sólidos urbanos
UE	– União Europeia
VLE	– Valor limite de emissão



# 1. Introdução

## 1.1. Contextualização

Este trabalho surgiu com o intuito de se avaliar a potencialidade de valorização energética dos resíduos de poda da vinha. Uma vez que atualmente não existe uma gestão e aproveitamento deste tipo de resíduos e existe uma grande procura de matéria-prima para centrais de biomassa, a possível integração destes resíduos como matéria-prima seria uma mais-valia.

No âmbito do Mestrado em Energias Sustentáveis, o tema da valorização energética torna-se pertinente, pois são necessárias alternativas aos combustíveis comuns, como o carvão, devido a todos os problemas ambientais que os combustíveis fósseis acarretam. Uma das soluções pode passar por se utilizar uma energia renovável, como a biomassa. Embora a composição química da biomassa ainda traga algumas desvantagens no seu uso como fonte de energia renovável, pode-se utilizá-la misturada com carvão na indústria de produção de energia, sendo esta uma maneira de reduzir o consumo do mesmo. A sua utilização terá de ser feita de modo sustentável, sem que prejudique as gerações futuras.

Em Itália e Espanha já existem estudos sobre resíduos da poda da vinha, em que através da sua caracterização são indicados com potencial de valorização energética, devido ao seu poder calorífico e densidade, entre outros.

Portugal possui uma vasta área de vinha e o aproveitamento destes resíduos para valorização poderá ser vantajoso para os seus produtores. A área de cultivo de vinha, não só em Portugal, mas também em todo o mundo é muito vasta sendo possível a utilização dos resíduos de poda como fonte de energia. Mesmo que misturada com outros combustíveis, seria uma ajuda na redução do uso de combustíveis fósseis. Uma vez que o principal objetivo do cultivo de vinhas é a produção vinícola, o aproveitamento dos resíduos gerados na poda para valorização energética seria um acréscimo, sem pôr em risco outras culturas e, possivelmente, rentável a nível económico para os produtores.

Na pesquisa bibliográfica realizada no âmbito do presente trabalho, não se encontraram relatados estudos sobre o aproveitamento e conversão térmica deste tipo de resíduos em Portugal, o que foi um motivo adicional para a realização deste trabalho. Em Espanha, existe uma empresa (Agralco S. Coop. Ltda) que demonstrou ser viável o uso energético de resíduos vitivinícolas para obter bioetanol e cogeração de energia e o projeto ICONE power propõe a utilização de resíduos florestais e agrícolas para obtenção de energia e fabrico de fertilizantes.

## **1.2. Objetivos**

Os objetivos principais deste trabalho foram: a caracterização físico-química dos resíduos de poda de seis castas diferentes de vinha provenientes de três regiões vitícolas portuguesas distintas e um estudo experimental envolvendo a conversão térmica daquele tipo de biomassa, a diferentes temperaturas, na gama 250-400°C, com avaliação do potencial energético do resíduo sólido formado.

## **1.3. Organização do relatório**

Este relatório está dividido em cinco capítulos. O capítulo 1 corresponde à introdução onde se faz uma contextualização e uma referência aos objetivos do trabalho, assim como a organização do relatório. No capítulo 2 apresenta-se o estado da arte sobre o tema em questão, fazendo referência aos resíduos e hierarquia de gestão de resíduos; à valorização energética da biomassa; à caracterização do setor vitivinícola e aos resíduos do setor vitivinícola. O capítulo 3 corresponde à descrição dos materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho. No capítulo 4 estão apresentados os resultados obtidos e a respetiva discussão. No último capítulo são reunidas as principais conclusões resultantes deste estudo e as propostas de trabalhos futuros.

## 2. Estado da arte

### 2.1. Resíduos e hierarquia de gestão de resíduos

Todas as atividades, naturais ou antrópicas, geram resíduos que se acumulam no ambiente. O ambiente consegue reintegrar, em certa medida, alguns desses resíduos nos respetivos ciclos biogeoquímicos, mas como todos os sistemas não é 100% eficiente (Oliveira *et al.*, 2009, pp.10).

A produção de resíduos começa logo na obtenção de matéria-prima bruta, e em todos os processos de transformação da matéria-prima no produto final continuam a ser produzidos resíduos (Russo, 2003).

De acordo com o Decreto-lei nº 73/2011, de 17 junho, resíduos são: *“quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer”*.

A problemática dos resíduos sólidos é tão antiga quanto a humanidade. Desde os primórdios que existe produção de resíduos, embora numa escala muito menor. No passado, esta problemática era considerada uma questão de menor importância, uma vez que os resíduos eram basicamente orgânicos e reciclados localmente, a nível doméstico (Russo, 2003). Os aspetos que se consideravam na sua gestão eram o aspeto económico e estético, privilegiando que a sua eliminação fosse rápida e com o menor custo possível (Lopes, 2010).

O aumento da população e as alterações de padrões de produção e consumo, a nível mundial, levaram a uma utilização mais intensiva dos recursos naturais que, conseqüentemente,

conduziu ao aumento da produção de resíduos de vários tipos tornando a sua gestão problemática (Freitas, 2014).

Atualmente existe uma crescente produção de resíduos sólidos e uma grande diminuição do seu peso específico, o que causa um aumento evidente do volume a tratar (Russo, 2003). Hoje em dia, a política de resíduos tem objetivos e estratégias que visam a preservação dos recursos naturais, a prevenção da produção de resíduos e a minimização dos impactos negativos no ambiente e na saúde humana (Freitas, 2014). De acordo com o Decreto-lei nº 73/2011, de 17 de junho: *“O Governo considera prioritário reforçar a prevenção da produção de resíduos e fomentar a sua reutilização e reciclagem com vista a prolongar o seu uso na economia antes de os devolver em condições adequadas ao meio natural. Além disso, considera importante promover o pleno aproveitamento do novo mercado organizado de resíduos como forma de consolidar a valorização dos resíduos, com vantagens para os agentes económicos, bem como estimular o aproveitamento de resíduos específicos com elevado potencial de valorização.”*

Segundo o mesmo Decreto-lei, a gestão de resíduos compreende as operações de recolha, transporte, armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos, assim como operações de descontaminação de solos e a monitorização de deposição, depois do encerramento das respetivas instalações (DL nº 73/2011).

Com o aumento da produção de resíduos houve um aumento dos custos económicos e ambientais associados ao seu tratamento, suscitando a necessidade de novas políticas em todas as fases de produção e eliminação de resíduos, visando a preservação dos recursos, a diminuição dos riscos ambientais e a responsabilização dos diferentes agentes envolvidos (Mazzanti e Zoboli, 2008). Os principais problemas são a diminuição dos locais de deposição e a dificuldade na alteração da filosofia e da estrutura dos sistemas de gestão de resíduos devido à abordagem complexa que é necessária para a implementação de sistemas integrados e sustentáveis. A necessidade de consenso e envolvimento entre os diversos intervenientes, nos processos de participação em planos de gestão de resíduos e as dificuldades na aplicação de medidas concretas de carácter educativo, regulamentar e económico que incitem, nos consumidores e agentes económicos, comportamentos eficientes de conservação de recursos e de redução e valorização de resíduos são outros dos problemas identificados (Freitas, 2014).

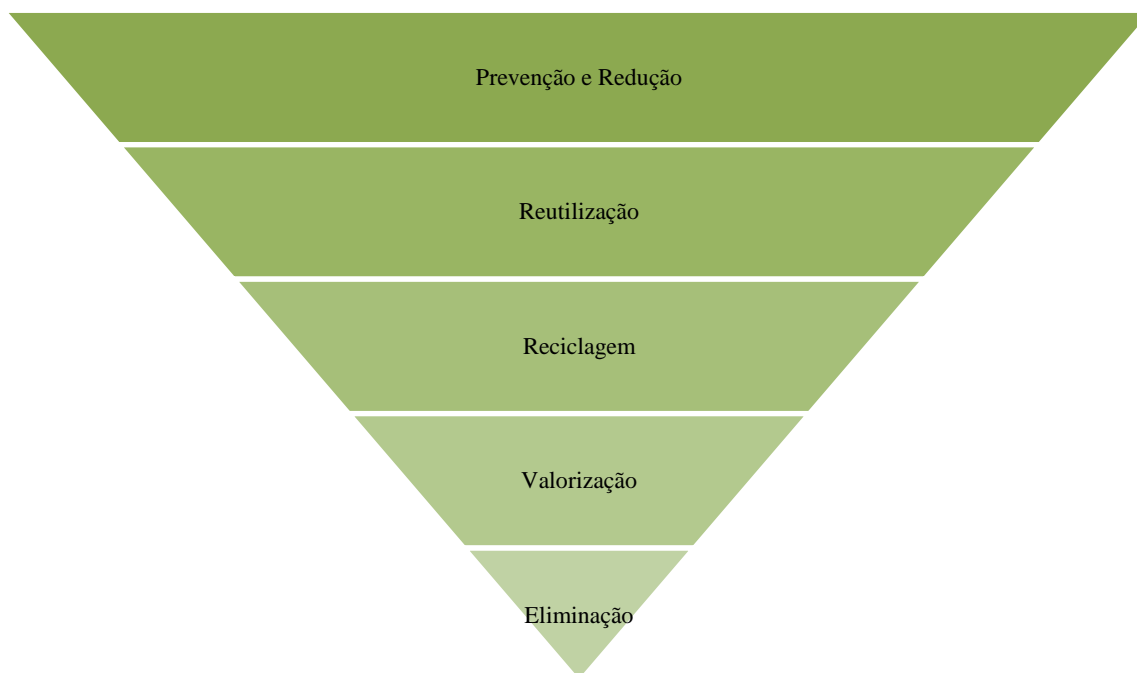
Na atualidade, o objetivo das diversas estratégias de tratamento de resíduos, é reduzir a deposição em aterros para diminuir o custo do processo e o impacto ambiental causado (Niza

*et al.*, 2014), mas os impactos e as operações de gestão são influenciadas pela legislação, tendências de mercado e a natureza dos resíduos (Kollikkathara *et al.*, 2009).

Os países europeus podem ser inseridos em três categorias, consoante as estratégias que utilizam no tratamento de resíduos sólidos (aterro, incineração e valorização). O primeiro grupo é referente a países que têm elevados níveis de valorização e incineração e baixos níveis de aterro. O segundo engloba países com elevados níveis de valorização e níveis médios de incineração e aterros. O terceiro grupo, do qual Portugal faz parte, abrange os países com elevados níveis de aterros e baixos níveis de valorização e incineração (Mazzanti e Zoboli, 2008).

Para uma melhor gestão de resíduos recorre-se a um sistema integrado de gestão de resíduos em que podem existir diferentes níveis de complexidade, dependendo do tipo e características de cada resíduo, das condições das infraestruturas existentes disponíveis, da legislação que tem de ser cumprida, através de políticas e normas existentes, dos custos inerentes aos processos e atitude dos produtores e gestores de resíduos (Freitas, 2014).

Associada a este conceito está uma hierarquia de tratamento de resíduos criada pela política comunitária em matéria de gestão de resíduos. Essa hierarquia encontra-se no artigo 7º do Decreto-lei 73/2011, de 17 de junho e apresenta uma ordem decrescente de prioridades: prevenção e redução, reutilização, reciclagem, valorização e eliminação (Figura 1).



**Figura 1 - Hierarquia do tratamento de resíduos.**

Porém, esta hierarquia pode não ser utilizada, num sistema integrado de gestão de resíduos, na ordem representada na Figura 1, pois as opções escolhidas dependem das condições socioeconómicas, culturais e geográficas de cada região, assim como de cada país, não existindo uma solução universal, mas sim diferentes soluções adaptadas a cada situação (Freitas, 2014). A solução aplicada deverá ser a que apresenta o melhor resultado em termos de sustentabilidade ambiental.

### **2.1.1. Classificação de resíduos**

Os resíduos podem ser classificados segundo diversos critérios. A classificação que tem mais consenso é a baseada na origem do resíduo, sendo os resíduos classificados em (DL nº 178/2006):

- Resíduos urbanos
- Resíduos industriais
- Resíduos agrícolas
- Resíduos hospitalares

Os resíduos urbanos, de acordo com o Decreto-lei nº 239/97, de 9 de setembro são: *“os resíduos domésticos ou outros resíduos semelhantes, em razão da sua natureza ou composição, nomeadamente os provenientes do setor dos serviços ou de estabelecimentos comerciais ou industriais e de unidades prestadoras de cuidados de serviço, desde que em qualquer dos casos, a produção diária não exceda os 1100 litros por produtor”*.

Os resíduos industriais são resíduos produzidos em atividades industriais e em atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água. A indústria extrativa, transformadora, de produção, indústrias do setor da energia e da restauração, são as principais atividades produtoras destes resíduos (Oliveira *et al.*, 2009, pp.283).

Os resíduos agrícolas são gerados num grande número de atividades ligadas à produção primária, como a agrícola, animal e florestal. Considera-se uma grande variedade de resíduos agrícolas: restos de frutas e hortaliças, palhas, produtos das podas, de desbastes, resíduos de produção animal, como restos de camas de gado, de abate, dejetos, águas de lavagem, cadáveres, resíduos orgânicos, resíduos e embalagens plásticas, materiais contaminados com

fertilizantes, fitofarmacêuticos e condicionadores de solo, óleos lubrificantes e combustíveis (Oliveira *et al.*, 2009, pp.311).

Definem-se como resíduos agroindustriais, os resíduos produzidos em atividades agroindustriais resultantes do processamento de alimentos, produção de açúcar e álcool, madeira, couro, fibras, etc. A sua produção pode ser sazonal, pois depende da maturidade da cultura ou oferta da matéria-prima, e o tipo e as quantidades produzidas são variáveis com o tempo (Viana e Cruz, 2016).

Os resíduos hospitalares são aqueles produzidos em unidades de prestação de cuidados de saúde, abrangendo os atos de diagnóstico, prevenção e tratamento da doença, em seres humanos e animais. Incluem-se, também, os resíduos produzidos em atividades de investigação relacionadas (Oliveira *et al.*, 2009, pp.329; DL n° 239/97).

Os resíduos também podem ser classificados em perigosos, não perigosos e inertes, e a sua distinção é importante para o licenciamento das atividades e sua regulamentação, taxas de gestão de resíduos, operações de tratamento e destino final. No Decreto-lei n° 178/2006, de 5 de setembro e no Decreto-lei n° 73/2011, de 17 de junho, encontram-se as definições deste tipo de resíduos.

Na Europa a classificação dos resíduos produzidos é feita de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER), em que os resíduos perigosos são identificados com um asterisco a seguir ao código do resíduo. Há resíduos que são sempre perigosos, mas há outros cuja perigosidade depende da concentração da substância considerada perigosa (Freitas, 2014), apesar de serem igualmente assinalados com asterisco na LER.

Segundo a Diretiva-Quadro sobre Resíduos (DQR), Diretiva 2008/98/CE, os estados membros podem considerar perigosos resíduos que apresentem uma ou mais características indicadas no ANEXO III desta diretiva, mesmo que esses resíduos não sejam considerados perigosos na LER (Freitas, 2014).

Devido à diretiva anteriormente referida e à entrada em vigor do Decreto-lei n° 178/2006, foi desenvolvido, pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA), um Plano Nacional de Gestão de Resíduos (PNGR). O PNGR fixa objetivos estratégicos, de âmbito nacional, da política de gestão de resíduos e regras orientadoras para assegurar a coerência dos planos específicos de gestão de resíduos e a constituição de uma rede adequada e integrada de instalações de valorização e eliminação de todo o tipo de resíduos, tendo em conta as melhores tecnologias disponíveis com custos sustentáveis (APA, 2011; Niza *et al.*, 2014).

Embora o princípio da hierarquia dos resíduos seja reforçado, deve ser dada prioridade às operações que produzam o melhor resultado global ambiental. É, então, aceitável, tal como

já se referiu anteriormente, que em certos casos de fluxos específicos seja aplicada uma ordem de prioridades hierárquicas diferente, tendo de ser justificada pela aplicação do ciclo de vida aos impactes globais da produção e gestão desses resíduos (Freitas, 2014).

Na legislação portuguesa existem duas situações distintas num sistema integrado de resíduos: as fileiras de resíduos que designam o tipo de material que constitui os resíduos, como papel e cartão, vidro, metal, plástico e resíduos perigosos; e os fluxos de resíduos que designam um tipo específico de produto, que pode incorporar um ou mais materiais: pneus, óleos usados, veículos em fim de vida, equipamentos elétricos e eletrónicos e embalagens e resíduos de embalagens (DL n° 178/2006).

No presente trabalho de dissertação destacam-se os resíduos agroindustriais, resultantes da atividade vitivinícola, em concreto produzidos na poda das videiras. Em termos de perigosidade, este tipo de resíduos será normalmente não perigoso.

### **2.1.2. Resíduos agroindustriais**

A agroindústria pode ser definida como o conjunto de atividades relacionadas com a transformação de matérias-primas, provenientes da agricultura, pecuária, aquicultura ou silvicultura, em produtos (Viana e Cruz, 2016). A produção de grandes quantidades de resíduos durante a transformação e processamento das matérias-primas, por parte deste setor, é atualmente uma problemática relacionada com esta indústria. Na sua maioria, os resíduos produzidos não são tratados nem reaproveitados, apresentando potenciais riscos de contaminação de solos e águas, devido à sua deposição ambientalmente imprópria (Viana e Cruz, 2016).

Um dos resíduos produzidos no setor agroindustrial é a biomassa, podendo ser utilizados posteriormente noutras indústrias como matéria-prima ou fonte de energia. Por vezes as características da biomassa (por exemplo o teor de humidade, mas não só) podem criar alguns entraves à sua utilização em certos setores, como o energético. Muitos resíduos de biomassa da indústria agroalimentar contêm elevados teores de humidade, 50 a 80%, como no caso da indústria de produção de concentrado de tomate (Dias, 2002). Resíduos resultantes do fabrico de óleo de girassol e soja e do fabrico de açúcar de beterraba apresentam valores mais baixos de humidade (10 a 13%), mas como contêm um elevado valor proteico são muito procurados pelas indústrias de rações animais, o que aumenta o seu valor no mercado (Dias, 2002). Por essa razão, deixam de ser interessantes em termos económicos, como fonte de energia renovável. Outro exemplo do mesmo género diz respeito

aos resíduos do fabrico de farinhas, que têm um teor de humidade baixo, 8 a 14%. Como no caso dos resíduos de oleaginosas, são utilizados no fabrico de rações (Dias, 2002). No entanto, muitos dos resíduos de biomassa podem ser utilizados para valorização energética.

## **2.2. Valorização energética da biomassa**

De acordo com o Decreto-lei nº 127/2013 de 30 de agosto, a biomassa é definida como *“produtos que consistem, na totalidade ou em parte, numa matéria vegetal proveniente da agricultura ou da silvicultura que pode ser utilizada como combustível para efeitos de recuperação do seu teor energético, bem como os seguintes resíduos quando utilizados como combustível:*

- *Matéria-prima vegetal resultante de atividades nos domínios da agricultura e da silvicultura;*
- *Resíduos vegetais da indústria de transformação de produtos alimentares, se o calor gerado for recuperado;*
- *Resíduos vegetais fibrosos da indústria de pasta virgem e de produção de papel, se forem coincinerados no local de produção, e se o calor gerado for recuperado;*
- *Matérias-primas de cortiça;*
- *Resíduos de madeira, com exceção dos que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes de tratamento com conservantes ou revestimento incluindo, em especial, resíduos de madeira deste tipo provenientes de obras de construção e demolição.”*

O uso de biomassa para gerar energia não causa aumento líquido das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para a atmosfera, ou seja, o seu uso não contribui para as mudanças climáticas (Antolin *et al.*, 1996; San José *et al.*, 2013). Além disso, o seu uso para a produção de bioenergia é uma forma de eliminar resíduos que podem criar riscos ambientais, como incêndios (San José *et al.*, 2013).

A biomassa pode ser utilizada para várias necessidades energéticas como produção de eletricidade, fornecimento de calor para instalações industriais, aquecimento e arrefecimento de edifícios e combustível para veículos (Balat, 2005; Caputo *et al.*, 2005; Carneiro e Ferreira, 2012).

O potencial de alta eficiência das centrais de biomassa, em conjunto com o uso de um combustível associado a ciclos de vida renovados e os possíveis impactos sociais positivos, em particular a nível regional, tornam a biomassa uma alternativa interessante para gerar eletricidade (Carneiro e Ferreira, 2012). A utilização de biomassa para produzir energia começou a ter interesse devido à diminuição das reservas dos combustíveis fósseis convencionais, exigindo assim um maior uso de fontes de energia renováveis. O facto de as emissões de gases de efeito de estufa e de óxidos de enxofre, associados a esta fonte de energia, serem moderadas vai ao encontro das pressões políticas sobre a melhoria da sustentabilidade ambiental dos processos de produção de energia no controlo da poluição atmosférica dos gases com efeito de estufa (GEE). Para além disso, cria novas oportunidades de emprego e reduz a dependência energética externa dos países (Carneiro e Ferreira, 2012; Demirbas, 2001).

Em 2009, a produção de eletricidade a partir de biomassa representou 1,2% da eletricidade total gerada em todo o mundo com uma participação de 6,3% de toda a eletricidade renovável. Destes, cerca de 71% foram baseados em biomassa sólida, 16,8% em biogás e biomassa líquida e 12,2% em resíduos sólidos urbanos (RSU) (Carneiro e Ferreira, 2012). Pode-se encontrar um grande potencial de capacidade de produção de biomassa em países em desenvolvimento e em regiões como a América Latina, a África Subariana e a Europa Oriental, criando importantes oportunidades com potencial interesse social significativo (Faaij e Domac, 2006).

### **2.2.1. Tipos e composição de biomassa**

Os recursos de biomassa incluem madeira e resíduos de madeira, culturas agrícolas como as culturas lenhosas, herbáceas, açúcar e oleaginosas, e os resíduos das culturas agrícolas, RSU, resíduos de processos agroindustriais e alimentares e plantas aquáticas, como algas, e ervas daninhas (Caputo *et al.*, 2005).

A composição estrutural da biomassa inclui a celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos (Khan *et al.*, 2009).

A biomassa é composta por matéria orgânica, relacionada com os compostos de carbono (C), oxigénio (O), hidrogénio (H), azoto (N), enxofre (S) e fósforo (P), e por matéria inorgânica ou mineral, incluindo elementos metálicos, sódio (Na), alumínio (Al), ferro (Fe), cálcio (Ca),

potássio (K), magnésio (Mg), silício (Si), entre outros, sob variadas formas tais como carbonatos, fosfatos, silicatos, nitratos, sulfatos e cloretos (Vassilev *et al.*, 2010).

A composição química da biomassa e em particular a composição das cinzas da biomassa apresentam grande variabilidade devido nomeadamente a variações de humidade e diferentes tipos de matéria inorgânica. Os elementos mais comuns na biomassa são o C, O, H, N, Ca, K, Si, Al, S, Fe, P, Cl (cloro), Na e Mn (manganês) (Vassilev *et al.*, 2013). A composição química é variável consoante o tipo e parte da biomassa. Por exemplo a biomassa agrícola contém teores maiores de cinzas, pois os elementos que formam as cinzas existem em maior quantidade do que numa biomassa florestal. Os teores de cinzas e de humidade são elevados em pequenos ramos ou folhas de árvore, e estes podem possuir maiores quantidades de elementos como o Cl, K, Mg, N, P, S e Na, em comparação com a madeira (Vassilev *et al.*, 2010).

A constituição da biomassa e a complexidade da sua composição variam com diversos fatores: o tipo de biomassa, estado de desenvolvimento, partes da planta, as condições a que está sujeita (clima, tipo de solo, pH, nutrientes, local geográfico, água, poluição, etc.), uso de fertilizantes e pesticidas, as técnicas de recolha e introdução de produtos como lixo e solo, as condições de transporte e armazenamento, a estação do ano em que se faz a recolha e a mistura de diferentes tipos de biomassa, designada de *blending* (Friedl *et al.*, 2005; Vassilev *et al.*, 2010).

De acordo com Vassilev *et al.* (2010) os elementos presentes na biomassa podem ser classificados em elementos principais, menores ou vestigiais, consoante a sua concentração. Os elementos principais são aqueles cuja concentração (em base seca) é superior a 1% como é normalmente o caso para o C, O, H, N, Ca e K; os elementos menores são frequentemente Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl e Na, com a sua concentração a variar entre 0,1% e 1%; os elementos vestigiais incluem o Mn e o titânio (Ti) sendo a sua concentração inferior a 0,1%.

Uma das principais características da biomassa para a sua utilização em centrais de biomassa é o seu poder calorífico (PC). O poder calorífico de um combustível é definido como a quantidade total de energia por unidade de massa, ou de volume no caso de um gás, libertada na combustão estequiométrica desse combustível (Brito *et al.*, 2010). O poder calorífico superior (PCS) é definido como a quantidade de calor libertado por massa unitária ou o volume de combustível, uma vez que o combustível é queimado e os produtos retornam a uma temperatura de 25°C. O PCS inclui o calor latente de vaporização da água (Basu, 2013, pp.80) e o poder calorífico inferior (PCI) é definido como a quantidade de calor libertado

pela combustão total de uma quantidade especificada menos o calor de vaporização da água no produto de combustão (Basu, 2013, pp.80).

Segundo o Despacho 17313/2008 de 26 de junho o poder calorífico inferior (PCI) da madeira/resíduos de madeira encontra-se entre 13,8 e 15,6 MJ/kg e para “outra biomassa primária sólida” o PCI considerado é de 11,6 MJ/kg.

A biomassa que pode ser utilizada para produção de energia pode ser classificada em dois tipos, dependendo da sua origem: biomassa primária produzida a partir de florestas ou de culturas agrícolas específicas para fins energéticos (produção dedicada); biomassa secundária que resulta do processamento da biomassa primária, incluindo resíduos agrícolas ou florestais, restos e subprodutos. Segundo vários estudos as maiores oportunidades de produção de biomassa na Europa e noutros lugares, são as culturas energéticas dedicadas (Ericsson e Nilsson, 2006; Hoogwijk *et al.*, 2003). Em geral, as características desejáveis de uma cultura para fins energéticos são o alto rendimento (produção máxima de matéria seca por hectare), baixo consumo de energia para a produção de biomassa, baixo custo de produção, composição da biomassa com o menor teor de contaminantes possível, poucos nutrientes e alta produção de matéria seca (Mckendry, 2002a). As culturas bioenergéticas típicas incluem o álamo, o salgueiro, o eucalipto, e gramíneas perenes e não lenhosas (Carneiro e Ferreira, 2012).

Embora as oportunidades para a produção de biomassa através de culturas energéticas dedicadas sejam promissoras, atualmente, os resíduos florestais, agrícolas e urbanos continuam a ser as principais matérias-primas para a produção de eletricidade e calor a partir da biomassa (Carneiro e Ferreira, 2012).

### **2.2.2. Tecnologias de conversão de biomassa**

A conversão de biomassa em energia, ou bioenergia, pode ser conseguida através de diferentes soluções tecnológicas, que podem ser divididas em duas categorias básicas: processos termoquímicos e processos bioquímicos/biológicos. A escolha do processo de conversão apropriado é influenciada por fatores-chave, o tipo e quantidade dos recursos de biomassa, as formas disponíveis de transporte da energia e a aplicação final, as normas ambientais e as condições económicas (Caputo *et al.*, 2005).

Para além da quantidade de energia potencialmente disponível na biomassa, existem outras propriedades que determinam qual o processo de conversão de energia mais adequado para

um determinado tipo de biomassa. Essas propriedades são o teor de humidade, a razão celulose/lenhina e o teor de cinzas (Caputo *et al.*, 2005).

A biomassa com elevado teor de humidade (> 50%), como as plantas herbáceas e a cana-de-açúcar, propicia um processo de conversão “húmido”, tal como a fermentação e digestão anaeróbica. A biomassa com teor de humidade inferior a 50% (por exemplo aparas de madeira) é uma melhor candidata a processos termoquímicos tais como a combustão e gaseificação. A razão celulose/lenhina afeta apenas os processos de conversão bioquímicos. A biomassa com teor de celulose mais elevado, como por exemplo a madeira dura que tem 25-50% de celulose e 20-25% de lenhina, é mais compatível com processos de fermentação. Quanto ao teor de cinzas, tanto para processos termoquímicos como bioquímicos, são preferidas as percentagens baixas atendendo à energia disponível que é possível obter pelas tecnologias de conversão adotadas, e à quantidade do resíduo sólido final, que é proporcionalmente reduzida (Mckendry, 2002a, citado por Caputo *et al.*, 2005).

É frequente que o fator que mais influencia a escolha da solução tecnológica seja a forma em que a energia é necessária, seguido pelo tipo e quantidade de biomassa disponível (Caputo *et al.*, 2005).

Apesar do potencial amplo da utilização de bioenergia existem problemas associados com a utilização de biomassa: a sua disponibilidade limitada pela sazonalidade e a sua distribuição geográfica dispersa que torna as operações de recolha, transporte e armazenagem complexas e dispendiosas. Estes aspetos logísticos afetam muito o desempenho económico e energético dos sistemas de conversão de bioenergia, sendo uma limitação na sua adequação (Caputo *et al.*, 2005).

Além disso, o grande número de combinações possíveis de várias fontes de biomassa, tais como madeira e resíduos de madeira, culturas agrícolas e os seus subprodutos, culturas dedicadas a fins energéticos, RSU, resíduos de processos agroindustriais e alimentares, as formas possíveis de conversão e as diversas aplicações finais tornam difícil a escolha da solução ótima (Mckendry, 2002b).

Os processos termoquímicos utilizados são a combustão, a gaseificação, a pirólise, a torrefação e a liquefação (Basu, 2013, pp.7; Caputo *et al.*, 2005; Iakovou *et al.*, 2010). O processo de combustão permite converter a energia química, armazenada na biomassa, em calor, energia mecânica ou eletricidade (Caputo *et al.*, 2005; Iakovo *et al.*, 2010; Mckendry, 2002b). As eficiências líquidas de conversão de energia variam entre 20% a 40%, mas podem ser atingidos valores mais altos quando a biomassa é utilizada em co-combustão em centrais de carvão. Os equipamentos mais utilizados são caldeiras e unidades de leito fluidizado,

estando estes últimos a tornar-se a tecnologia mais utilizada devido nomeadamente às baixas emissões de  $\text{NO}_x$  (Caputo *et al.*, 2005). A combustão da biomassa produz gases quentes a temperaturas da ordem de  $800^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ . Qualquer tipo de biomassa pode ser queimada, mas na prática a combustão é viável apenas para biomassa com um teor de humidade inerente inferior a 50% (Velis *et al.*, 2009).

A gaseificação converte a biomassa numa mistura gasosa combustível de monóxido de carbono (CO), hidrogénio ( $\text{H}_2$ ), e metano ( $\text{CH}_4$ ) pela oxidação parcial a altas temperaturas ( $800^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ ) (Caputo *et al.*, 2005; Iakovou *et al.*, 2010; Mckendry, 2002b). A mistura gasosa apresenta um baixo poder calorífico, e pode ser queimada para produzir calor ou vapor. Pode também ser utilizada como combustível em ciclos combinados de turbinas a gás para se obter eletricidade ou em motores a gás, bem como matéria-prima na produção de produtos químicos (Caputo *et al.*, 2005; Iakovou *et al.*, 2010). As eficiências de conversão podem alcançar 50% se forem utilizados sistemas integrados de gaseificação de biomassa e ciclo combinado gás-vapor (Caputo *et al.*, 2005).

A pirólise é a conversão de biomassa numa fração líquida (bio-óleo), uma fração sólida (carvão vegetal) e uma fração gasosa, através do aquecimento da biomassa na ausência de qualquer agente oxidante (Caputo *et al.*, 2005; Iakovou *et al.*, 2010). Dependendo do objetivo, as condições de operação – temperatura, taxa de aquecimento, tempo - podem ser ajustadas, sendo possível distinguir três diferentes processos: torrefação, carbonização (ou pirólise lenta) e pirólise propriamente dita (Basu, 2013, pp.11). A torrefação associa-se à gama de temperaturas de  $200$  a  $300^\circ\text{C}$  (Basu, 2013, pp.10,11; Lee and Lee, 2014) e aquecimento lento. Neste caso, dentro dos produtos formados, a fase sólida é a mais importante, conseguindo-se que o sólido assim obtido apresente uma elevada densidade energética (MJ/kg) e características hidrofóbicas. Durante o processo de torrefação, as razões O/C e H/C diminuem. O processo de carbonização também é caracterizado por um aquecimento lento da biomassa, mas decorre na gama de temperaturas entre  $300$  e  $500^\circ\text{C}$ . Com este processo pretende-se maximizar a percentagem de carbono fixo no sólido formado, bem como minimizar o seu conteúdo de hidrocarbonetos. Outra característica que distingue a carbonização da torrefação é que, na primeira, a maior parte da matéria volátil da biomassa é libertada. Nos processos de torrefação, libertam-se apenas os compostos voláteis com menor teor energético. Para temperaturas entre  $300$  e  $400^\circ\text{C}$  a carbonização é designada de baixa temperatura e para temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ , de alta temperatura. A pirólise associa-se normalmente a temperaturas de processo até  $650^\circ\text{C}$ . Para a pirólise convencional, podem usar-se taxas de aquecimento moderadas e tempos de residência da ordem de

minutos. Quando se quer maximizar a produção de fase líquida, recorre-se a aquecimentos rápidos ou muito rápidos (pirólise rápida e pirólise *flash*). Para esse fim, a temperatura deve estar compreendida entre 425 e 600°C e o tempo de residência é inferior a 3 s. Se houver interesse na produção de gás, então a temperatura máxima pode ir até 1000°C. No caso particular da pirólise *flash* (temperaturas na gama de 450 a 600°C), o produto que contém gases condensáveis e não condensáveis deixa a unidade em tempos da ordem de 30 a 1500 milissegundos (ms) e depois de arrefecido, o vapor condensável passa a líquido (bio-óleo). Na pirólise *flash*, a percentagem de bio-óleo pode representar 70 a 75% dos produtos obtidos (Basu, 2013, pp.115). Esta fração pode ser usada em turbinas e motores e como matéria-prima para refinarias (Iakovou *et al.*, 2010).

A liquefação é a conversão da biomassa num hidrocarboneto líquido estável, utilizando temperaturas relativamente baixas, quando comparadas com outros processos termoquímicos (convencionalmente entre 400 e 650°C, mas atualmente a temperaturas ainda mais baixas) e altas pressões (> 1 (MPa), atualmente de 5 a 20 MPa ) (Basu, 2013, pp.11,15; Mckendry, 2002b; Xu e Etcheverry, 2008). Frequentemente, são usados catalisadores, a hidrólise ácida, a hidrólise enzimática, explosão de vapor e extração por água supercrítica ou por outros solventes para a produção de bioetanol ou poliácido láctico, são alguns métodos de liquefação estudados e referidos na literatura (Kobayashi *et al.*, 2008). Os produtos obtidos por liquefação da biomassa podem, em determinadas condições, apresentar valores mais elevados de poder calorífico do que o produto líquido da pirólise rápida.

A conversão de biomassa também pode ser feita através de processos bioquímicos, tais como a fermentação e a digestão anaeróbica (Caputo *et al.*, 2005; Iakovou *et al.*, 2010; Mckendry, 2002b).

A fermentação é habitualmente utilizada para produzir etanol a partir do açúcar contido na biomassa (Caputo *et al.*, 2005; Iakovou *et al.*, 2010). O processo envolve normalmente a trituração prévia da matéria-prima, a sua mistura com água e leveduras apropriadas, e a transformação do açúcar em etanol ocorre em fermentadores mantidos a uma temperatura controlada. O etanol é posteriormente removido da mistura líquida obtida, por destilação. A conversão em bioetanol de biomassa lenhocelulósica (madeira e gramíneas) é mais complexa por causa da existência de moléculas de polissacarídeos mais longas, que requerem uma hidrólise ácida ou enzimática antes que os açúcares resultantes possam ser fermentados em etanol (Iakovou *et al.*, 2010; Mckendry, 2002b).

Outro processo bioquímico comum é a digestão anaeróbica. Este processo converte a biomassa (matéria orgânica) em biogás, composto principalmente por CH<sub>4</sub>, e CO<sub>2</sub>, por ação

bacteriana na ausência de O<sub>2</sub> (Caputo *et al.*, 2005; Iakovou *et al.*, 2010; Mckendry, 2002b). É uma tecnologia que se utiliza para tratamento de biomassa com elevado teor de humidade (80%-90%), como os RSU (Igoni *et al.*, 2008; Mckendry, 2002b). A biomassa convertida por bactérias, num ambiente anaeróbio, produz um gás com um teor energético de 20% a 40% do PCI da matéria-prima (Mckendry, 2002b; Sosnowski *et al.*, 2003).

### **2.2.3. Poluentes atmosféricos resultantes da combustão de biomassa**

A combustão de biomassa emite poluentes atmosféricos, como outras formas de combustão. O tipo e a quantidade de poluentes dependem do processo específico de combustão e da extensão da queima controlada. As instalações de combustão alimentadas com resíduos florestais, em comparação com os combustíveis fósseis, emitem níveis semelhantes de óxidos de nitrogénio, mas menos dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) (Miranda e Hale, 2001). Regra geral, a biomassa apresenta teores mais reduzidos de enxofre (Basu, 2013, pp.17,73) do que outros combustíveis, o que conduz a níveis inferiores de óxidos de enxofre nas emissões gasosas. Alguns autores defendem que as emissões de CO<sub>2</sub> são irrelevantes. O carbono do resíduo florestal faz parte do ciclo natural do carbono e, eventualmente, será reintroduzido na nova biomassa florestal (Sáez *et al.*, 1998; Thornley, 2006). No entanto, outros estudos indicam que a absorção de carbono pela biomassa em crescimento é mais lenta do que a sua libertação durante a combustão. Em estimativa, 13 % do carbono libertado na queima do resíduo pode permanecer na atmosfera pós 80 anos (Zetterberg and Hansén, 1998, citado por Miranda e Hale, 2001).

Os constituintes da biomassa mais preocupantes que originam emissões de poluentes, durante a combustão são N, S, Cl, Na e K. Consoante as condições de combustão o azoto ligado ao combustível pode ser oxidado a NO e NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ou formar N<sub>2</sub>. O enxofre dá normalmente origem a óxidos de enxofre, SO<sub>2</sub> ou SO<sub>3</sub>. O cloro pode permitir a formação de dibenzodioxinas (PCDD) e dibenzofuranos (PCDF) policlorados ou pode ser emitido como ácido clorídrico (HCl). Pode também ocorrer a formação de aerossóis ou depósitos de cloretos e sulfatos, devido à reação de metais alcalinos (Na e K) e alcalino-terrosos (Ca e Mg) com o cloro e enxofre. Poluentes como o CO, CH<sub>4</sub>, compostos orgânicos voláteis não metânicos (COVNM), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), partículas menores (PM), amoníaco (NH<sub>3</sub>), ozono (O<sub>3</sub>) e algumas partículas ou aerossóis de metais pesados, são normalmente consequência da combustão incompleta. As temperaturas demasiado baixas e

a operação incorreta dos sistemas de combustão dão origem a muitos destes poluentes (Fernandes, 2015; Glarborg, 2007; Williams *et al.*, 2012). Segundo a legislação alguns destes poluentes estão sujeitos a regulamentação e possuem valores limites de emissão (VLE), dependentes do tipo de instalação, potência nominal e tipo de combustível (Portaria 677/2009, DL nº 127/2013, entre outros).

Os NO<sub>x</sub> derivados de N<sub>2</sub> do ar de combustão formam-se em maior quantidade a temperaturas superiores a 1400°C. Nos sistemas de combustão de biomassa as temperaturas variam, em geral, entre 900°C e 1200°C, o que quer dizer que estes sistemas produzem pequenas quantidades de NO<sub>x</sub> a partir de N<sub>2</sub> (Quaak *et al.*, 1999).

É possível ajustar as condições operatórias para otimização do processo de combustão de biomassa e minimização da produção de poluentes, sendo necessário um controlo muito eficiente dessas condições. A utilização de temperaturas inferiores a 850°C leva a uma combustão incompleta. Se a humidade da biomassa for superior a 50% e se o ar de combustão não for pré-aquecido, podem ocorrer problemas de estabilidade de temperaturas na combustão e más condições de queima. A eficiência da combustão também é influenciada pelo tamanho das partículas do combustível. Uma boa mistura entre o combustível e o ar de combustão é essencial. Os tempos de residência dos gases de combustão, na zona da combustão devem ser superiores a 1,5 segundos. Também é possível atuar na repartição do ar de combustão para minimizar a produção de NO<sub>x</sub>, uma vez que estes óxidos são sensíveis às condições de excesso de ar (Quaak *et al.*, 1999).

Para além das medidas anteriormente referidas, que visam um maior controlo do processo de combustão e a minimização preventiva da produção de poluentes atmosféricos, podem ser utilizadas algumas medidas de fim de linha como a instalação de sistemas de tratamento de gases de combustão para remoção de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e HCl. Para a remoção de poeiras os sistemas mais comuns são os filtros de mangas, precipitadores eletroestáticos, lavadores e separadores mecânicos (ciclones) (Quaak *et al.*, 1999).

#### **2.2.4. Situação da valorização da biomassa em Portugal**

Nos últimos anos a biomassa tem atraído uma maior atenção e desempenhado um papel importante (Fernandes e Costa, 2010). O Governo português adotou a estratégia da União Europeia (UE) para as energias renováveis, cuja Diretiva 2001/77/CE de 27 de setembro estabelecia que, até 2010, pelo menos 39% da eletricidade produzida em Portugal teria de ser gerada por fontes renováveis. Para alcançar este objetivo, a biomassa teve um papel

significativo (Fernandes e Costa, 2010). Neste contexto várias centrais de biomassa foram instaladas em Portugal, nos anos seguintes (Fernandes e Costa, 2010).

A Diretiva 2009/28/CE, de 23 de abril de 2009, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que alterou e subsequentemente revogou as Diretivas 2001/77/CE e 2003/30/CE, impôs um Plano Nacional das Energias Renováveis que define que até 2020, no consumo de energia final em Portugal, 31% tem de ser proveniente de fontes de energia renováveis e a utilização de 10% de energias renováveis nos transportes (Direcção Nacional das Fileiras Florestais, 2010).

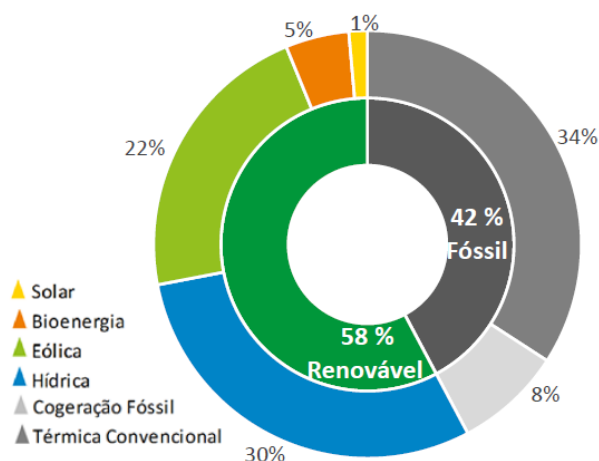
O setor da biomassa para fins energéticos tem tido um forte desenvolvimento e um aumento da produção de energia elétrica à escala nacional. Há uma vasta utilização de biomassa florestal energética e de biomassa florestal residual (sobras de exploração) para produção de energia. Uma parte significativa da biomassa florestal já é utilizada para aproveitamento energético, como nas indústrias de produção de pasta e papel, painéis, aglomerados, briquetes e pellets (Direcção Nacional das Fileiras Florestais, 2010).

Os resíduos da exploração de madeira de eucalipto representam, em média, 53% da produção total de resíduos de madeira em Portugal (Viana *et al.*, 2010).

Segundo Fernandes e Costa (2010) na região do Marvão existe um grande potencial para a produção de resíduos de biomassa, para utilização energética. Estima-se que o potencial anual total destes resíduos é de 10600 t para serem exploradas e utilizadas para produção de energia, constituindo um importante recurso energético, aproximadamente, 106000 GJ por ano.

Em 2010, o consumo de biomassa estava próximo da oferta útil de biomassa residual, 2 a 2,5 Mt/ano, havendo uma competição pelo recurso entre o setor da energia e as atividades exportadoras, que já contribuem para a produção de energia no seu processo de transformação industrial (Direcção Nacional da Fileiras Florestais, 2010).

Em 2016, as fontes de energia renovável representaram 58% da produção nacional de eletricidade, tendo a biomassa (bioenergia) sido responsável por 5% dessa produção (Figura 2) e as centrais de biomassa geraram 2684 GWh (APREN, 2016).



**Figura 2 - Repartição das fontes de produção de eletricidade em Portugal Continental em 2016 (APREN, 2016).**

A produção de energia a partir de biomassa é realizada em centrais de biomassa e segundo o Decreto-lei nº 5/2011, de 10 de janeiro, alterado pela segunda vez pelo Decreto-Lei 166/2015 de 21 de agosto, são centrais dedicadas a biomassa florestal, as centrais que foram construídas através dos concursos públicos lançados em 2006 pela Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG) e ainda aquelas que não estando em exploração à data, já tinham autorização para utilização de biomassa florestal residual como combustível.

Em Portugal existem centrais de cogeração e termoelétricas que utilizam biomassa como combustível. A sua localização distribui-se pelos distritos de Viana do Castelo, Aveiro, Viseu, Coimbra, Castelo Branco, Santarém e Setúbal. Na Tabela 1 estão identificadas as centrais dedicadas a biomassa em Portugal, em funcionamento em 2017.

**Tabela 1 - Centrais dedicadas a biomassa em Portugal em funcionamento (adaptado de (“e2p - energias endógenas de Portugal,” acessido a 11 de abril 2017).**

Distrito	Central	Potência instalada (MW)	Ano de entrada em funcionamento
Viana do Castelo	Cogeração EUROPA&C Energia Viana	38,8	2002
	Cogeração Amorim	1,1	2004
Aveiro	Cogeração de Cacia	35,1	2005
	Termoelétrica de Cacia	12,5	2009
	Termoelétrica Terras de Santa Maria	10	2008

**Tabela 1 – Centrais dedicadas a biomassa em Portugal, em funcionamento (adaptado de (“e2p-energias endógenas de Portugal”, acessido a 11 de abril 2017) (cont.)**

<b>Distrito</b>	<b>Central</b>	<b>Potência instalada (MW)</b>	<b>Ano de entrada em funcionamento</b>
<b>Viseu</b>	Cogeração SIAF	4	1996
	COSTA IBÉRICA	0,3	2011
	Termoelétrica de Belmonte	2	2010
	Termoelétrica de Mortágua	9	1999
<b>Coimbra</b>	Cogeração Celbi	70	1987
	Cogeração da Figueira da Foz (Lavos)	95	2004
	Termoelétrica da Figueira da Foz	34,3	2009
<b>Castelo Branco</b>	Cogeração Celtejo	30	1992
	Termoelétrica Centroliva	6	1998
	Termoelétrica da PALSER	3	2010
	Termoelétrica de Rodão	13	2007
<b>Santarém</b>	Cogeração Caima	9	2001
	Termoelétrica de Constância	13,7	2009
<b>Setúbal</b>	Cogeração de Setúbal	53,9	2004
	Termoelétrica de Setúbal	12,5	2009
<b>Total</b>		<b>453,2 MW</b>	

Como planos para o futuro, em julho do ano passado (2016) o secretário de Estado da Energia anunciou a autorização de mais três centrais de biomassa em Viseu, Fundão e Braga, na sequência de um concurso de há 10 anos (Jornal Negócios, acessido a 11 de abril de 2017).

## **2.3. Caracterização do setor vitivinícola**

### **2.3.1. O setor vitivinícola na Europa e no resto do mundo**

A produção de vinho é uma das atividades agrícolas mais importantes em todo o mundo (Devesa-Rey *et al.*, 2011). Aproximadamente 26% da produção de uvas são consumidos em

fresco, 66% são utilizados na produção de vinhos, espumantes e aguardentes e 8% são consumidos como passas (Freitas, 2014).

Em 2008, os países produtores de vinho mais competitivos eram os Estados Unidos, a Austrália, o Chile, a Itália, a Espanha, a Argentina e a África do Sul. A França e a Alemanha também produzem quantidades relevantes (Devesa-Rey *et al.*, 2011). Nos países da Europa do Sul a produção de uva e vinho é muito importante, principalmente em Espanha, Itália e França que são os países com maior área de vinha na UE e são responsáveis por, aproximadamente, 80% da produção total de vinho na UE (OIV, 2013b). A Alemanha, Portugal, a Roménia e a Grécia também são dos principais países produtores de uvas na Europa (OIV, 2013b). As uvas são uma das culturas frutícolas mais importantes do mundo, com uma produção anual de mais de 60 milhões de toneladas (Devesa-Rey *et al.*, 2011).

No ano de 2010 foram exportados 10 milhões de toneladas de vinho, a nível mundial, sendo assim o 20º produto agroalimentar mais exportado, em quantidade, e o 7º em valor económico (Freitas, 2014).

Segundo a Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV), a área mundial total de vinha em 2012 era de 7487 kha, incluindo as áreas que ainda não se encontravam em produção ou com uva colhida (OIV, 2013a). Na Figura 3 pode-se observar a evolução da área mundial total de vinha até 2013, apresentando valores provisórios para 2014 e a previsão à data da compilação dos dados para o ano 2015.

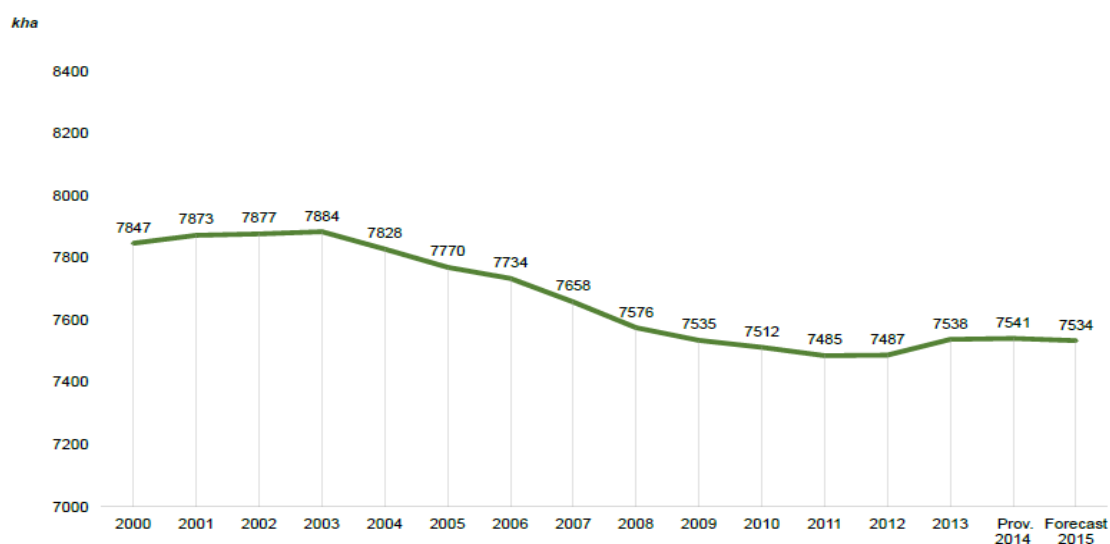


Figura 3 - Evolução da área mundial de vinha (OIV, 2016a).

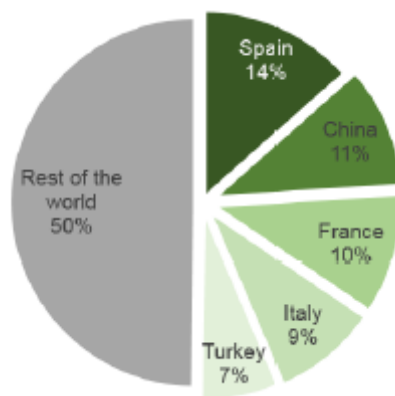
Na Tabela 2 pode observar-se o panorama mundial da área de vinha, em vários países, correspondente à área total plantada com vinha, ainda que não esteja em produção ou não tenha sido colhida, independentemente do destino final das uvas, no período 2011- 2015.

**Tabela 2 - Área total de vinha (kha) de alguns países e total mundial (adaptado (OIV, 2016b)).**

País	Área de vinha (kha)				
	2011	2012	2013	2014	2015
<b>Ano</b>					
<b>Espanha</b>	1032	1017	1021	1022	1021
<b>China</b>	633	709	760	799	830
<b>França</b>	796	792	793	791	786
<b>Itália</b>	720	713	705	690	682
<b>Turquia</b>	508	497	504	502	497
<b>EUA</b>	413	412	422	419	419
<b>Argentina</b>	219	222	224	226	225
<b>Irão</b>	239	240	227	221	223
<b>Portugal</b>	206	206	208	211	217
<b>Chile</b>	191	192	192	192	211
<b>Roménia</b>	170	162	157	154	192
<b>Austrália</b>	133	135	133	132	149
<b>Moldávia</b>	110	110	110	110	140
<b>África do Sul</b>	102	102	102	102	130
<b>Índia</b>	119	120	119	120	120
<b>Brasil</b>	90	91	90	89	85
<b>Nova Zelândia</b>	37	38	38	38	39
<b>Total Mundial</b>	<b>7489</b>	<b>7494</b>	<b>7536</b>	<b>7539</b>	<b>7511</b>

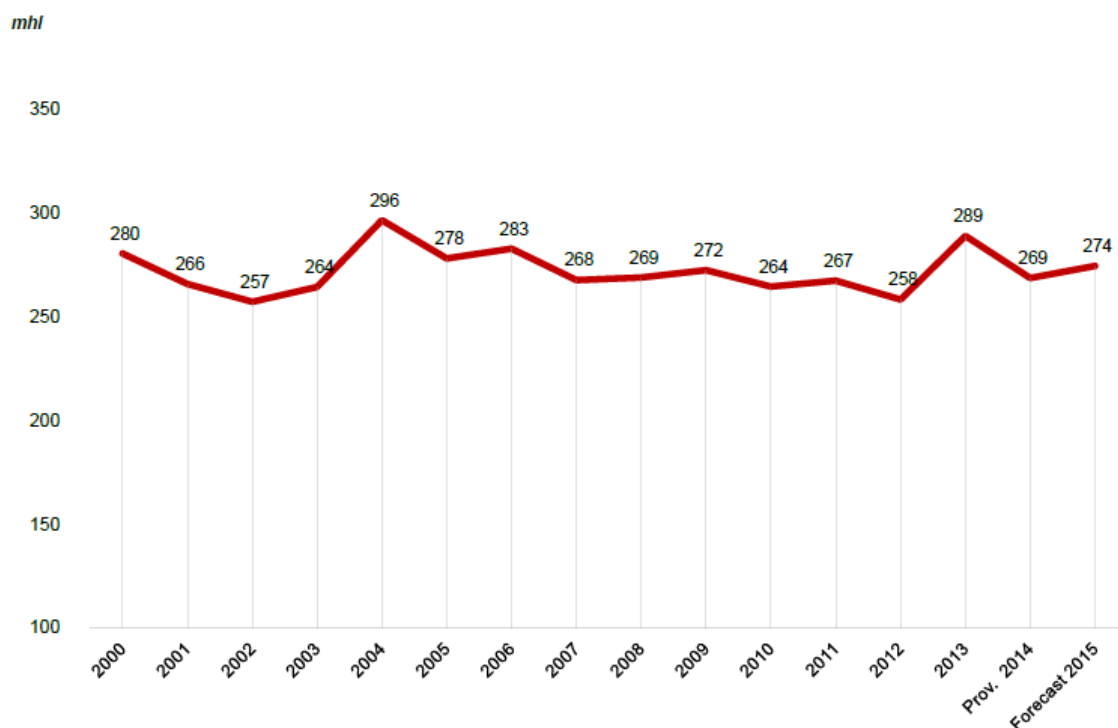
Fora da Europa, tem-se observado um ligeiro crescimento da área de vinha que aumentou cerca de 100 kha para os países representados na Tabela 2. Para os países europeus, representados na mesma tabela, a área diminuiu. A Turquia recuperou em 2013, mas em seguida retomou o seu decréscimo no que se refere à superfície vitícola. No Brasil, onde está a ocorrer uma importante reestruturação de vinhas, a superfície vitícola diminuiu 4 kha no mesmo período. No Chile, observou-se um aumento de 19 kha. Noutros locais do continente americano não se registou uma variação significativa. A África do Sul apresentou um aumento de 28 kha entre 2014 e 2015, atingindo os 130 kha em 2015 (OIV, 2016a).

Em 2015, a área global de vinha era de 7,5 mha (milhões de hectares), cerca de metade da qual é registada em cinco países: Espanha, China, França, Itália e a Turquia, como se pode verificar na Figura 4 (OIV, 2016b).



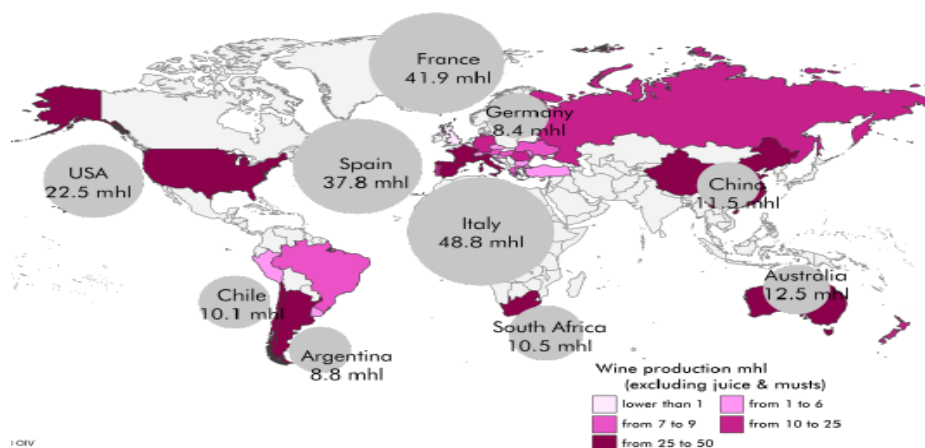
**Figura 4 - Distribuição geográfica (%) da área global de vinha (OIV, 2016b).**

A produção mundial de vinho, excluindo sumo e mosto, prevista para 2015 era de 274,4 mhl (milhões de hectolitros), mais 5,8 mhl que os valores provisórios de 2014 (OIV, 2016a). Em 2016, estimou-se que a produção mundial tenha sido de 259 mhl, uma das mais baixas dos últimos 20 anos, diminuindo cerca de 15 mhl em comparação com 2015 (OIV, 2016b). Na Figura 5 pode observar-se a evolução da produção mundial de vinho entre 2000 e 2015.



**Figura 5 - Evolução da produção mundial de vinho (OIV, 2016a).**

Na Figura 6 está representada a distribuição geográfica da produção mundial de vinho em 2016, onde os países europeus que mais se destacam são Itália, França e Espanha. Os Estados Unidos também se destacam no continente americano, com 22,5 mhl de vinho produzido (OIV, 2016b).



**Figura 6 - Produção de vinho em 2016, incluindo vinhos espumantes e especiais (OIV, 2016b).**

### **2.3.2. O setor vitivinícola em Portugal**

Com a entrada de Portugal na UE foram criados mecanismos e instrumentos legais que permitiram a cultura de vinhas em áreas mais propícias e com melhor aptidão (Freitas, 2014). Segundo a OIV a área total de vinha em Portugal era cerca de 217 kha em 2015. A nova organização comum do mercado vitivinícola tem como objetivo aumentar a competitividade dos produtores de vinho e estabelecer um regime que funcione com regras claras, eficazes e simples de maneira a equilibrar a procura e oferta, de forma a preservar as tradições da produção na UE, reforçando o tecido social de zonas rurais e o respeito pelo meio ambiente (Freitas, 2014).

Em Portugal, o setor vitivinícola é dinâmico, apostando na reestruturação e requalificação da vinha com o objetivo de melhorar a qualidade e aumentar a competitividade no comércio de vinho nos mercados internacionais. Este setor cria milhares de postos de trabalho, sendo atualmente muito importante em termos económicos e sociais. É um dos grandes impulsionadores das exportações e promotor nacional, e um dos poucos setores com balança comercial positiva (Freitas, 2014).

A grande variação das colheitas, como consequência das alterações climáticas, influencia a produção de vinho em Portugal. O volume de produção varia consoante a região, casta e forma de cultivo (Silva, 2001).

Estima-se que a área de vinha destinada à produção de vinho seja de 205 kha, embora a sua distribuição não seja uniforme ao longo do território. As regiões vitivinícolas de Portugal estão representadas na Figura 7 (Freitas, 2014).

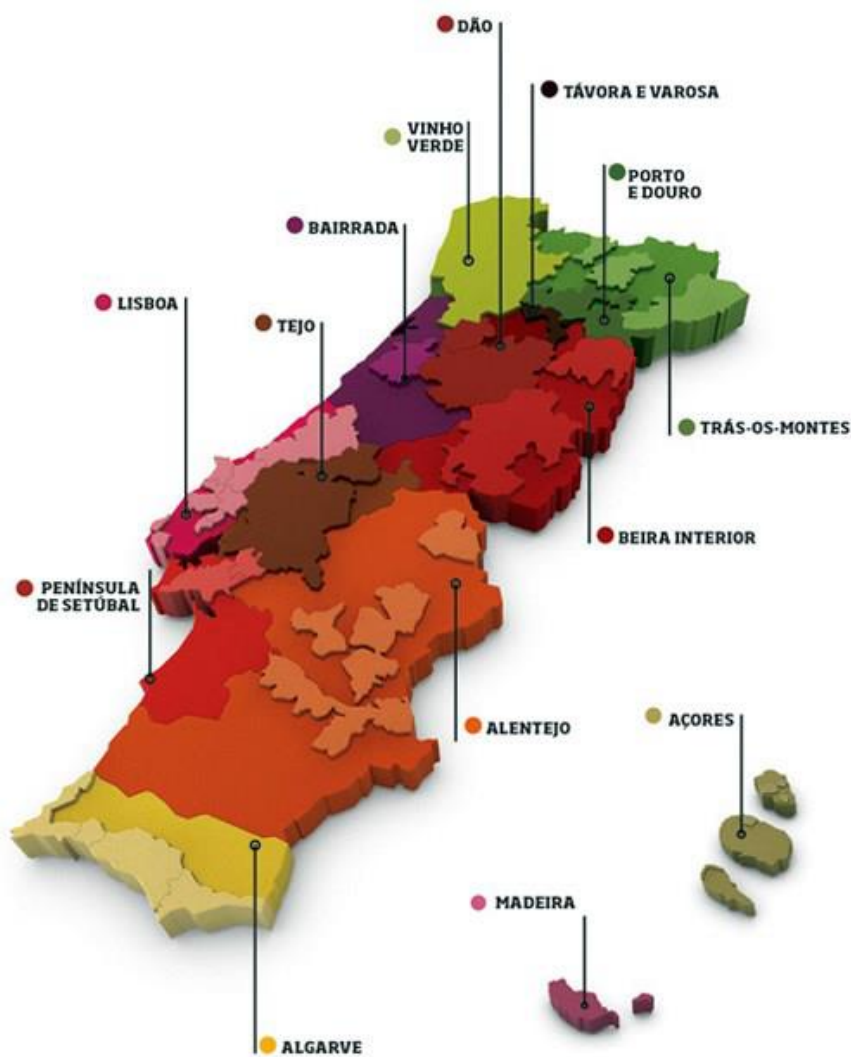


Figura 7 - Regiões vitivinícolas de Portugal (VINI PORTUGAL, 2017).

A região de Trás-os-Montes é a região com maior área vitivinícola, seguindo-se as regiões das Beiras, Minho, Estremadura e Alentejo (Freitas, 2014).

## 2.4. Resíduos do setor vitivinícola

### 2.4.1. Tipos de resíduos

A maioria, 80 a 85%, dos resíduos produzidos numa adega são resíduos orgânicos (Ventosa *et al.*, 2011), com altos teores de compostos biodegradáveis e sólidos em suspensão (Devesa-Rey *et al.*, 2011). Os resíduos e subprodutos produzidos são o engaço, bagaço, bagos rejeitados, varas e folhas, borras, terras filtrantes, efluentes vinícolas, aparas de madeira, papel/cartão, vidro, plástico, rolhas de cortiça, madeiras, placas de filtro, embalagens de produtos enológicos, de agentes de higienização, de lubrificantes e lamas das estações de tratamento de águas residuais (ETAR) (Marçal, 2014; Ventosa *et al.*, 2011). O bagaço é produzido na prensagem das uvas, enquanto as borras são obtidas depois de diferentes etapas de decantação. A partir das borras da vinificação produzem-se águas residuais que contêm restos de polpa de uva, películas, sementes e leveduras mortas usadas na fermentação alcoólica (Devesa-Rey *et al.*, 2011).

Neste setor, existem ainda outros resíduos, associados aos escritórios e à manutenção e resíduos sólidos provenientes do engarrafamento e embalamento do vinho (Ventosa *et al.*, 2011).

Muitos dos resíduos podem ser considerados subprodutos por ser possível servirem de matérias-primas para novas linhas de produção (Bustamante *et al.*, 2008).

Na LER (Lista Europeia de Resíduos) os resíduos provenientes do setor de produção de vinho encontram-se no seu capítulo 2 e são os que estão representados na Tabela 3.

**Tabela 3 - Resíduos da produção de vinho (adaptado da LER).**

02 07 Resíduos da produção de bebidas alcoólicas e não alcoólicas (excluindo café, chá e cacau):	
02 07 01	Resíduos da lavagem, limpeza e redução mecânica das matérias-primas
02 07 02	Resíduos da destilação de álcool
02 07 03	Resíduos de tratamentos químicos
02 07 04	Materiais impróprios para consumo ou processamento
02 07 05	Lamas do tratamento local de efluentes
02 07 99	Outros resíduos não anteriormente especificados

Nas diferentes fases de vida da vinha são gerados vários resíduos. Na plantação da vinha os resíduos produzidos são ecotubos, redes protetoras, embalagens de fertilizantes, de corretivos e de produtos fitofarmacêuticos, óleo e fio. Durante a fase de produção de uva, os resíduos são provenientes das podas, dos tratamentos fitossanitários (embalagens) e do

desgaste de material. Também é produzido óleo lubrificante e efluente fitossanitário. No arranque da vinha em fim de vida útil são produzidos resíduos como cepas, postes de madeira tratada, postes de metal, arames de aço galvanizado e tubos de rega (Freitas, 2014). A estes resíduos juntam-se os resíduos e subprodutos, referidos anteriormente, gerados durante o processo de produção e engarrafamento/embalamento do vinho.

Na atividade vitivinícola podem ser encontrados alguns resíduos perigosos, como os óleos lubrificantes usados nas máquinas agrícolas, as embalagens de produtos fitofarmacêuticos e postes de madeira tratada. A redução da perigosidade e quantidade destes resíduos é uma prioridade na gestão, mas é difícil de concretizar, devido à grande diversidade de resíduos que torna a aplicação de procedimentos complexa (Freitas, 2014).

### 2.4.2. Quantidades de resíduos produzidos

A Tabela 4 mostra valores típicos de subprodutos produzidos por hectolitro (hL) de vinho, enquanto que a Tabela 5 mostra as quantidades geradas a nível global, atendendo à produção mundial de vinho anual (Marçal, 2014).

**Tabela 4 - Índice de subproduto gerado por hectolitro de vinho (Marçal, 2014).**

Resíduo (kg/ hL)	Vinho Branco	Vinho Tinto	Média
Engaço	4	3	3,5
Bagaço	17	13,5	14,5
Grainhas	4	4	4
Borras	6	4,4	4,6

**Tabela 5 - Produção anual de subprodutos vinícolas a nível mundial (Marçal, 2014).**

Resíduo (1000 t)	Vinho Branco	Vinho Tinto	Média
Engaço	1060	795	927,5
Bagaço	4505	3577	3842,5
Grainhas	1060	1060	1060
Borras	1590	1166	1219
<b>Total</b>	<b>8215</b>	<b>6598</b>	<b>7049</b>

Segundo Marçal (2014) a produção de vinho em Portugal, em 2013, foi cerca de 6,7 milhões de hL, estimando-se que, em Portugal, se produzem, em média, cerca de 178 mil toneladas de subprodutos oriundos das adegas (Tabela 6) (Marçal, 2014).

**Tabela 6 - Produção anual (2013) de subprodutos vinícolas em Portugal (Marçal, 2014).**

Resíduo (1000 t)	Vinho Branco	Vinho Tinto	Média
Engaço	26,8	20,1	23,5
Bagaço	113,9	90,5	97,2
Grainhas	26,8	26,8	26,8
Borras	40,2	29,5	30,8
<b>Total</b>	<b>207,7</b>	<b>166,8</b>	<b>178,2</b>

Os efluentes vinícolas (EV) podem ser estimados através do consumo de água da adega, podendo-se considerar que 80% do consumo de água é usada nas lavagens e 20% na fase de engarrafamento. Muitos autores consideram que o volume de efluente é equivalente ao volume de água consumida, tendo em conta um pequeno erro associado aos efluentes domésticos, sumos de uva, entre outros que são desprezáveis pois têm tendência a anular-se, diminuindo o erro. Se se estimarem os EV através do volume de efluente gerado por litro de vinho produzido (Tabela 7) e com o consumo de água da adega, os resultados são mais precisos (Marçal, 2014).

**Tabela 7 - Índice de EV gerados por litro de vinho produzido (Marçal, 2014).**

Processo	EV gerado (L Água/ L Vinho)
<b>Total de lavagens</b>	<b>8,06</b>
Lavagens receção da uva	1,32
Lavagens na produção do mosto	2,33
Lavagens no processo de fermentação	1,82
Lavagens na fase de maturação, filtração e estabilização	2,59
Engarrafamento e transporte	1,57
Perda de produto na fase de produção	0,24
Perda de produto na fase de lavagem	0,08

As quantidades produzidas de papel/cartão, plástico, embalagens, aparas de madeira, terras filtrantes, ecotubos, fios, vidro, entre outros, são difíceis de estimar pois dependem da produção de cada indústria.

Relativamente aos resíduos da poda, se se considerar que cada hectare de vinha produz 1,75 t de resíduos de poda (Ibero Massa Florestal, 2014), e uma área de vinha em Portugal de aproximadamente 217 kha, Portugal produz cerca de 380000 t de resíduos de poda/ano (Ibero Massa Florestal, 2014). Na Tabela 8 encontram-se as quantidades de resíduos provenientes da poda da vinha em Portugal, nas diversas regiões vitivinícolas.

**Tabela 8 – Quantidade anual estimada de resíduos de poda da vinha em Portugal (adaptado (Ibero Massa Florestal, 2014)).**

<b>Vinha</b>	<b>Biomassa em natureza</b>
<b>Região</b>	<b>Toneladas de resíduos de poda/ano</b>
Minho	52500
Trás-os-Montes	17500
Douro/Porto	80500
Terras de Cister	3675
Beira Atlântico	17500
Terras do Dão	35000
Terras da Beira	28000
Lisboa	52500
Tejo	33250
Península de Setúbal	17500
Alentejo	41125
Algarve	3500
<b>Total</b>	<b>382550</b>

A área do Mediterrâneo, em particular a Itália, produz grandes quantidades de resíduos de poda da vinha (Duca *et al.*, 2016). A quantidade anual de resíduos provenientes da poda de vinhas, olivais e pomares, em Itália, foi estimada em 2,85 milhões de toneladas. Essa é a razão para esses resíduos terem um papel importante em qualquer análise da disponibilidade de biomassa nessas regiões (Silvestri *et al.*, 2011). Em Espanha, a videira é a cultura, de frutos doces, mais cultivada ocupando 64,08% da área total. Segundo dados de 2007, Espanha tinha 1,169 mha de vinha que produziam cerca de 5,42 milhões de toneladas de resíduos (San José *et al.*, 2013).

### **2.4.3. Destino final dos resíduos**

O destino dos resíduos produzidos no setor vitivinícola é muito variado. Resíduos como papel/cartão, plástico, vidro e óleos lubrificantes são encaminhados para reciclagem, assim como as embalagens de fitofarmacêuticos, lubrificantes e de produtos enológicos e de higienização e fertilizantes que são recolhidos por empresas especializadas. Os EV são encaminhados para a ETAR para tratamento. As lamas de ETAR têm uma possível valorização agronómica, como fertilizantes. As terras filtrantes podem ter potencial de valorização, consoante as suas características químicas (Freitas, 2014; Marçal, 2014). Resíduos como aparas de madeira, fios, entre outros são frequentemente deixados em campo (Freitas, 2014).

Os resíduos ou subprodutos como o engaço, bagaço e borras têm potencial de valorização (Marçal, 2014). O engaço é, normalmente, convertido em fertilizante, tendo em atenção a concentração de polifenóis presente para não ocorrerem efeitos adversos no ambiente (Bustamante *et al.*, 2008).

O bagaço e as borras podem ter efeitos fitotóxicos quando aplicados às culturas ou zonas húmidas (Devesa-Rey *et al.*, 2011). Estes resíduos, normalmente, são utilizados em destilarias para produção de álcool e tartaratos. O bagaço tem sido utilizado para a produção de levedura, extração e recuperação de compostos fenólicos, produção de óleo da grainha da uva e produção de energia (Bustamante *et al.*, 2008).

Os resíduos da poda geralmente são queimados a céu aberto, podendo libertar compostos cancerígenos tais como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e gases com efeito de estufa. Para diminuir esse impacte, alguns autores estudaram a utilização destes resíduos para produção de açúcares tendo em vista a sua conversão em etanol, xilitol, ácido láctico e biosurfactantes, entre outras substâncias, através de fermentação (Devesa-Rey *et al.*, 2011). Um outro tipo de valorização dos resíduos da poda, das cascas ou borras secas e das lamas é a valorização energética. Muitos estudos salientaram o potencial dos resíduos agrícolas e agroindustriais (palha de cereais, talos de milho, colza e girassol, resíduos de poda de vinhas e oliveiras) para a produção de energia, na UE, dando destaque à sua grande importância para este fim (Duca *et al.*, 2016). Das lamas pode-se produzir biometanol através do processo de biometanização por gaseificação, das cascas ou borras secas é obtido o bioetanol, e em ambos os casos, o processo requer um passo de fermentação anaeróbica (Ventosa *et al.*, 2011).

No âmbito desta dissertação vai ser explorada a valorização energética dos resíduos da poda da vinha.

#### **2.4.4. Resíduos da vinha e o seu potencial de valorização**

Os resíduos provenientes da poda da vinha são constituídos por folhas, ramos, rebentos e caules.

A gestão dos resíduos da poda tem-se revelado, de maneira geral, um problema em vez de uma oportunidade de rendimento adicional (Silvestri *et al.*, 2011). A eliminação destes resíduos consiste, geralmente, na trituração e enterro ou queima dos mesmos. Contudo, ambas têm implicações negativas: o enterro de resíduos é positivo no caso de vinhas saudáveis, mas não quando uma vinha está danificada por patogénicos de doenças do tronco

(Duca *et al.*, 2016). A queima tem impactos ambientais, e a queima a céu aberto é proibida, por causa das emissões para a atmosfera e risco de incêndio. Normalmente, a queima de videiras velhas é feita em fogões domésticos e as raízes devem ser encaminhadas para aterro (Duca *et al.*, 2016).

No caso deste tipo de resíduos, o uso energético é particularmente recomendado pois os resíduos não são uma fonte de rendimento para os agricultores, mas na maioria das situações, um custo (Duca *et al.*, 2016). Outro aspeto, é que o rápido desenvolvimento da bioenergia tem vindo a fazer aumentar a procura de biomassa, derivada, maioritariamente, da silvicultura e indústria de transformação de madeira, sendo a agricultura um dos setores alternativos mais promissores. A utilização destes resíduos como combustível substituto de combustíveis fósseis, representa uma oportunidade de rendimento para os seus produtores e a própria valorização dos resíduos. Para que isso se verifique, o preço cobrado ao utilizador final tem que ser aceitável, daí a importância e o interesse de desenvolver tecnologias de baixo custo para recolha, processamento e entrega dos resíduos da poda (Silvestri *et al.*, 2011).

Na bibliografia, já existem relatos de que os resíduos da poda da vinha podem ser utilizados como pellets ou aparas para combustão em caldeiras de pequena, média e grande dimensão. Atualmente, resíduos da poda de vinha, além de outros tipos de biomassa, são usados em caldeiras (> 1 MW). Alguns autores sugerem a utilização deste tipo de resíduos em caldeiras de grande dimensão em vez de pequenas caldeiras domésticas (Duca *et al.*, 2016).

Em Espanha, a empresa Agralco S. Coop. Ltda demonstrou a viabilidade técnica e económica do uso energético de resíduos vitivinícolas para obter bioetanol e cogeração de energia. O projeto ICONE power, por outro lado, propõe um processo que visa a utilização de resíduos agrícolas e florestais, para a produção de fertilizantes e de energia (Ventosa *et al.*, 2011).

#### **2.4.5. Caracterização físico-química de resíduos da vinha**

A quantidade produzida de resíduos da poda de vinha depende da casta, da idade da videira, do modo de condução e de produção em que se encontra a vinha (Velázquez-Martí *et al.*, 2011).

Estes resíduos são caracterizados por terem três frações principais na sua composição, a celulose, a hemicelulose e a lenhina, são ainda ricos em polifenóis e proteínas variando o teor destes constituintes em função da cultura (Rajha *et al.*, 2014).

A razão carbono azoto, C/N, dos resíduos da poda é uma característica fundamental no apoio da decisão de gestão, pois é o parâmetro mais utilizado na previsão da mineralização líquida do azoto, resultante da conversão de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_2^-$  em tecido microbiano, biomassa e solo (balanço da mineralização e imobilização biológica). Determina, igualmente, a quantidade de azoto disponível para as plantas e o que é passível de se perder por volatilização ou lixiviação (Freitas, 2014).

Para a caracterização da biomassa, tendo em vista a sua valorização energética, tem de se analisar o seu teor de humidade, o teor de cinzas, o teor de matéria volátil, a composição elementar (pelo menos em C, H, N e S) e poder calorífico (Brito *et al.*, 2010). Será igualmente útil avaliar e quantificar a presença de outros elementos como o cloro que podem ser importantes na escolha das tecnologias mais adequadas.

Todas as determinações podem ser feitas recorrendo a normas específicas, tal como se indica no capítulo 3.

Para se determinar a composição elementar em C, N, H, S e O das amostras de biomassa recorre-se a um analisador elementar. O processo baseia-se na combustão completa de uma amostra e posterior análise dos gases resultantes da combustão, fundamentalmente  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$  (Brito *et al.*, 2010).

Para a determinação do PCS recorre-se a um calorímetro, onde ocorre a combustão da amostra em condições específicas (Duca *et al.*, 2016).

A caracterização dos compostos lenhocelulósicos presentes nos resíduos da poda pode ser feita após uma hidrólise quantitativa (Vecino *et al.*, 2014).

Os valores apresentados na Tabela 9, referem-se à composição lenhocelulósica dos resíduos da poda e à razão C/N indicados como os valores médios por Vecino *et al.* (2014) e Silva *et al.* (2012), respetivamente.

Os sarmentos têm um teor de humidade considerado médio-baixo e possuem elevado teor de celulose e lenhina, estando a sua biodegradabilidade diretamente ligada com a concentração de lenhina presente no resíduo (San José *et al.*, 2013).

De acordo com Ntalos e Grigoriou (2002) os valores da densidade dos resíduos da poda (sarmentos) estudados variam entre 0,56 e 0,64  $\text{g/cm}^3$ , no momento do corte e a humidade varia entre 40-50%. Estes mesmos autores indicam um valor médio de 2,82% para o teor de cinzas nos resíduos considerados. No que diz respeito ao poder calorífico inferior, González-García *et al.* (2014) refere um valor de 16,8 MJ/kg (base seca), para resíduos de poda de vinha com 15% de humidade e Spinelli *et al.* (2012) estudaram diferentes resíduos deste tipo, apresentando valores de poder calorífico superior entre 17,8 e 18,8 MJ/kg.

**Tabela 9 - Caracterização dos resíduos da poda de vinha (adaptado de (Silva *et al.*, 2012; Vecino *et al.*, 2014)).**

<b>Resíduo Composição</b>	<b>Folhas de Videira</b>	<b>Sarmentos</b>	<b>Fonte</b>
<b>Celulose (%)</b>	10,1	34,1	Vecino <i>et al.</i> ,2014
<b>Hemicelulose (%)</b>			
<b>Xilose</b>	5,9	12,8	
<b>Arabinose</b>	1,8	0,9	
<b>Grupos Acetil</b>	0,67	5,3	
<b>Total</b>	8,37	18,9	
<b>Lenhina (%)</b>	44,4	27,1	
<b>Extrativos (%)</b>	37,1	7,1	
<b>Razão C/N</b>	18	67	Silva <i>et al.</i> , 2012



# 3. Material e Métodos

## 3.1. Pré-tratamento das amostras

Para a realização deste trabalho foram utilizadas varas de videira de seis castas diferentes, duas castas do Dão, Touriga Nacional e Tinta Roriz, duas do Douro, Touriga Nacional e Tinta Roriz, e duas castas de vinho verde, Alvarinho e Loureiro. As amostras disponibilizadas são da poda realizada no início do ano de 2017. As dimensões aproximadas e a massa das varas de videira usadas são apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10 - Características das varas de videira disponíveis das castas estudadas neste trabalho.**

<b>Casta</b>	<b>Comprimento (cm)</b>	<b>Diâmetro (cm)</b>	<b>Massa (kg)</b>
<b>Touriga Nacional Dão</b>	≈ 95	≈ 1	≈ 2,4
<b>Tinta Roriz Dão</b>	≈ 112,5	≈ 1,5	≈ 1,9
<b>Touriga Nacional Douro</b>	≈ 100-105	≈ 1-2	≈ 1,9
<b>Tinta Roriz Douro</b>	≈ 98-102	≈ 1-2,5	≈ 1,9
<b>Alvarinho</b>	≈ 96	≈ 1	≈ 1,7
<b>Loureiro</b>	≈ 106	≈ 1	≈ 1,9

Como pré-tratamento das amostras cortaram-se as varas das videiras em dimensões mais pequenas, ≈ 4- 5 cm, e posteriormente foram pré-secas a 40°C, conforme indicado na norma EN 14780 (2011). Este procedimento é usado caso o resíduo esteja muito húmido, para facilitar os processos de redução granulométrica das amostras necessária para a realização dos ensaios de caracterização e valorização, e para minimizar a atividade biológica. As

massas disponíveis, após o corte de pré-tratamento estão compreendidas entre, aproximadamente, 1,5 e 2 kg.

Depois de pré-secas a 40°C, as amostras foram moídas (Fritsch Pulverisette15; Retsch ZM 200) sucessivamente a 2 mm, 1 mm e 250 µm, de acordo com a EN 14780 (2011) e posteriormente peneiradas (peneiro Retsch As 200) para uma maior homogeneização das frações granulométricas. Para cada casta, foram separadas três frações com as seguintes classes de diâmetro (D) :  $710 \mu\text{m} \leq D \leq 1 \text{ mm}$ ;  $250 \mu\text{m} \leq D < 710 \mu\text{m}$  e  $D < 250 \mu\text{m}$ .

### **3.2. Caracterização físico-química das amostras**

Todas as análises para caracterização físico-química das amostras foram realizadas com amostras moídas na menor dimensão,  $D < 250\mu\text{m}$ , exceto a determinação do teor de humidade a 40°C, realizada sobre a amostra após o corte de pré-tratamento.

#### **3.2.1. Determinação do teor de humidade “livre” por secagem a 40°C**

As amostras pré-tratadas foram espalhadas em tabuleiros, previamente identificados e pesados ( $m_1$ ). De seguida, cada um dos tabuleiros foi pesado com a respetiva amostra ( $m_2$ ) e colocado numa estufa (Pselecta 2000200), a uma temperatura de 40°C. Todos os tabuleiros foram pesados diariamente, até se obter massa constante ( $m_3$ ). Considerou-se como critério de massa constante, a diferença entre duas pesagens sucessivas ser inferior ou igual a 1 g (as massas de amostra nestes tabuleiros variavam entre 1,3 e 1,8 kg). A balança (Fagor BC-350x) usada tinha precisão  $\pm 1$  g. O teor de humidade superficial contida nas amostras e que foi perdida por secagem a 40°C foi calculado através da equação 1:

$$\text{Teor de humidade livre} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (1)$$

#### **3.2.2. Determinação do teor de humidade da amostra para análise**

A determinação do teor de humidade da amostra para análise (que também pode ser designada como humidade inerente da amostra) foi realizada de acordo com a norma EN 14774-3 (2009). Colocaram-se as caixas de *petri* destapadas e as suas tampas numa estufa (Pselecta 2000208) a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante uma hora. De seguida retiraram-se as caixas de *petri* tapadas para o exsiccador para arrefecerem até à temperatura ambiente e pesaram-se. O

procedimento foi repetido até se obter uma massa constante ( $m'_1$ ). Seguidamente, para cada amostra, colocou-se cerca de 1 g da amostra moída e homogeneizada em cada caixa, e pesou-se o conjunto, com a caixa e tampa ( $m'_2$ ). Colocou-se a tampa e a caixa de *petri*, com a amostra, destapadas na estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante 60 minutos. Após 60 minutos tapou-se a caixa de *petri* com a amostra, retirou-se para o exsiccador, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e pesou-se. O procedimento foi repetido até se alcançar uma massa constante ( $m'_3$ ). O critério de massa constante foi de a diferença entre duas pesagens sucessivas não exceder 1 mg. Foi usada uma balança analítica (Mettler toledo Newclassic MS) com precisão de 0,01 mg. A análise foi realizada em triplicado. O teor de humidade da amostra para análise,  $M_{ad}$ , foi obtido através da equação 2:

$$M_{ad} = \frac{(m'_2 - m'_3)}{(m'_2 - m'_1)} \times 100 \quad (2)$$

### 3.2.3. Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas nas amostras foi realizada de acordo com a norma EN 14775 (2009). Calcinaram-se previamente os cadinhos de cerâmica vazios numa mufla elétrica (Nabertherm B180) a  $550 \pm 10^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. Seguidamente retiraram-se os cadinhos da mufla e foram transferidos para um exsiccador, sem exsiccante, para arrefecerem até temperatura ambiente. Pesaram-se os cadinhos vazios ( $m''_1$ ) e adicionou-se cerca de 1 g de amostra moída e homogeneizada ( $D < 250 \mu\text{m}$ ) a cada cadinho. Pesou-se o cadinho com a amostra ( $m''_2$ ) e colocou-se o conjunto na mufla, ainda fria. Primeiro aumentou-se a temperatura da mufla, uniformemente, até aos  $250^\circ\text{C}$  durante 50 minutos e manteve-se a  $250^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. De seguida aumentou-se a temperatura, uniformemente, até aos  $550^\circ\text{C}$  durante 30 minutos e manteve-se a  $550^\circ\text{C}$  durante 120 minutos. Este procedimento foi realizado com vários cadinhos, simultaneamente, para tirar partido dos tempos de aquecimento da mufla. Após os 120 minutos a  $550^\circ\text{C}$ , retiraram-se os cadinhos da mufla e foram transferidos para o exsiccador, sem exsiccante, até atingirem a temperatura ambiente. Cada cadinho foi posteriormente pesado com a amostra calcinada ( $m''_3$ ). A análise foi realizada em triplicado. Para as pesagens, foi usada uma balança analítica com precisão de 0,01 mg.

O teor de cinzas em base seca,  $A_d$ , foi calculado através da equação 3:

$$A_d = \frac{(m_3'' - m_1'')}{(m_2'' - m_1'')} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (3)$$

### 3.2.4. Determinação do teor de matéria volátil

A determinação do teor de matéria volátil foi realizada de acordo com a norma EN 15148 (2009). Calcinaram-se os cadinhos de cerâmica e as tampas numa mufla elétrica a  $900 \pm 10^\circ\text{C}$  durante 7 minutos. De seguida transferiram-se os cadinhos e as respetivas tampas para o exsiccador, para arrefecerem até à temperatura ambiente. Pesou-se cada um dos cadinhos vazios com sua tampa ( $m_1'''$ ) e adicionou-se cerca de 1 g de amostra homogeneizada a cada cadinho. Pesou-se o cadinho com a amostra e com a tampa ( $m_2'''$ ). Colocou-se o cadinho tapado (contendo a amostra) na mufla a  $900 \pm 10^\circ\text{C}$  durante 7 minutos  $\pm 5$  segundos. Retirou-se e deixou-se arrefecer no exsiccador até atingir a temperatura ambiente. Após o arrefecimento pesou-se o conjunto ( $m_3'''$ ). A análise foi realizada em triplicado e o procedimento foi realizado com vários cadinhos, simultaneamente, para rentabilizar o tempo de utilização da mufla e os períodos de aquecimento e arrefecimento necessários.

O teor de matéria volátil em base seca,  $TMV_d$ , foi calculado através da equação 4:

$$TMV_d = \left[ \frac{100(m_2''' - m_3''')}{m_2''' - m_1'''} - M_{ad} \right] \times \left( \frac{100}{100 - M_{ad}} \right) \quad (4)$$

### 3.2.5. Determinação da concentração de Carbono, Azoto, Hidrogénio e Enxofre

A determinação destes elementos foi realizada no laboratório de análises da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (análise elementar, utilizando um analisador Thermo Finnigan-CE Instruments Flash EA 1112 CHNS series).

### 3.2.6. Determinação do Poder Calorífico Superior

Para a determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) utilizou-se um calorímetro adiabático e uma bomba calorimétrica (Parr 6772). Primeiramente foi pesada numa balança Kern ALJ220-4 (com precisão 0,1 mg) uma toma de cerca de 0,2 g da amostra homogeneizada num cadinho previamente tarado e registou-se a massa. No interior da bomba calorimétrica colocou-se o cadinho com a amostra no suporte da bomba e ajustou-se o fio de ignição, com cerca de 10 cm, de maneira a formar um arco e tocar na amostra. De

seguida, fechou-se a bomba e pressurizou-se até 30 atmosferas com O<sub>2</sub>. O recipiente exterior (onde fica a bomba) foi cheio com 2000 g de água. Depois de todo este procedimento, inseriram-se na interface do equipamento os dados necessários para a ignição e cálculo do PCS. Terminado o ensaio, registou-se o valor de PCS dado pelo equipamento em cal/g, que posteriormente foi convertido para MJ/kg, abriu-se a bomba e limpou-se o equipamento. Os ensaios foram realizados normalmente em triplicado. Este procedimento foi usado para as amostras de biomassa das seis diferentes castas de vinha e para os produtos sólidos obtidos nos vários ensaios de torrefação/pirólise, em que se testaram todas as castas, à exceção da casta Loureiro.

### **3.2.7. Determinação da concentração de Na, K, Fe e Mg**

Para a determinação da concentração destes elementos por espectrofotometria de absorção atômica com chama (FAAS) teve-se, primeiramente, de realizar uma digestão ácida das amostras.

#### **3.2.7.1. Digestão ácida das amostras**

Para a digestão ácida das amostras pesou-se 0,5 g de cada amostra para os vasos de teflon do forno micro-ondas (Marsx CEM), numa balança analítica com precisão de 0,01 mg. Adicionou-se a cada vaso 6 mL de ácido nítrico Suprapur a 65% (Merck KGaA) e 1 mL de água ultrapura. Os vasos ficaram algum tempo na hotte abertos para a libertação de gases resultantes da oxidação da matéria orgânica, de maneira a evitar a sobrepressão nos vasos durante a digestão, e só depois é que se procedeu ao fecho dos mesmos com as respetivas tampas. Os vasos foram colocados no forno micro-ondas e a digestão foi realizada de acordo com um programa (Tabela A.1 do Anexo A) adequado ao tipo de amostras. Este procedimento foi realizado em duplicado.

#### **3.2.7.2. Absorção atômica**

Para a determinação da concentração de Na, K, Fe e Mg por espectrofotometria de absorção atômica com chama (FAAS) nas soluções de digestão anteriormente realizada, utilizou-se o equipamento Analytikjena ContrAA 700. Primeiramente fizeram-se as curvas de calibração para os respetivos elementos com as solução-padrão. Depois consoante a necessidade ou não de diluição colocou-se em tubos *falcon* de 15 ml o volume de cada amostra, 0,115 mL de

HNO<sub>3</sub> e 0,038 mL de cloreto de sésio (CsCl) e perpez-se com água desionizada até aos 15 mL. De seguida colocou-se os tubos *falcon* no equipamento e leu-se a concentração em cada uma das amostras para todos os elementos. A determinação foi realizada em duplicado.

### 3.2.8. Ensaios de conversão térmica

Os ensaios de torrefação/pirólise foram realizados num forno pirolítico (tipo split) laboratorial (Shimaden SR25) (Figura 8), com controlo de temperatura e rampa de aquecimento. Este forno permite ensaios de torrefação e de pirólise, em sistema *semibatch*. A amostra sólida a ensaiar é colocada de uma só vez, no início do ensaio e a alimentação do gás de pirólise é feita em contínuo, ao longo do ensaio.

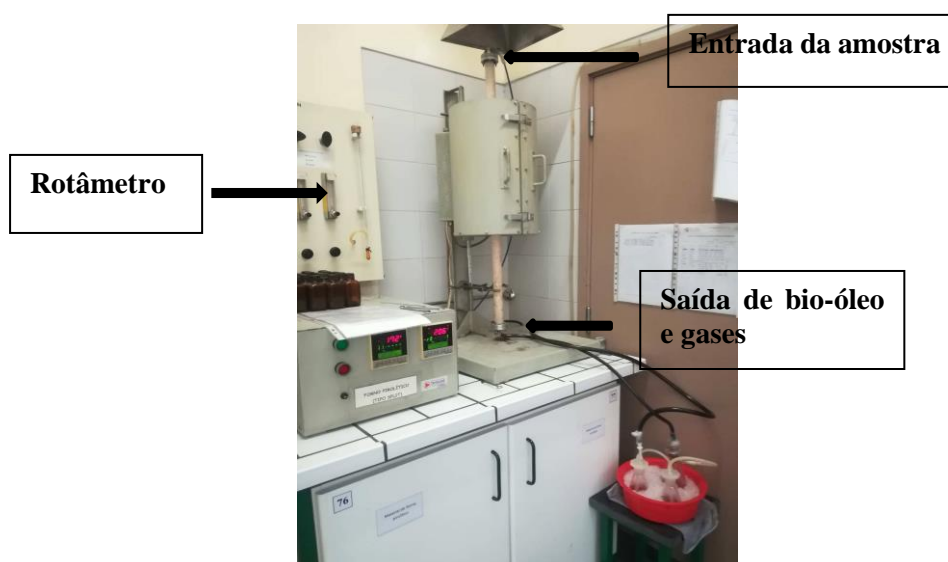


Figura 8 - Imagem da instalação usada com o forno tipo Split.

O forno dispõe de resistências elétricas na parede interna que permitem o seu aquecimento. Nos ensaios realizados, estudou-se o efeito da temperatura de pirólise (entre cerca de 250 e 400°C) e a taxa de aquecimento usada foi de 6 a 11°C/min, com um tempo de aquecimento de 30 min e duração do ensaio de 15 min, à temperatura máxima.

Para colocar a amostra a ensaiar, usa-se uma cesta metálica de malha apertada com 9,6 cm de altura e 1,6 cm de diâmetro, ficando esta cesta suportada na zona central do forno, durante o ensaio. A amostra deverá ocupar cerca de 2/3 do volume total da cesta.

A instalação está preparada para o gás de pirólise (azoto ou CO<sub>2</sub>) ser alimentado pelo topo do forno, sendo possível regular o caudal através de um rotâmetro colocado a montante do forno. Nos ensaios realizados, apenas se usou azoto. A gama de caudais que pode ser usada

vai 165 a 708 cm<sup>3</sup>/min, à pressão atmosférica e temperatura de 20°C (posição 20 a 100 do flutuador do rotâmetro), para o azoto.

A saída das fases gasosa e líquida provenientes do processo é feita através de uma única tubagem, na base do forno. O esquema para recolha da parte líquida (bio-óleo) é constituído por três matrizes, que durante cada ensaio estão imersos num banho de gelo para haver condensação Figura 9.



**Figura 9 - Esquema de matrizes para condensação de vapores e recolha do bio-óleo.**

Na planificação deste estudo experimental, apenas se pretendeu estudar a variação da temperatura, pelo que os ensaios deveriam ser todos realizados com um mesmo caudal de azoto.

Depois de alguns testes preliminares a uma temperatura intermédia de cerca de 350°C, em que se fez variar o caudal de gás (posição do flutuador do rotâmetro de 30, 50 e 100, correspondendo a uma gama de caudais de 220 a 708 cm<sup>3</sup>/min, para pressão atmosférica e temperatura de 20°C) e se analisou o comportamento da amostra de biomassa (aleatoriamente, da casta Loureiro) em termos da massa de resíduo sólido formado e respetivo PCS (MJ/kg), verificou-se que os resultados não eram significativamente diferentes, mas que para o caudal intermédio (381 cm<sup>3</sup>/min), o valor do PCS do resíduo era ligeiramente superior (29,5 MJ/kg, comparado com 29,1 MJ/kg e 28,7 MJ/kg para os caudais de 220 e de 708 cm<sup>3</sup>/min, respetivamente). Optou-se assim por usar esse caudal intermédio de azoto (correspondente à posição 50 do rotâmetro) de cerca de 381 cm<sup>3</sup>/min.

No início de cada ensaio pesa-se a cesta do forno de pirólise vazia, em seguida adiciona-se a amostra à cesta tarada, até mais ou menos 2/3 da sua altura, e regista-se a sua massa. Coloca-se a cesta no suporte do forno de pirólise e fecha-se o forno. Durante cinco minutos faz-se passar N<sub>2</sub> com um caudal de 586 cm<sup>3</sup>/min (82% do valor máximo) para se garantir uma atmosfera inerte no interior do forno. Passado esse tempo, reduz-se o caudal para 381 cm<sup>3</sup>/min e introduzem-se na interface do equipamento os valores dos parâmetros escolhidos para a realização do ensaio (temperatura máxima e tempo de aquecimento).

Terminado o ensaio, após o arrefecimento do forno retira-se a cesta com o resíduo sólido formado para pesagem e determinação do PCS. Em seguida procede-se ao armazenamento do resíduo em frasco de vidro com tampa devidamente identificado.

Os ensaios foram realizados para cinco das seis castas consideradas a quatro temperaturas diferentes (cerca de 250°C, 300°C, 350°C e 400°C) durante 15 minutos, à temperatura máxima do ensaio, em triplicado, ou em duplicado. Para cada uma das réplicas, foi determinado o PCS do resíduo sólido formado, em triplicado ou em duplicado. A decisão de fazer alguns dos ensaios em duplicado foi tomada depois de se ter verificado, com base nos triplicados realizados, uma boa reprodutibilidade da metodologia experimental e com a perspectiva de otimizar o tempo despendido para cada temperatura.

Nas condições experimentais disponíveis não foi possível quantificar a quantidade de bio-óleo formado em cada ensaio. Verificou-se, contudo, tal como já se esperava, que a formação de fase líquida foi muito pouco expressiva, na totalidade dos ensaios.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Teor de Humidade

Os resultados da determinação do teor de humidade superficial das amostras, após secagem a 40°C e da posterior determinação do teor de humidade da amostra para análise, das seis castas, são apresentados na Tabela 11. Atendendo ao procedimento usado, os valores da humidade superficial correspondem a uma única determinação, enquanto que os valores do teor de humidade inerente são os valores médios de três ensaios. Para estes, também são apresentados os valores obtidos para o desvio padrão dos triplicados. Na tabela B.1 do Anexo B apresentam-se estes mesmos valores (humidade inerente e desvio padrão), acrescidos dos desvios-padrão relativos.

**Tabela 11 - Valores do teor de humidade, em percentagem (%).**

Amostra	Teor de humidade (% , base total)	
	Humidade superficial (por secagem a 40°C)	Humidade inerente $\pm$ D.P. (Norma EN14774-3 (2009))
<b>Touriga Nacional Dão</b>	18,3	6,62 $\pm$ 0,11
<b>Tinta Roriz Dão</b>	22,3	5,70 $\pm$ 0,10
<b>Touriga Nacional Douro</b>	16,3	6,43 $\pm$ 0,18
<b>Tinta Roriz Douro</b>	8,90	7,21 $\pm$ 0,06
<b>Alvarinho</b>	7,59	6,96 $\pm$ 0,04
<b>Loureiro</b>	8,39	6,62 $\pm$ 0,11

Os valores do teor de humidade superficial por secagem das amostras a 40°C apresentam diferenças significativas, entre castas. As castas Tinta Roriz Dão, Touriga Nacional Dão e Touriga Nacional Douro são as que apresentam os valores mais elevados (16,3 a 22,3%). As castas com os valores mais baixos de teor de humidade superficial após secagem a 40°C são a Tinta Roriz Douro, Loureiro e Alvarinho (7,59 a 8,90%). As diferenças entre os valores do teor de humidade superficial das várias castas advêm das características intrínsecas de cada uma, mas também da altura do corte e das condições de armazenamento em que estiveram antes de irem para o laboratório. No laboratório, os fardos das castas estiveram sujeitos às condições ambiente, havendo uma secagem natural dos ramos. O corte, em frações mais pequenas (pré-tratamento), das seis castas e a sua pré-secagem a 40°C foram realizados em dias diferentes, ao longo de um período de cerca de 2 meses continuando a ocorrer naturalmente a secagem dos materiais. As castas com os valores mais elevados sofreram pré-tratamento e secagem a 40°C mais cedo, em abril e maio, do que as que apresentam valores menores. As castas com menores teores de humidade estiveram mais tempo sujeitas às condições ambiente do laboratório e aos períodos de temperaturas exteriores altas, nos meses de junho e julho, daí apresentarem valores consideravelmente inferiores em relação às outras três castas.

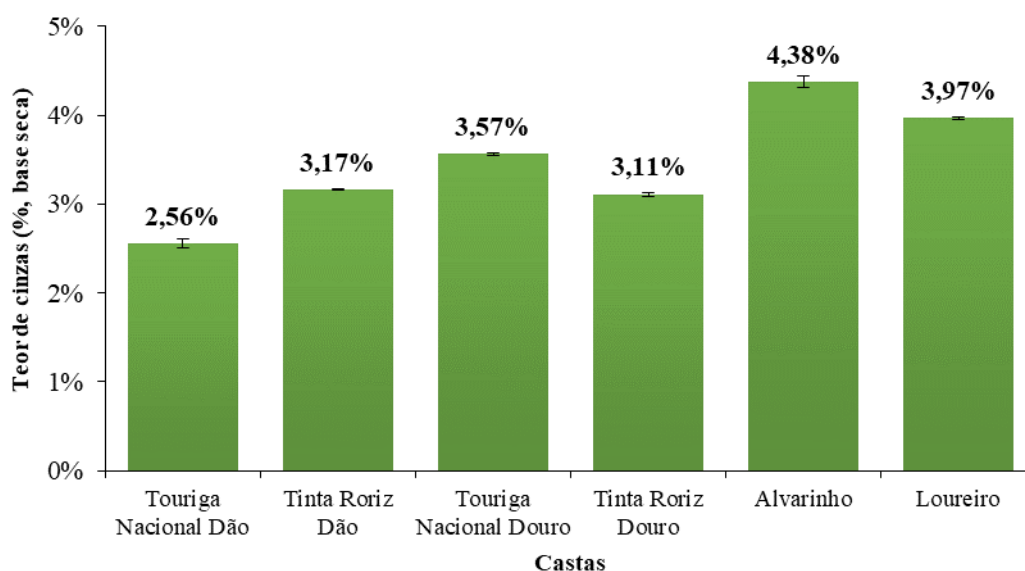
Os valores referentes ao teor de humidade da amostra para análise já são mais próximos entre castas. A casta Tinta Roriz Douro apresenta o valor mais alto (7,21%) e a casta Tinta Roriz Dão o mais baixo (5,70%).

Os valores obtidos para a humidade superficial são também um pouco inferiores aos apresentados na literatura, para o mesmo tipo de resíduo. Spinelli *et al.* (2012) apresentam valores médios entre 40-45%, em base húmida, do material fresco, assim como Duca *et al.* (2016) que apresentam um valor médio de 41,4%. Spinelli *et al.* (2012) apresentam também um valor de 24,5% para uma amostra que foi armazenada, tal como as amostras deste trabalho. O facto das castas usadas no presente trabalho terem sido armazenadas após a poda antes de terem sido entregues no laboratório e o facto de terem estado algum tempo ao ar ambiente no laboratório justifica a obtenção de teores de humidade superficial inferiores aos de resíduos da poda de vinha que foram analisados em verde. A secagem a 40°C pretende substituir, de uma forma acelerada, o processo natural de secagem quando os resíduos ficam expostos ao ar ambiente, mas poderá eventualmente promover uma secagem mais profunda. Relativamente aos valores do teor de humidade inerente das diferentes castas, não foi possível encontrar na literatura estudos que apresentassem este tipo de resultados para resíduos de poda de vinha, o que impossibilitou essa comparação. A título de exemplo, o pó

de madeira apresenta valores de 4,1%, em base húmida (Balat, 2005), o que é um pouco inferior aos teores obtidos na determinação do teor de humidade da amostra para análise.

## 4.2. Teor de cinzas

Os valores obtidos na determinação do teor de cinzas (Norma EN14775, 2009), das seis castas, apresentam-se no gráfico da Figura 10, sob a forma de valor médio dos resultados dos ensaios em triplicado, para cada casta. Os resultados são representados com os desvios-padrão obtidos, observando-se que estes são valores muito pequenos. Em termos absolutos, variaram entre 0,005% e 0,07%, e, em termos relativos, entre 0,17% e 1,96%. Os valores obtidos para todas as castas estão disponíveis na tabela B.2 do anexo B. Também foi possível verificar que, para todas as determinações realizadas, as diferenças entre os resultados obtidos para réplicas estão aquém da diferença máxima entre resultados, indicada pela norma, que é de 0,2% (valor absoluto) para valores do teor de cinzas até 10%.



**Figura 10 - Valores da determinação do teor de cinzas (% base seca) para as seis castas estudadas.**

Em geral, os valores de teor de cinzas determinados são muito próximos entre as seis castas, no intervalo entre 2,56% (Touriga Nacional Dão) e 4,38% (Alvarinho), havendo apenas ligeiras diferenças entre eles. As castas de vinho verde (Alvarinho e Loureiro) são as que apresentam os valores mais elevados.

As características do solo e as características específicas da casta influenciam o teor de cinzas. As quantidades de sais inorgânicos existentes em cada casta determinam o seu teor de cinzas.

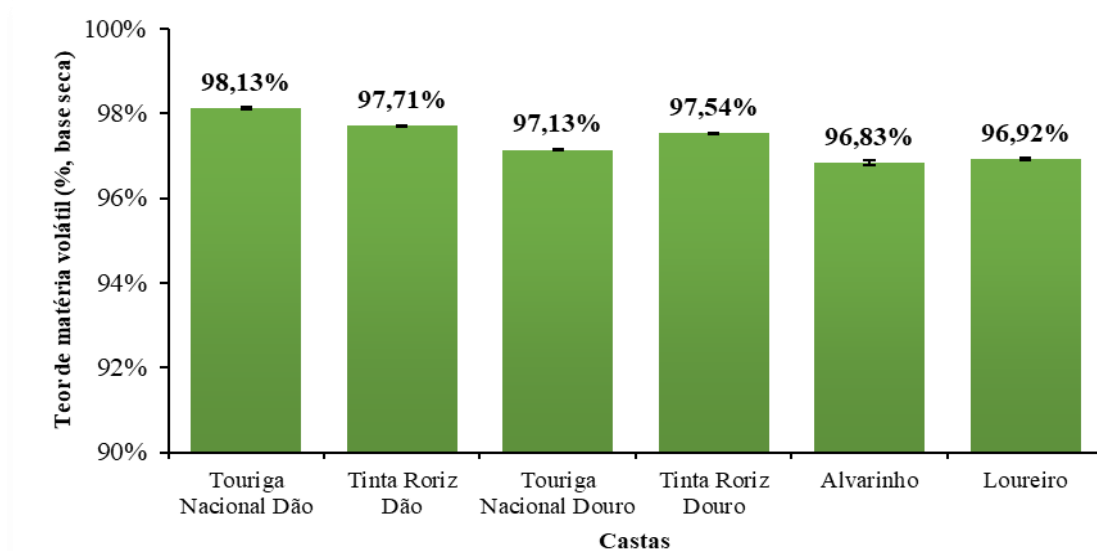
Os resultados obtidos no presente trabalho são comparáveis com os da literatura. Duca *et al.* (2016) e Ntalos e Grigoriou (2002) apresentam valores de teor de cinzas de 3,3% e 2,82%, respetivamente, para amostras de resíduos da poda da vinha.

Os resultados obtidos no presente trabalho são inferiores aos obtidos para biomassas florestais de pinheiro e de eucalipto, 13,9% e 17,8%, respetivamente (Fernandes, 2015). Quando comparados com os teores de cinza característicos de resíduos de corte (1,5 - 2,0%) e biomassa tipo madeira sem casca, aproximadamente 0,3% (Oberberger *et al.*, 2006) e 0,6% (Demirbas, 2001), os resultados deste trabalho são relativamente elevados. Já quando comparados com a casca de árvores (4,0 - 5,0%) (Oberberger *et al.*, 2006) os valores são inferiores, exceto para a casta Alvarinho.

### **4.3. Teor de Matéria Volátil**

No gráfico da Figura 11 podem observar-se os resultados da determinação do teor de matéria volátil em base seca (TMV<sub>d</sub>), para as seis castas (norma EN15148, 2009), sob a forma de valor médio dos resultados dos ensaios em triplicado, para cada casta. Os resultados são representados com os desvios-padrão obtidos, observando-se mais uma vez que estes são valores muito pequenos. Em termos absolutos os desvios, variaram entre 0,004% e 0,059%, o que equivale, em termos relativos a valores semelhantes, dados os valores de TMV<sub>d</sub>, entre 0,004% e 0,061%. Também foi possível verificar que, para todas as determinações realizadas, as diferenças entre os resultados obtidos para réplicas são inferiores ao limite de repetibilidade (2%) e ao limite de reprodutibilidade (4%) indicados pela norma. Os valores médios obtidos para todas as castas estão disponíveis na tabela B.3 do anexo B.

Os valores de TMV<sub>d</sub> são elevados, no geral, e muito próximos de 100%. As castas de vinho verde, Alvarinho e Loureiro, têm os valores mais baixos, 96,83% e 96,92% respetivamente, correspondendo aos valores mais altos de teor de cinzas (4,38% e 3,97%).



**Figura 11 - Valores do teor de matéria volátil (% base seca) das várias castas estudadas.**

Estes valores de  $TMV_d$  são muito superiores aos valores típicos de biomassa, por exemplo 68,6% e 67,3% (Fernandes, 2015) e da madeira (80%) (Demirbas, 2001) o que pode ser explicado pela diferença de composição dos materiais estudados.

#### **4.4. Composição em Carbono, Azoto, Hidrogénio e Enxofre**

Na Tabela 12 são apresentados os valores obtidos da análise elementar efetuada na amostra, em base seca, para as seis castas em estudo. Os resultados indicados para cada elemento correspondem ao valor médio de duplicados.

**Tabela 12 - Resultados da análise elementar (% base seca) para as castas estudadas.**

Castas	C	H	N	S
Touriga Nacional Dão	48,58	6,70	0,51	N. D.
Tinta Roriz Dão	48,53	6,66	0,45	N. D.
Touriga Nacional Douro	49,15	6,39	0,55	N. D.
Tinta Roriz Douro	49,69	6,79	0,54	N. D.
Alvarinho	49,16	6,74	0,51	N. D.
Loureiro	49,32	6,76	0,59	N. D.

N. D. – Não detetado

Os valores obtidos para as várias castas são muito próximos, não havendo diferenças significativas, nem entre castas de diferentes regiões (Dão, Douro e Minho), nem entre as castas de vinho verde (Alvarinho e Loureiro) e as restantes. Observa-se que as castas do Dão apresentam teores de carbono ligeiramente mais baixos. Esta análise elementar permitiu verificar que as castas possuem composição em carbono, hidrogénio, azoto e enxofre muito

semelhante, mesmo sendo de regiões e tipos diferentes. Nos materiais estudados não foi detetada a presença de enxofre (o limite de detecção do método é de 100 ppm).

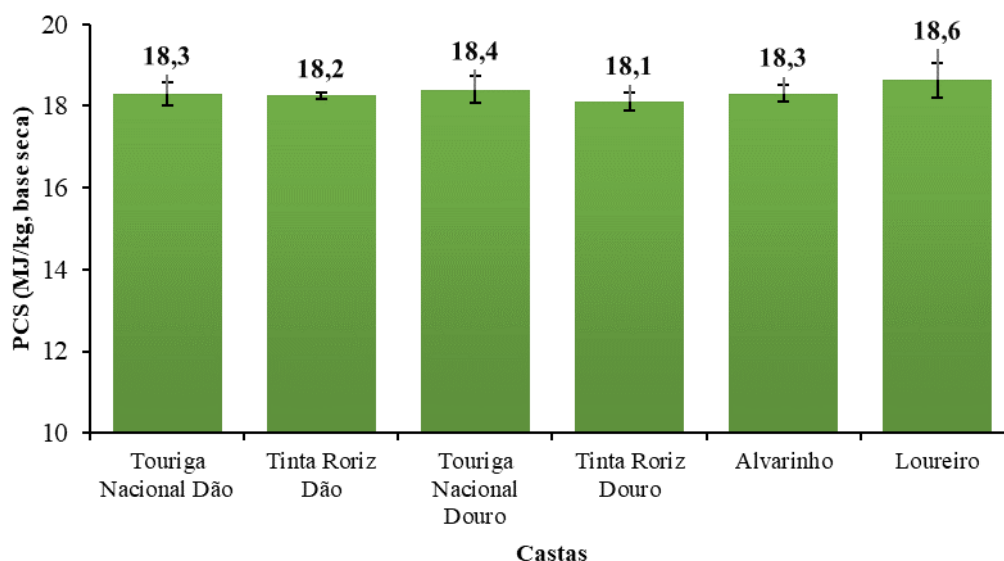
Vecino *et al.* (2014) apresentam valores de 50,5% para C, 6,2% para H e inferiores a 0,50% para N, para hidrolisados de resíduos de poda da vinha, e o enxofre não foi detetado. Estes valores vão ao encontro dos valores determinados neste trabalho, sendo que a percentagem de carbono nestas castas está ligeiramente abaixo dos 50%. Os valores de H e N são muito próximos dos da literatura, havendo relatos de valores na ordem de 0,50% para N em resíduos de poda de vinha (Duca *et al.*, 2016).

Os valores de C apresentados na literatura para madeira (coníferas e árvores de folha caduca) sem casca são 49-51%, para a casca 54-55% e para resíduos de exploração de madeira 52%. Os valores de H estão entre 6,2 e 6,3% para madeira sem casca, a casca apresenta um valor de 6,1 %, semelhante ao dos resíduos de exploração de madeira. Relativamente a N, a madeira sem casca é a que apresenta valores mais baixos, 0,10%, enquanto que a casca e os resíduos de exploração apresentam valores entre 0,3 e 0,5% (Oberberger *et al.*, 2006).

#### **4.5. Poder calorífico das amostras de resíduos de poda das diferentes castas**

Os valores obtidos na determinação do Poder Calorífico Superior (PCS), em base seca, de amostras de todas as castas estudadas, são apresentados no gráfico da Figura 12, correspondendo cada um à média de três réplicas. Os resultados são representados com os desvios-padrão correspondentes. Em termos absolutos os desvios, estes variaram entre 0,07 e 0,42 MJ/kg, o que equivale, em termos relativos, a valores entre 0,36% e 2,2%. Os valores médios obtidos para todas as castas e desvios padrão correspondentes estão disponíveis na tabela B.4 do anexo B.

Na generalidade todas as castas apresentaram valores de PCS muito idênticos.



**Figura 12 - Valores de PCS em base seca, para todas as castas estudadas.**

Na literatura, encontram-se valores de PCS para resíduos de poda de vinha de 16,8 MJ/kg (González-García *et al.*, 2014), 17,77 MJ/kg (Duca *et al.*, 2016) e 18,7 MJ/kg (Spinelli *et al.*, 2012). Os valores deste trabalho estão em concordância com os da literatura e são idênticos aos do álamo (18,2 MJ/kg) (González-García *et al.*, 2014), mas são relativamente mais baixos quando comparados com os valores de árvores de floresta (19,4 e 20,2 MJ/kg) (Spinelli *et al.*, 2011).

#### **4.6. Síntese da caracterização físico-química das amostras**

Na Tabela 13 encontra-se uma compilação dos resultados de teor de humidade, teor de cinzas, teor de matéria volátil, poder calorífico e análise elementar (C, H, N, S e O) de todas as amostras. O oxigénio foi calculado por diferença, atendendo aos teores dos outros elementos e de cinzas.

**Tabela 13 - Síntese da caracterização físico-química das amostras.**

Casta	Humidade (%, base total)	Cinzas (%)*	Matéria Volátil (%)*	Poder calorífico superior (MJ/kg) *	Análise elementar*				
					C (%)	H (%)	N (%)	S	O (%)
<b>Touriga Nacional Dão</b>	6,62	2,56	98,13	18,3	48,58	6,70	0,51	N.D.	41,7
<b>Tinta Roriz Dão</b>	5,70	3,17	97,71	18,2	48,53	6,66	0,45	N.D.	41,2
<b>Touriga Nacional Douro</b>	6,43	3,57	97,13	18,4	49,15	6,39	0,55	N.D.	40,3
<b>Tinta Roriz Douro</b>	7,21	3,11	97,54	18,1	49,69	6,79	0,54	N.D.	39,9
<b>Alvarinho</b>	6,96	4,38	96,83	18,3	49,16	6,74	0,51	N.D.	39,2
<b>Loureiro</b>	6,50	3,97	96,92	18,6	49,32	6,76	0,59	N.D.	39,4

\*base seca; N.D. - não detetado

## 4.7. Determinação da concentração de Na, K, Fe e Mg

Os valores obtidos, em base seca, das concentrações de Na, K, Fe e Mg são apresentados nos gráficos das Figuras 13 a 16. Estes elementos foram determinados para as seis castas estudadas.

### 4.7.1. Concentração de Na

Os valores determinados para o Na apresentam-se na Figura 13. Os valores obtidos para todas as castas estão disponíveis na tabela B.5 do anexo B.

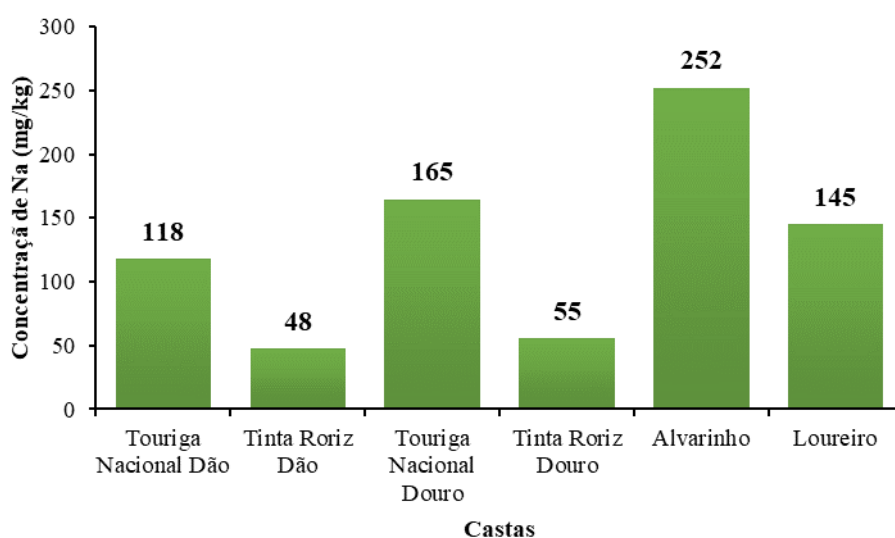


Figura 13 - Concentração de Na, em mg/kg, das seis castas, em base seca.

Os valores obtidos variaram entre castas. As castas Tinta Roriz, tanto do Dão como do Douro, são as que apresentam menores valores. A casta Alvarinho é a que apresenta a concentração de Na mais elevada (252 mg/kg). Entre castas da mesma região existem diferenças significativas, mas entre castas da mesma espécie, os valores são mais próximos, havendo ainda assim diferenças.

A literatura apresenta valores de Na (em base seca) para madeira sem casca, de coníferas e árvores de folha caduca, entre 20 e 50 mg/kg (Oberberger *et al.*, 2006). Para a casca de coníferas e árvores de folha caduca apresenta valores de 300 e 100 mg/kg, respetivamente, e para resíduos de exploração de madeira 200 mg/kg para coníferas e 100 mg/kg para árvores de folha caduca (Oberberger *et al.*, 2006). Para a mistura de resíduos de pinheiro e eucalipto são apresentados valores entre 597 e 2902 mg/kg (Fernandes, 2015).

Os valores determinados neste trabalho são menores que os obtidos no trabalho de Fernandes (2015) e estão em concordância com os referidos em Obernberger *et al.* (2006) que estão entre 20 e 300 mg/kg.

#### 4.7.2. Concentração de K

Os valores de potássio obtidos para as seis castas estudadas são apresentados na Figura 14. Os valores obtidos para todas as castas estão disponíveis na tabela B.6 do anexo B

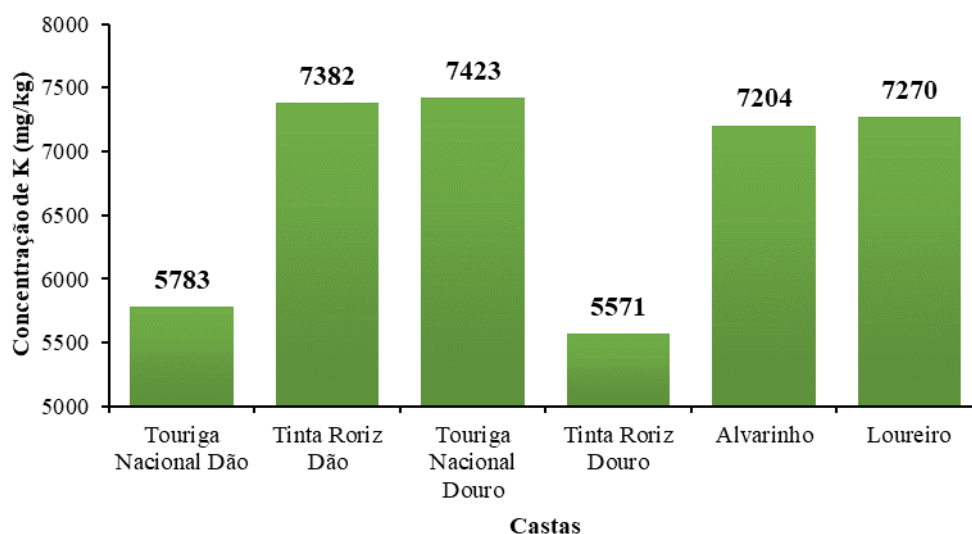


Figura 14 - Concentração de K, em mg/kg, das seis castas, em base seca.

Os valores determinados de K são próximos entre si, na maioria. Tal como nos valores de Na existem diferenças significativas, entre si, nas castas do Dão e do Douro. Nas castas do Dão a Touriga Nacional apresenta valores relativamente mais baixos (5783 mg/kg) que a Tinta Roriz da mesma região (7382 mg/kg). O mesmo acontece nas castas do Dão, mas neste caso é a casta Tinta Roriz que apresenta valores inferiores (5571 mg/kg) em relação aos da Touriga Nacional (7423 mg/kg). As castas de vinho verde do Minho (Alvarinho e Loureiro) apresentam valores muito semelhantes, 7204 e 7270 mg/kg, respetivamente.

Estes valores são mais elevados do que os referidos por Obernberger *et al.* (2006) que apresenta valores entre 400 e 3000 mg/kg, em base seca, para madeira de coníferas e árvores de folha caduca, casca e resíduos de exploração de madeira das mesmas.

No trabalho de Fernandes (2015) são apresentados valores, em base seca, na ordem 4033 e 15874 mg/kg para biomassa de pinheiro e eucalipto.

Os valores deste trabalho (5571 a 7423 mg/kg) incluem-se no intervalo de valores apresentado por Fernandes (2015) mas não atingem valores tão altos como 15874 mg/kg.

### 4.7.3. Concentração de Fe

Os valores determinados para o Fe encontram-se na Figura 15. Os valores obtidos para todas as castas estão disponíveis na tabela B.7 do anexo B. No caso do Fe os extratos não foram diluídos devido à sua concentração ser, normalmente baixa, sendo determinado diretamente no extrato da amostra.

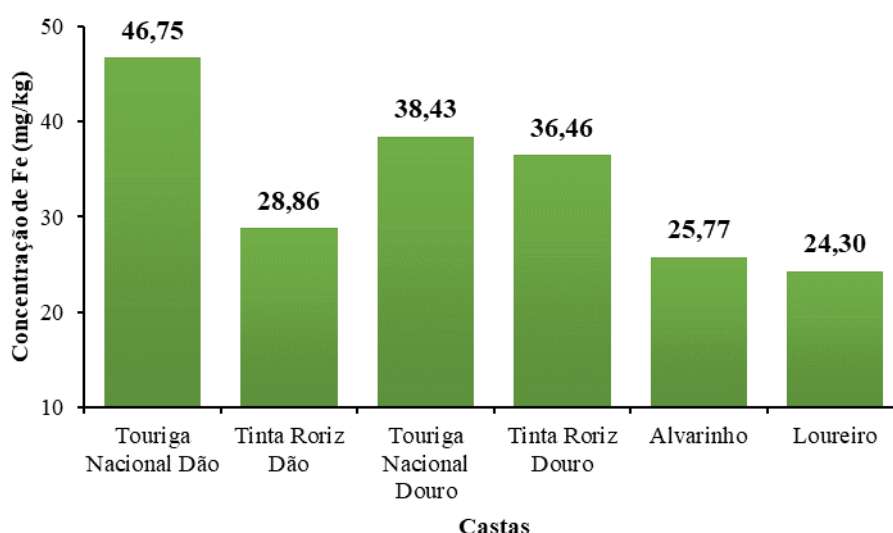


Figura 15 - Concentração de Fe, em mg/kg, das seis castas, em base seca.

Os valores de Fe obtidos são relativamente baixos, o que vai de encontro ao esperado. Os valores variam entre castas apresentando valores entre 24,30 e 46,75 mg/kg. A casta Touriga Nacional Dão é a que apresenta o valor mais elevado (46,75 mg/kg) enquanto que a casta Tinta Roriz da mesma região apresenta um dos três valores mais baixos (28,86 mg/kg), havendo uma diferença significativa de valores entre estas castas da mesma região. As castas da região do Douro apresentam valores muito semelhantes, 36,46 e 38,43 mg/kg e as castas de vinho verde, Alvarinho e Loureiro, apresentam os valores mais baixos de concentração de Fe, 25,77 e 24,30 mg/kg, respetivamente. Entre castas da mesma espécie (Touriga Nacional e Tinta Roriz) existem ligeiras diferenças.

Na literatura são apresentados valores (em base seca) de 25 mg/kg para madeira de coníferas e árvores de folha caduca sem casca (Oberberger *et al.*, 2006) que estão de acordo com os

valores mais baixos obtidos neste trabalho. Para a casca de coníferas e árvores de folha caduca são relatados valores de 500 e 100 mg/kg, respetivamente, (Oberberger *et al.*, 2006), valores superiores aos obtidos neste trabalho.

Há referência a valores de concentração de Fe entre 10 e 100 mg/kg para madeira com casca e folhas (Fernandes, 2015) estando os valores deste trabalho de acordo com estes valores referidos. Para resíduos de pinheiro e eucalipto são relatados valores entre 2095 e 11230 mg/kg (Fernandes, 2015), muito superiores aos determinados neste trabalho.

#### 4.7.4. Concentração de Mg

Os teores de Mg determinados neste trabalho são apresentados na Figura 16. Os valores obtidos para todas as castas estão disponíveis na tabela B.8 do anexo B.

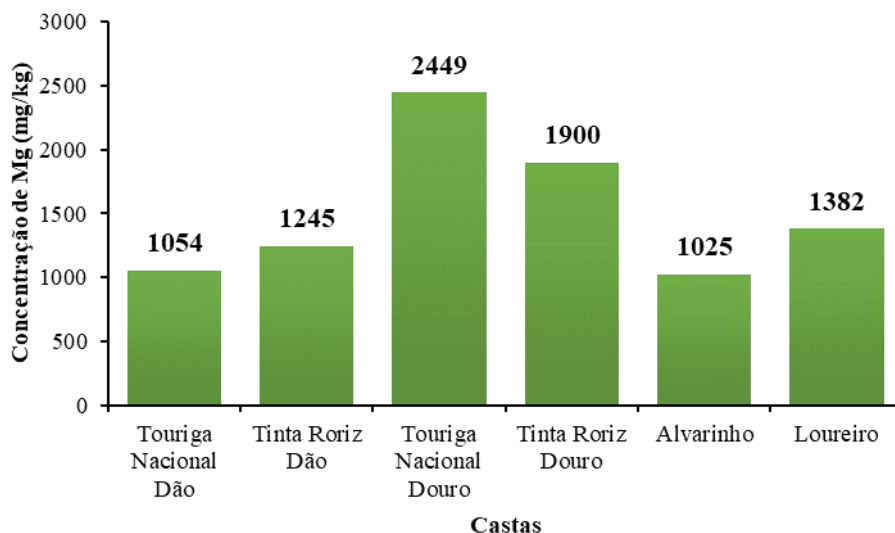


Figura 16 - Concentração de Mg, em mg/kg, das seis castas, em base seca.

Os valores obtidos de concentração de Mg variam entre 1025 e 2449 mg/kg. Os valores variam entre as seis castas e entre castas da mesma região. A casta que apresenta o valor mais elevado, 2449 mg/kg, é a Touriga Nacional Douro e a casta Alvarinho o valor mais baixo, 1025 mg/kg. As diferenças de valores em castas da mesma região ainda são significativas, principalmente nas castas do Douro, havendo uma diferença de 549 mg/kg. Entre casta da mesma espécie também existem variações significativas nos valores.

Na literatura são apresentados valores de 1547-3301 mg/kg para pinheiro e eucalipto (Fernandes, 2015). Oberberger *et al.* (2006) apresenta valores entre 150 e 1000 mg/kg para coníferas e árvores de folha caduca sem casca, casca e exploração de madeira das mesmas.

Os valores deste trabalho são mais elevados do que os referidos por Obernberger *et al.* (2006) e obteve-se valores mais baixos que os referidos por Fernandes (2015) para as castas do Dão e vinho verde, embora os valores obtidos para as castas do Douro estejam dentro do intervalo de valores de Fernandes (2015).

#### 4.8. Ensaios de conversão térmica

Os ensaios de conversão térmica (torrefação/pirólise) foram realizados em cinco castas. Não foram realizados ensaios de conversão térmica com a casta Loureiro pois não houve tempo para a sua realização.

##### 4.8.1. PCS dos resíduos sólidos formados

No gráfico da Figura 17 estão representados os valores do PCS dos resíduos sólidos formados nos vários ensaios, em função da temperatura máxima de cada ensaio ( $T_f$ ). Os valores apresentados para uma dada temperatura e para cada casta correspondem à média das médias calculadas para as réplicas realizadas para cada valor de temperatura. No caso de ensaios em triplicado, o valor do PCS apresentado corresponde à média de três valores médios, sendo cada um destes a média de três determinações do PCS para o resíduo sólido de cada ensaio. Os resultados obtidos para os vários ensaios estão disponíveis na tabela B.9 do Anexo B, sob a forma de valor médio e desvio padrão correspondente.

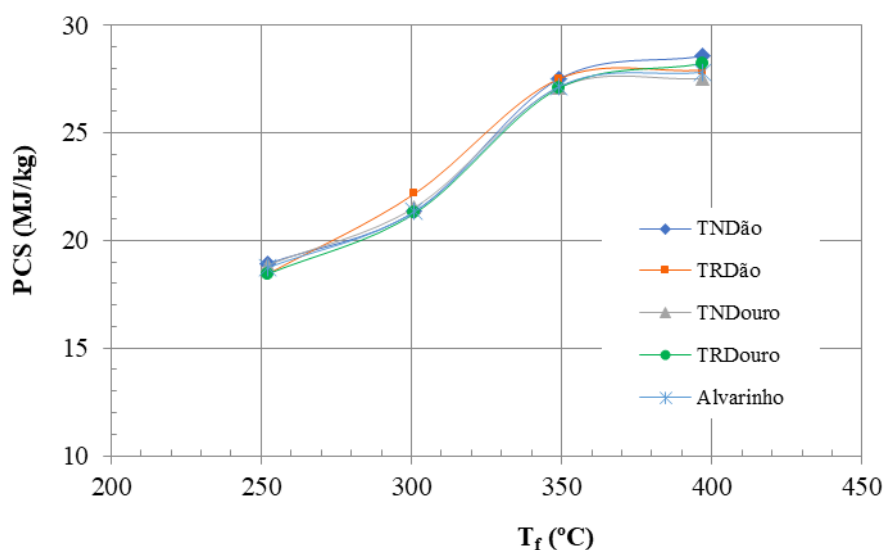


Figura 17 - PCS dos resíduos sólidos formados em função da temperatura máxima do ensaio,  $T_f$ .

Como se pode observar na Figura 17, a evolução do valor do PCS do resíduo sólido formado em função da temperatura apresenta um comportamento semelhante para todas as castas, registando-se um aumento significativo até à temperatura de 350°C e uma quase estabilização dos valores de PCS a partir dessa temperatura. Por outro lado, também é possível constatar que os valores de PCS obtidos para as diferentes castas são muito próximos entre si, para cada temperatura estudada

#### 4.8.2. Razão entre o PCS do resíduo sólido formado e o PCS da amostra inicial

No gráfico da

Figura 18 representam-se os valores da razão entre o PCS do resíduo sólido formado em cada ensaio e o valor do PCS da amostra inicial usada nesse ensaio, para os diferentes valores da temperatura máxima usada em cada ensaio ( $T_f$ ).

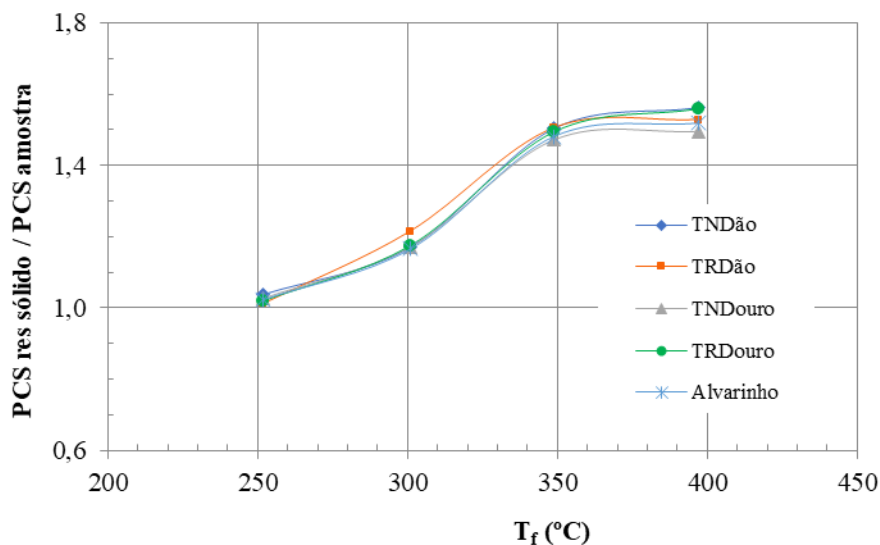


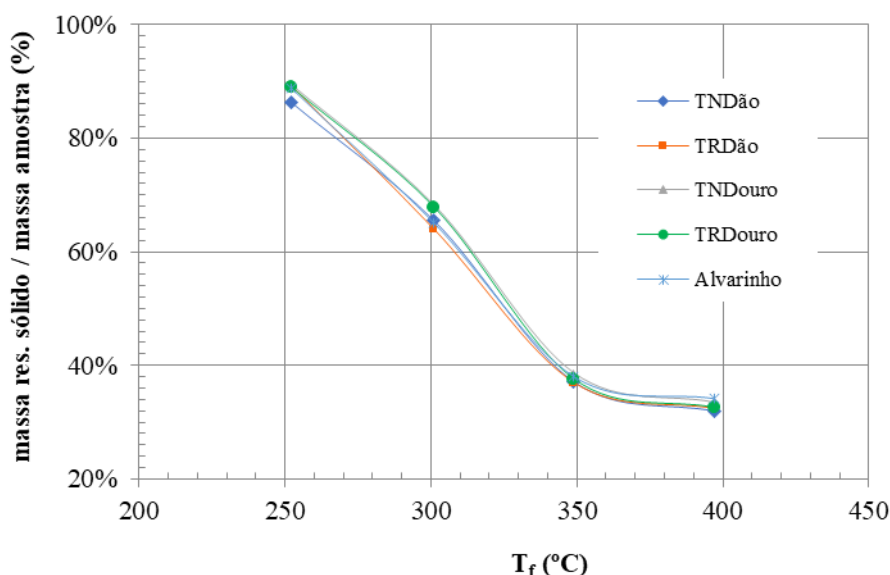
Figura 18 - Razão entre o PCS do resíduo sólido formado e o PCS da amostra inicial, em função da temperatura máxima em cada ensaio ( $T_f$ ).

A análise da Figura 18 permite concluir que o comportamento das seis castas estudadas volta a ser muito semelhante, tal como se esperaria face aos resultados da Figura 17. Observa-se que para 300°C o valor do resíduo sólido formado já apresenta um valor cerca de 20% superior ao valor da amostra inicial e que para 350°C o aumento é de cerca de 50%,

relativamente ao PCS da amostra inicial. A partir dessa temperatura, o ganho no valor de PCS é bastante mais reduzido, não atingindo os 60%, relativamente ao valor do PCS da amostra inicial para qualquer uma das castas.

#### 4.8.3. Razão entre a massa do resíduo sólido formado e a massa da amostra inicial

A redução de massa entre a amostra inicial e o resíduo sólido formado foi avaliada através do cálculo da razão entre as duas massas. Os valores obtidos encontram-se na Figura 19. Os resultados obtidos para os vários ensaios estão disponíveis na tabela B.10 do Anexo B, sob a forma de valor médio e desvio padrão correspondente.



**Figura 19 - Razão entre a massa de resíduo sólido formado e a massa da amostra inicial, em função da temperatura máxima em cada ensaio (T<sub>f</sub>).**

Na Figura 19 pode-se visualizar que houve uma redução de massa do resíduo sólido formado relativamente à massa inicial, à medida que a temperatura do ensaio aumentou e que essa redução é bastante mais significativa até à temperatura de 350°C. Esta redução está de acordo com o esperado, uma vez que tal como já foi referido no capítulo 2, à medida que a temperatura de conversão térmica aumenta, a proporção de fase sólida diminui, relativamente às fases líquida e gasosa formadas durante o processo. A redução de massa a 250°C ainda é relativamente baixa, mas para a temperatura de 350 °C a massa do resíduo sólido formado representa já menos de 40% da massa inicial da amostra. A partir dessa

temperatura, a redução é bem mais suave, verificando-se uma quase estabilização. Mais uma vez os valores entre castas são muito semelhantes.

#### **4.8.4. Fração da energia inicial da amostra disponível no resíduo sólido formado**

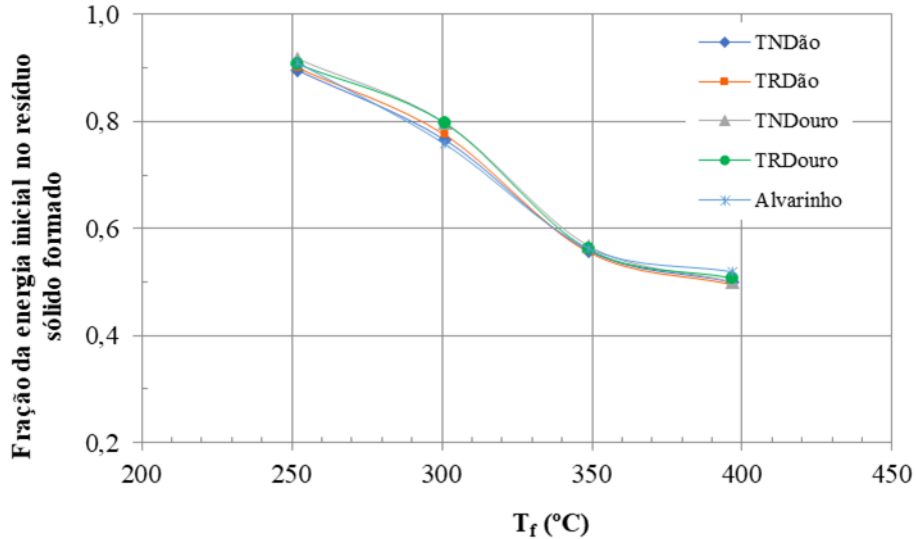
Considerou-se importante avaliar qual a fração da energia inicial disponível na biomassa, antes da sua conversão térmica, que é “conservada” no produto sólido formado. Uma das ideias subjacentes a este estudo foi avaliar a possibilidade de, através de processos térmicos a “baixa” temperatura, que possam ser realizados mais perto dos locais de recolha dos resíduos, conseguir uma redução de massa que favoreça o transporte posterior da “nova” biomassa sólida formada, e com um potencial energético interessante, do ponto de vista do utilizador final (por exemplo, centrais de biomassa).

Será assim interessante, neste estudo, comparar a energia total disponível no produto sólido formado, com a energia total da amostra sólida inicial de biomassa. A razão entre estas duas quantidades,  $FE_{rs}$ , foi avaliada de acordo com a equação (5):

$$FE_{rs} = \frac{PCS_{rs} \times m_{rs}}{PCS_a \times m_a} \quad (5)$$

em que  $PCS_{rs}$  e  $PCS_a$  representam o poder calorífico superior do resíduo sólido formado e da amostra inicial, respetivamente, e em que as massas correspondentes são representadas por  $m_{rs}$  e  $m_a$ .

No gráfico da Figura 20, apresentam-se os valores obtidos para aquela fração em função da temperatura máxima do ensaio, para as cinco castas. Os valores utilizados na equação 5, para cada ensaio, foram os valores médios calculados para o conjunto de réplicas correspondente. Para o cálculo de cada valor desta fração, foram usados os valores das tabelas B.4 (valor do  $PCS_a$ , para uma dada casta), B.9 ( $PCS_{rs}$  para cada uma das temperaturas e uma dada casta) e B.10 (razão de massas para cada uma das temperaturas, e uma dada casta).



**Figura 20 - Evolução da fração de energia disponível no resíduo sólido formado, relativamente à energia da amostra inicial, em função da temperatura máxima em cada ensaio (Tf).**

Como se pode observar pela Figura 20, e tal como se esperaria, as diferentes castas apresentam um comportamento muito semelhante entre si. Para as temperaturas de 250 e 300°C observam-se valores ainda bastante elevados de FE<sub>rs</sub> (cerca de 90% e 80%, respetivamente). Verifica-se que o decréscimo mais significativo no valor de FE<sub>rs</sub> se observa para temperaturas entre 300 °C e 350 °C, atingindo cerca de 55% a 350°C. Estes resultados indiciam que, na perspetiva de conservar uma fração significativa da energia da biomassa no produto sólido formado durante o processo de conversão térmica, poderá ser mais interessante não ultrapassar temperaturas da ordem dos 300 °C ou pelo menos não muito superiores.

#### **4.8.5. Análise da temperatura ótima de conversão térmica**

A análise dos resultados dos ensaios de torrefação/pirólise foi complementada de forma semelhante à realizada por Lee e Lee (2014). Estes autores estudaram as condições ótimas para a torrefação de biomassa pelo denominado Método de Ganho e Perda, em que o ganho diz respeito ao aumento do conteúdo energético (traduzido pelo valor do PCS) e a perda se refere à perda de massa do resíduo sólido formado relativamente à biomassa inicial. Para esse efeito é necessário calcular o valor do fator de severidade, FS, tal como proposto por Lloyd e Wyman (2005) de acordo com a equação (6):

$$FS = \text{Log} \left[ t \times e^{\left( \frac{T_f - T_{ref}}{14,75} \right)} \right] \quad (6)$$

onde  $t$  é o tempo de residência em minutos,  $T_f$  é a temperatura máxima (°C) de cada ensaio de torrefação/pirólise e  $T_{ref}$  é a temperatura de referência (°C), sendo normalmente usado o valor de 100°C.

É ainda necessário normalizar as grandezas em análise (PCS e a razão massas), de forma a poder comparar adequadamente a evolução de ambas. No estudo referido (Lee e Lee, 2014) os autores sugerem a equação (7) para proceder a essa normalização para a variável  $x$ .

$$\text{valor normalizado de } x = \frac{x_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 / [n(t)-1]}} \quad (7)$$

em que  $x_i$  representa o valor da grandeza que se pretende normalizar (PCS ou razão de massas, no caso em estudo) para cada um dos  $n$  ensaios realizados para  $n$  condições diferentes.

Lee e Lee (2014) realizaram experiências de torrefação no intervalo de temperaturas de 220 – 280 °C com tempos de reação de 20 – 80 min. Estes autores usaram modelos de regressão polinomial de 1ª a 3ª ordem para determinar a relação entre o FS e o conteúdo energético e entre o FS e a perda de massa, assumindo que o FS ótimo corresponde à interseção das duas funções. Para os tipos de biomassa estudados que incluíram, entre outros, eucalipto, acácia e mistura de madeira (*softwood*), os FS ótimos variaram entre 6,056 e 6,372 e a temperatura ótima de torrefação foi de 248 °C, para um tempo de reação de 60 min.

Nos gráficos das figuras 21 a 25 apresentam-se os resultados obtidos com base no procedimento anteriormente descrito, para as cinco castas consideradas. Os valores usados para o traçado dos gráficos encontram-se nas tabelas B.11 e B.12 do Anexo B. Em cada gráfico, que diz respeito a cada uma das castas, representa-se a evolução do valor normalizado do PCS do produto sólido e do valor normalizado da razão entre a massa de resíduo sólido formado e a massa de amostra inicial, em função do fator de severidade. Para o presente trabalho, o fator de severidade foi calculado usando o tempo de ensaio de 15 min (à temperatura máxima do ensaio), e a temperatura do ensaio. O valor de  $T_{ref}$  considerado foi de 100 °C, como no estudo referido (Lee e Lee, 2014).

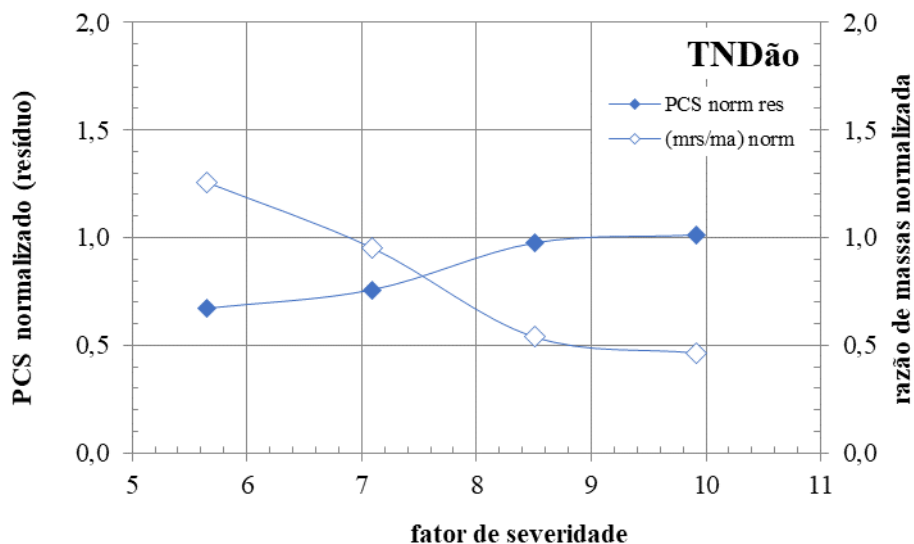


Figura 21 - Evolução do PCS do resíduo e da razão entre a massa de resíduo sólido e massa inicial de amostra, normalizados, em função do fator de severidade, para a casta Touriga Nacional Dão.

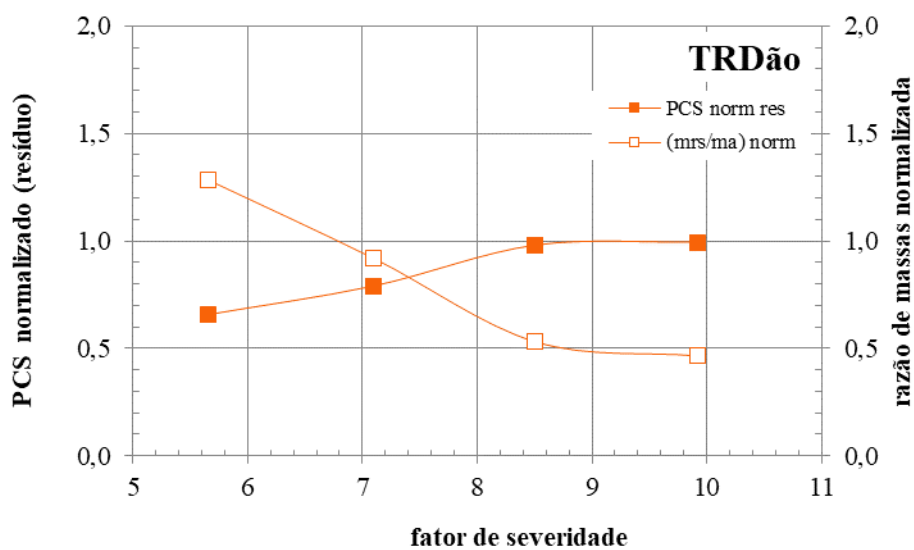


Figura 22 - Evolução do PCS do resíduo e da razão entre a massa de resíduo sólido e massa inicial de amostra, normalizados, em função do fator de severidade, para a casta Tinta Roriz Dão.

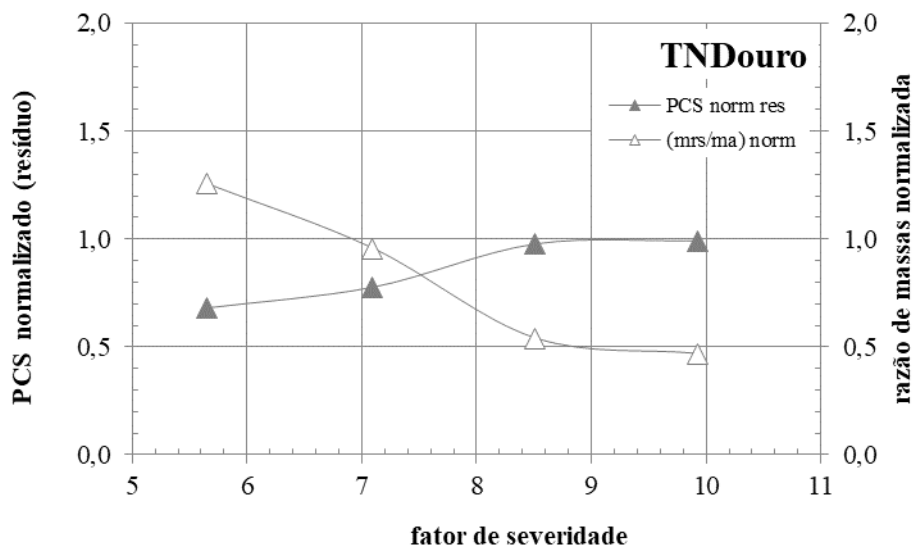


Figura 23 - Evolução do PCS do resíduo e da razão entre a massa de resíduo sólido e massa inicial de amostra, normalizados, em função do fator de severidade, para a casta Touriga Nacional Douro.

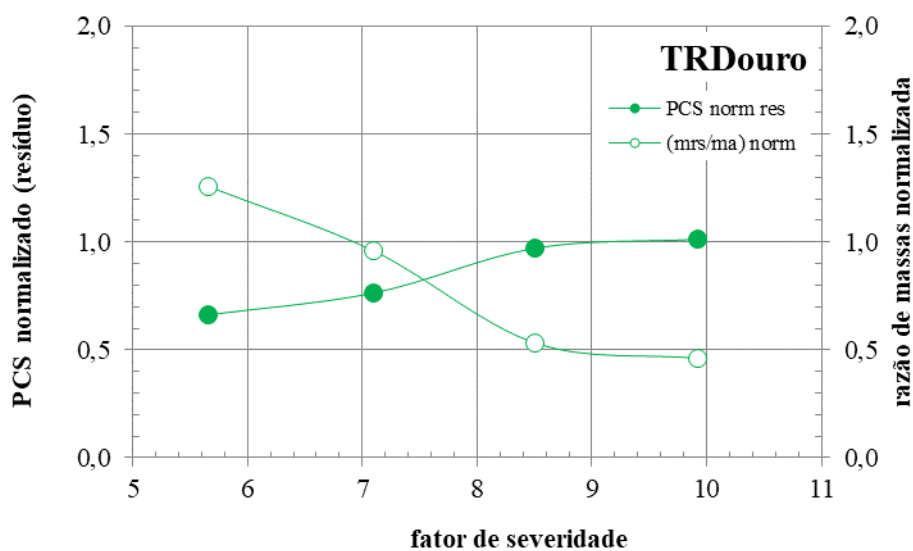
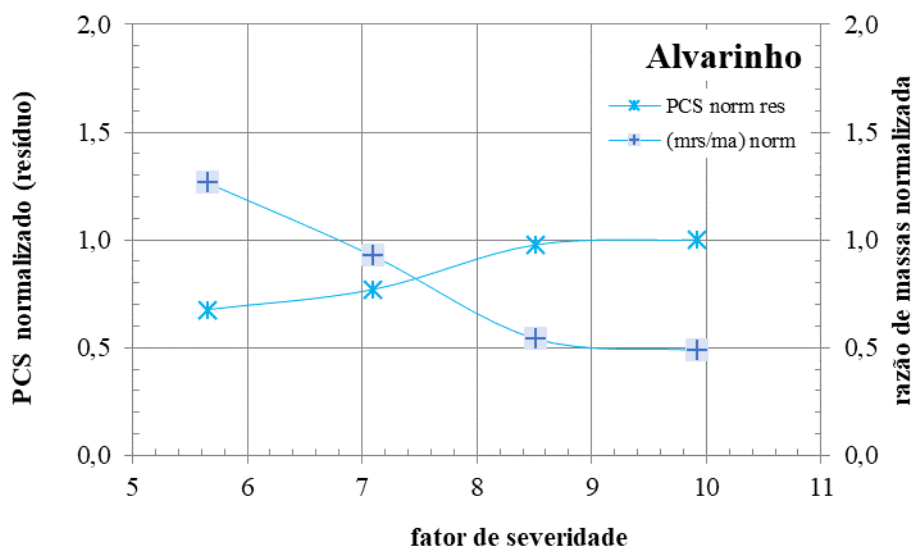


Figura 24 - Evolução do PCS do resíduo e da razão entre a massa de resíduo sólido e massa inicial de amostra, normalizados, em função do fator de severidade, para a casta Tinta Roriz Douro.



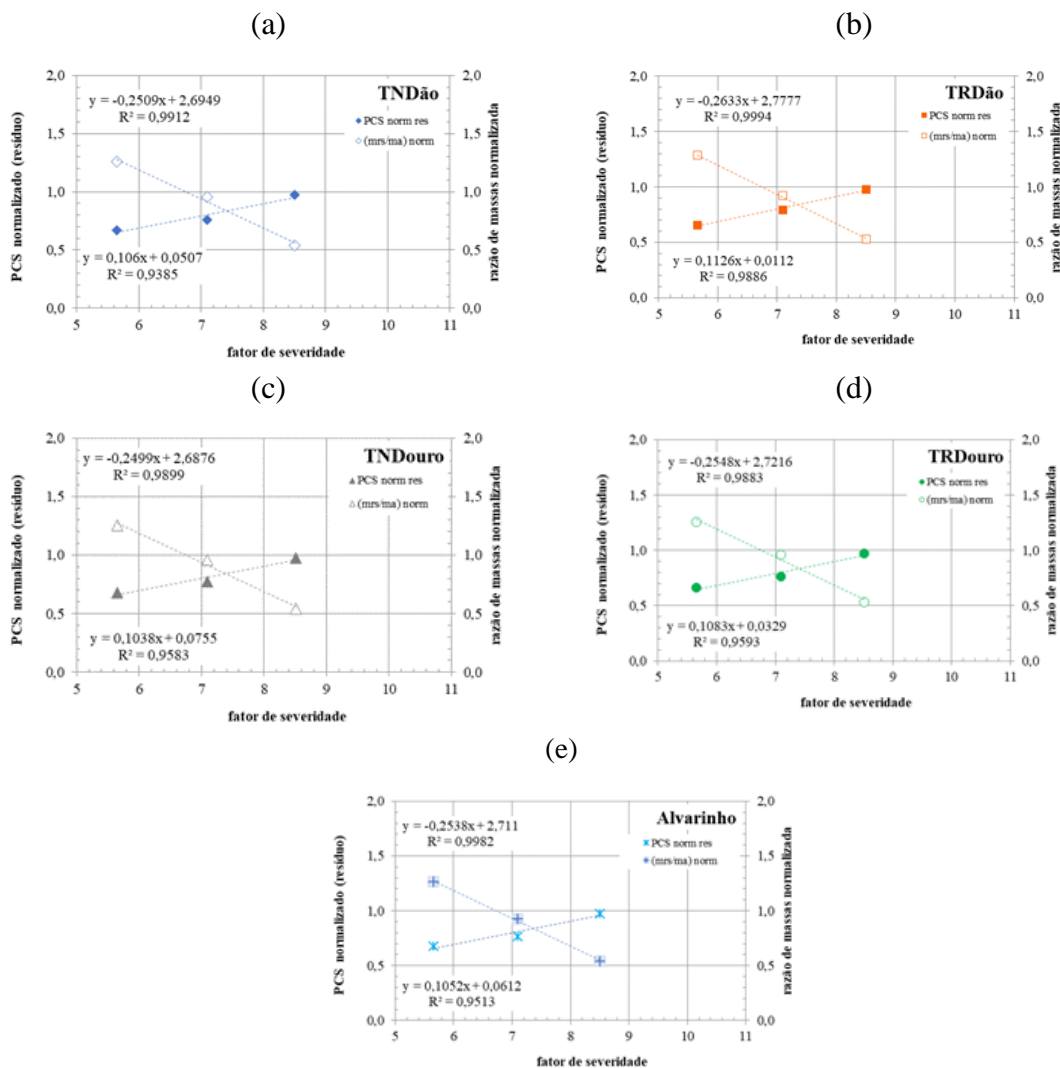
**Figura 25 – Evolução do PCS do resíduo e da razão entre a massa de resíduo sólido e a massa inicial de amostra, normalizados, em função do fator de severidade, para a casta Alvarinho.**

Os gráficos das figuras 21 a 25 apresentam comportamentos muito semelhantes. A forma das duas curvas representadas em cada um dos gráficos também é muito semelhante à já observada nos gráficos das figuras 17 (ou 18) e 19, relativos às mesmas grandezas (PCS do resíduo sólido e razão de massas). Isto justifica-se pelo facto de o fator de severidade apenas incluir, neste caso, o efeito da temperatura. Em cada um dos gráficos das figuras 21 a 25 é possível observar que a variação mais significativa das grandezas representadas se verifica até a um valor do fator de severidade de cerca de 8,5. A partir deste valor, observa-se que os valores de ambas as grandezas praticamente estabilizam.

Face a este comportamento, decidiu-se considerar apenas os três primeiros pontos de cada curva para obter equações de ajuste, seguindo a metodologia proposta por Lee e Lee (2014). Atendendo ao número reduzido de pontos experimentais disponíveis para este efeito, apenas se irão testar ajustes lineares.

No entanto e ainda antes de proceder a qualquer tipo de ajuste é possível constatar que há uma tendência já visível de que em cada gráfico as duas curvas experimentais se cruzam para valores do fator de severidade próximos de 7,5.

Na Figura 26 (a) a (e) reproduzem-se os gráficos já apresentados nas figuras 21 a 25, mas em que apenas se apresentam os primeiros três pontos de cada série e estão visíveis as retas de ajuste obtidas para cada série experimental.



**Figura 26 - Representação das curvas de ajuste linear para as várias séries experimentais, em termos de PCS e de razões de massa normalizados, para as cinco castas, em função do fator de severidade.**

Na Tabela 14 resumem-se as equações de ajuste obtidas para os dois parâmetros (PCS e razão de massas) e para as cinco castas, bem como os coeficientes de correlação obtidos ( $R^2$ ) e o valor do fator de severidade calculado para a intersecção das duas curvas, relativas a cada uma das castas.

Apesar do número limitado de pontos que foi utilizado em cada ajuste, os resultados obtidos para as correlações podem ser considerados globalmente satisfatórios, para as gamas consideradas. A correlação linear para a variação do valor normalizado da razão de massas mostra sistematicamente melhores resultados, em termos do coeficiente de correlação  $R^2$ .

Os resultados dos ajustes efetuados permitem obter valores do fator de severidade ótimo, para a gama de valores considerada, e para todas as castas, entre 7,36 e 7,41. Esta gama corresponde a temperaturas entre 310 e 312 °C.

**Tabela 14 - Resumo dos resultados obtidos para os ajustes lineares às séries de resultados representados nos gráficos da figura 26 e fator de severidade ótimo encontrado**

<b>Casta</b>	<b>Equação de ajuste relativa a PCS normalizado</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Equação de ajuste relativa à razão das massas normalizada</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Fator de severidade ótimo</b>
<b>Touriga Nacional Dão</b>	$Y = 0,106 x + 0,0507$	0,938	$Y = -0,2509 x + 2,6949$	0,991	7,41
<b>Touriga Roriz Dão</b>	$Y = 0,1126 x + 0,0112$	0,989	$Y = -0,2633 x + 2,7777$	0,999	7,36
<b>Touriga Nacional Douro</b>	$Y = 0,1038 x + 0,0755$	0,958	$Y = -0,2499 x + 2,6876$	0,999	7,39
<b>Touriga Roriz Douro</b>	$Y = 0,1083 x + 0,0329$	0,959	$Y = -0,2548 x + 2,7216$	0,988	7,40
<b>Alvarinho</b>	$Y = 0,1052 x + 0,0612$	0,951	$Y = -0,2538 x + 2,7110$	0,998	7,38

Esta análise vem complementar e de certa forma confirmar a análise feita anteriormente, através dos gráficos das figuras 19 e 20.

Pode então concluir-se que para as condições experimentais usadas e à escala a que foram realizados os ensaios, a zona de temperaturas na qual se encontraram características mais vantajosas para o resíduo sólido formado, face à biomassa inicial será próxima dos 300 °C.



## 5. Conclusões

Este trabalho tinha como objetivo fazer a caracterização físico-química de resíduos de poda de seis castas diferentes de vinha provenientes de três regiões distintas e um estudo experimental envolvendo a conversão térmica daquele tipo de biomassa, a diferentes temperaturas, na gama 250-400°C, com avaliação do potencial energético do resíduo sólido formado.

Os resultados obtidos mostraram uma grande semelhança nas características das diferentes castas. Os teores de cinzas (2,56% a 4,38%, base seca), de matéria volátil (96,83% a 98,13%, base seca), de humidade inerente (5,70% a 7,21%) e de PCS (18,1 MJ/kg a 18,6 MJ/kg, base seca) são muito semelhantes, havendo diferenças mais significativas no teor de humidade superficial (5,59% a 22,3%) devido às condições de pré-tratamento ambientais a que foram sujeitas. A sua composição elementar também é muito próxima, registando-se valores, em base seca, de C entre 48,53% e 49,69%, de H entre 6,39% e 6,79%, de N entre 0,55% e 0,59% e de S, não detetado, em todas as castas. Em comparação com os valores típicos de biomassa, os resíduos de poda de vinha estudados possuem menores teores de cinzas, teores de matéria volátil mais elevados, a sua composição elementar é semelhante e o PCS é inferior ao de árvores de floresta.

Quanto aos valores obtidos das concentrações de Na pode-se concluir que a casta Tinta Roriz, tanto da região do Dão como do Douro, apresenta os valores mais baixos (48 e 55 mg/kg, em base seca, respetivamente), registando-se o valor mais elevado de 252 mg/kg para

a casta Loureiro. Nas concentrações de K as castas Touriga Nacional Dão e Tinta Roriz Douro são as que têm valores mais baixos, 5783 e 5571 mg/kg, respetivamente. A casta Touriga Nacional Douro apresenta o valor mais elevado, de 7423 mg/kg. Os valores de Fe são mais baixos na casta Tinta Roriz Dão e nas castas de vinho verde (Alvarinho e Loureiro), sendo que a casta Touriga Nacional Dão tem a concentração mais alta deste elemento (46,75 mg/kg). No que diz respeito à concentração de Mg, as castas da região do Douro (Touriga Nacional e Tinta Roriz) são as que apresentam valores mais elevados, 2449 e 1900 mg/kg, respetivamente, sendo a casta Alvarinho a que apresenta uma concentração mais baixa deste elemento (1025 mg/kg).

Relativamente aos ensaios de conversão térmica as cinco castas ensaiadas (todas menos a Loureiro) apresentaram um comportamento muito semelhante ao longo das quatro temperaturas de estudo (252, 301, 349 e 397°C). Os valores de PCS do produto sólido formado variaram para o conjunto das cinco castas entre 18,5-18,9 MJ/kg para 252°C e 27,5-28,6 MJ/kg para 397°C. A razão entre a massa de resíduo sólido formado e a massa inicial de biomassa usada no ensaio variou entre 86-89% para 252°C e 32-34% para 397°C. A variação mais significativa, para ambos os parâmetros, observou-se entre 250 e 350°C. No estudo realizado para avaliar a fração da energia contida na amostra inicial que fica disponível no resíduo sólido formado pode-se concluir que o processo de conversão térmica será mais interessante no sentido de conservar uma fração significativa dessa energia, se não se ultrapassarem temperaturas na ordem dos 300°C.

Na análise da temperatura ótima de conversão térmica e seguindo a metodologia proposta por Lee e Lee (2014) conclui-se que o fator de severidade ótimo para a gama de valores considerada, e para todas as castas, se encontra entre 7,36 e 7,41, correspondendo a temperaturas entre 310 e 312°C. Conclui-se assim que para as condições experimentais usadas e à escala a que foram realizados os ensaios, a zona de temperaturas para a qual se encontraram características mais vantajosas para o resíduo sólido formado, face à biomassa inicial será próxima dos 300°C.

Uma vez que as castas apresentaram um comportamento tão semelhante pode-se esperar que a casta Loureiro, que não foi estudada em termos de conversão térmica, tivesse o mesmo comportamento, pois tem características muito semelhantes às restantes.

Como trabalhos futuros poderá ser realizada a determinação da concentração de outros elementos como o cobre, uma vez que é um elemento muito presente nos pesticidas utilizados nas vinhas e seria interessante saber os valores da sua concentração, e de outros microelementos. Seria também interessante realizar os ensaios de conversão térmica da casta

Loureiro. O estudo de conversão térmica agora apresentado poderá vir a ser complementado com mais ensaios em que se faça variar a taxa de aquecimento, na zona de temperaturas ainda associada à torrefação (250-300 °C).

Para poder fazer o *scale-up* dos resultados obtidos para uma escala real, seria interessante fazer alguns ensaios numa unidade piloto, em que a quantidade a processar pudesse ser mais significativa. Neste estudo, seria relevante poder incluir a análise das fases gasosas e líquidas, quer numa perspetiva energética, quer ambiental.

Será igualmente importante fazer um estudo económico que permita avaliar o consumo de energia necessário para esta conversão térmica a “baixa” temperatura (incluindo o pré-tratamento necessário da biomassa) e contemple outras variáveis tais como o equipamento necessário e preços de transporte em função do volume de biomassa a transportar.



## *Referências Documentais*

- Antolin, G., Irusta, R., Velasco, E., Carrasco, J., Gonzalez, E., Ortiz, L. (1996). Biomass as an energy resource in Castilla y Leon (Spain). *Energy*, 21(3), 165–172.
- APA. (2011). Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020. *Agência Portuguesa Do Ambiente*.
- APREN. (2016). *Boletim Energias Renováveis*.
- Balat, M. (2005). Use of biomass sources for energy in Turkey and a view to biomass potential. *Biomass and Bioenergy*, 29(1), 32–41.
- Basu, P. (2013). *Economic Issues of Biomass Energy Conversion. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Second edition, Elsevier Inc, UK
- Brito, P., Rodrigues, L., Oliveira, A. (2010). *Aproveitamento Energético de Biomassa. II Seminário de I&DT - Consolidar o conhecimento, perspectivar o futuro*.
- Bustamante, M. A., Moral, R., Paredes, C., Pérez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Pérez-Murcia, M. D. (2008). Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. *Waste Management*, 28(2), 372–380.
- Caputo, A. C., Palumbo, M., Pelagagge, P. M., Scacchia, F. (2005). Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: Effects of logistic variables. *Biomass and Bioenergy*, 28(1), 35–51.
- Carneiro, P., & Ferreira, P. (2012). The economic, environmental and strategic value of biomass. *Renewable Energy*, 44, 17–22.
- Demirbas, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, 42, 1357–1378.
- Devesa-Rey, R., Vecino, X., Varela-Alende, J. L., Barral, M. T., Cruz, J. M., Moldes, A. B. (2011). Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. *Waste Management*, 31(11), 2327–2335.
- Dias, J. (2002). *Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas*. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica. Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa.
- Direção Nacional das Fileiras Florestais. (2010). *Culturas Energéticas Florestais*.

- Duca, D., Toscano, G., Pizzi, A., Rossini, G., Fabrizi, S., Lucesoli, G., ... Mengarelli, C. (2016). Evaluation of the characteristics of vineyard pruning residues for energy applications: effect of different copper-based treatments. *Journal of Agricultural Engineering*, 47(1), 6.
- e2p - energias endógenas de Portugal. Tecnologia, acessado a 10 de abril de 2017 <http://e2p.inegi.up.pt/#Tec2>
- Ericsson, K., Nilsson, L. J. (2006). Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource-focused approach, 30, 1–15.
- Faaij, A. P. C., Domac, J. (2006). Emerging international bio-energy markets and opportunities for socio-economic development. *Energy for Sustainable Development*, 10(1), 7–19. [http://doi.org/10.1016/S0973-0826\(08\)60503-7](http://doi.org/10.1016/S0973-0826(08)60503-7)
- Fernandes, P. (2015). *Estudo da Biomassa Florestal Residual Consumida em Centrais Termoelétricas Estudo da Biomassa*. Dissertação de mestrado integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente. Faculdade de Ciências. Universidade de Lisboa.
- Fernandes, U., Costa, M. (2010). Potential of biomass residues for energy production and utilization in a region of Portugal. *Biomass and Bioenergy*, 34(5), 661–666.
- Freitas, M. (2014). *Gestão e Quantificação de Resíduos na Atividade Vitícola Avaliação de Ciclo de Vida e Proposta de Plano de Gestão*. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior de Agronomia. Universidade de Lisboa.
- Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., Varmuza, K. (2005). Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Analytica Chimica Acta*, 544(1–2 SPEC. ISS.), 191–198.
- Glarborg, P. (2007). Hidden interactions-Trace species governing combustion and emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 I, 77–98.
- González-García, S., Dias, A., Clermidy, S., Benoist, A., Bellon Maurel, V., Gasol, C., Arroja, L. (2014). Comparative environmental and energy profiles of potential bioenergy production chains in Southern Europe. *Journal of Cleaner Production*, 76, 42–54.
- Hoogwijk, M., Faaij, A., van den Broek, R., Berndes, G., Gielen, D., Turkenburg, W. (2003). Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy. *Biomass and Bioenergy*, 25(2), 119–133.
- Iakovou, E., Karagiannidis, A., Vlachos, D., Toka, A., Malamakis, A. (2010). Waste

- biomass-to-energy supply chain management: A critical synthesis. *Waste Management*, 30(10), 1860–1870.
- Ibero Massa Florestal. (2014). *Estudo do impacto na economia local / regional autárquica pelo aproveitamento e valorização energética e económica das podas*.
- Igoni Hilkiyah, A., Ayotamuno, M. J., Eze, C. L., Ogaji, S. O. T., Probert, S. D. (2008). Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste. *Applied Energy*, 85(6), 430–438.
- José San José, M., Alvarez, S., García, I., Javier Peñas, F. (2013). A novel conical combustor for thermal exploitation of vineyard pruning wastes. *Fuel*, 110, 178–184.
- Khan, A. A., de Jong, W., Jansens, P. J., Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 21–50.
- Kobayashi, N., Guilin, P., Kobayashi, J., Hatano, S., Itaya, Y., Mori, S. (2008). A new pulverized biomass utilization technology. *Powder Technology*, 180(3), 272–283.
- Kollikkathara, N., Feng, H., Stern, E. (2009). A purview of waste management evolution: Special emphasis on USA. *Waste Management*, 29(2), 974–985.
- Lee, S., & Lee, J. (2014). Optimization of biomass torrefaction conditions by the Gain and Loss method and regression model analysis. *Bioresource Technology*, 172, 438–443.
- Lloyd, T., Wyman, C. (2005). Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids. *Bioresource Technology*, 96, 1967-1977
- Lopes, D. (2010). *Gestão Ambiental: Implementação de um Plano de Gestão de Resíduos*. Dissertação de mestrado integrado em Medicina Veterinária. Universidade Técnica de Lisboa. Faculdade de Medicina Veterinária.
- Machado, A. (2016, julho 5). Governo aprova três centrais de biomassa. Negócios. Disponível em: [http://www.jornaldenegocios.pt/empresas/energia/detalhe/governo\\_aprova\\_tres\\_centrais\\_de\\_biomassa](http://www.jornaldenegocios.pt/empresas/energia/detalhe/governo_aprova_tres_centrais_de_biomassa)
- Marçal, C. (2014). *Gestão integrada de resíduos do sector vinícola e análise do ciclo de vida do produto*. Dissertação de mestrado em Engenharia do Ambiente. Instituto Superior de Agronomia. Universidade de Lisboa.
- Mazzanti, M., Zoboli, R. (2008). Waste generation , waste disposal and policy effectiveness

- Evidence on decoupling from the European Union, *52*, 1221–1234.
- Mckendry, P. (2002a). Energy production from biomass ( part 1 ): overview of biomass, *83*(July 2001), 37–46.
- Mckendry, P. (2002b). Energy production from biomass ( part 2 ): conversion technologies, *83*(July 2001), 47–54.
- Miranda, M. L., Hale, B. (2001). Protecting the forest from the trees: The social costs of energy production in Sweden. *Energy*, *26*(9), 869–889.
- Niza, S., Santos, E., Costa, I., Ribeiro, P., Ferrão, P. (2014). Extended producer responsibility policy in Portugal: a strategy towards improving waste management performance. *Journal of Cleaner Production*, *64*, 277–287.
- Obernberger, I., Brunner, T., Barnthaler, G. (2006). Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. *Biomass and Bioenergy*, *30*(11), 973–982.
- OIV. (2013a). *OIV Vine and Wine Outlook 2012*.
- OIV. (2013b). *World Vitiviniculture situation in 2012. World Vitiviniculture situation in 2012*. Retrieved from <http://www.oiv.int/oiv/cms/index?rubricId=44538631-7ad2-49cb-9710-ad5b957296c7>
- OIV. (2016a). State of the Vitiviniculture World Market. *38th OIV World Congress of Vine and Wine*.
- OIV. (2016b). *World Vitiviniculture Situation. OIV Statistical Report on World Vitiviniculture*. Retrieved from <http://www.oiv.int/public/medias/5029/world-vitiviniculture-situation-2016.pdf>
- Oliveira, J. F. dos S., Mendes, B. S., Lapa, N. (2009). *Resíduos : gestão, tratamento e sua problemática em Portugal*. LIDEL.
- Quaak, P., Knoef, H., Stassen, H. (1999). *Energy from Biomass: A review of combustion and gasification technologies. World Bank Technical Paper*.
- Rajha, H. N., Boussetta, N., Louka, N., Maroun, R. G., Vorobiev, E. (2014). A comparative study of physical pretreatments for the extraction of polyphenols and proteins from vine shoots. *Food Research International*, *65*, 462–468.
- Russo, M. (2003). Tratamento de Resíduos Sólidos. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade de Coimbra.
- Sáez, R. M., Linares, P., Leal, J. (1998). Assessment of the externalities of biomass energy, and a comparison of its full costs with coal. *Biomass and Bioenergy*, *14*(5–6), 469–478.

- Silva, G., Nogueira, E., Oliveira, F. (2012). *Decomposição de Restos Culturais de Videira*.
- Silva, F. da. (2001). Informação Empresarial Sector dos Nacional dos Vinhos/Grupo Sogrape. Retrieved from [http://paginas.fe.up.pt/~fsilva/mgi/files/IE\\_SOGRAPE.pdf](http://paginas.fe.up.pt/~fsilva/mgi/files/IE_SOGRAPE.pdf)
- Silvestri, S., Cristoforetti, A., Mescalchin, E., Spinelli, R. (2011). *RECOVERY OF PRUNING WASTE FOR ENERGY USE: agronomic, economic and ecological aspects*.
- Sosnowski, P., Wieczorek, A., Ledakowicz, S. (2003). Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Advances in Environmental Research*, 7(3), 609–616.
- Spinelli, R., Nati, C., Pari, L., Mescalchin, E., Magagnotti, N. (2012). Production and quality of biomass fuels from mechanized collection and processing of vineyard pruning residues. *Applied Energy*, 89(1), 374–379.
- Spinelli, R., Nati, C., Sozzi, L., Magagnotti, N., Picchi, G. (2011). Physical characterization of commercial woodchips on the Italian energy market. *Fuel*, 90(6), 2198–2202.
- Thornley, P. (2006). Increasing biomass based power generation in the UK. *Energy Policy*, 34(15), 2087–2099.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913–933.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40–76.
- Vecino, X., Devesa-Rey, R., Moldes, A. B., Cruz, J. M. (2014). Formulation of an alginate-vineyard pruning waste composite as a new eco-friendly adsorbent to remove micronutrients from agroindustrial effluents. *Chemosphere*, 111, 24–31.
- Velázquez-Martí, B., Fernández-González, E., López-Cortés, I., Salazar-Hernández, D. M. (2011). Quantification of the residual biomass obtained from pruning of vineyards in Mediterranean area. *Biomass and Bioenergy*, 35(8), 3453–3464.
- Velis, C. A., Longhurst, P. J., Drew, G. H., Smith, R., Pollard, S. J. T. (2009). Biodrying for mechanical-biological treatment of wastes: A review of process science and engineering. *Bioresource Technology*, 100(11), 2747–2761.
- Ventosa, E., Clemente, R., Perede, L. (2011). *Generación y Gestión de Residuos del Sector*.
- Viana, H., Cohen, W. B., Lopes, D., Aranha, J. (2010). Assessment of forest biomass for use

- as energy. GIS-based analysis of geographical availability and locations of wood-fired power plants in Portugal. *Applied Energy*, 87(8), 2551–2560.
- Viana, L., Cruz, P. (2016). Reaproveitamento De Resíduos Agroindustriais. In IV Baiano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Cruz das Almas, Bahia, 13-16 de julho de 2016 (pp. 1-3)
- VINIPTUGAL. PRODUTORES, acessado a 28 de março de 2017, <http://www.viniportugal.pt/ProdutoresGeral>
- Williams, A., Jones, J. M., Ma, L., Pourkashanian, M. (2012). Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2), 113–137.
- Xu, C., Etcheverry, T. (2008). Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts. *Fuel*, 87(3), 335–345.

## *Legislação e referências normativas*

Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de setembro, republicado pelo Decreto-lei nº 73/2011, de 17 de junho. Estabelece o regime geral da gestão de resíduos

Decreto-lei nº 239/97, de 9 de setembro, estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos. Revoga o Decreto-Lei nº 310/95, de 20 de novembro

Decreto-Lei nº 127/2013, de 30 de agosto, estabelece o regime de emissões industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição, bem como as regras destinadas a evitar e ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e a produção de resíduos, transpondo a Diretiva n.º 2010/75/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 24 de novembro de 2010, relativa às emissões industriais (prevenção e controlo integrados da poluição)

Decreto-Lei nº 5/2011, de 10 de janeiro, alterado pela segunda vez pelo Decreto-Lei 166/2011, de 21 de agosto, estabelece as medidas destinadas a promover a produção e o aproveitamento de biomassa florestal

Despacho 17313/2008, de 26 de junho, publica os fatores de conversão para tonelada equivalente petróleo (tep) de teores em energia de combustíveis selecionados para utilização final, bem como os respetivos fatores para cálculo da Intensidade Carbónica pela emissão de gases com efeito de estufa, referidos a quilograma de CO<sub>2</sub> equivalente (kgCO<sub>2</sub>e), no âmbito de SGCIE - Sistema de Gestão dos Consumos Intensivos de Energia

Diretiva 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de setembro, relativa à promoção da eletricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis no mercado interno da eletricidade

Diretiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de novembro (“nova DQR”), relativa aos resíduos e que revoga certas diretivas

Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que altera e subsequentemente revoga as Diretivas 2001/77/CE e 2003/30/CE

Portaria 677/2009, de 23 de junho, fixa os valores limite de emissão (VLE) aplicáveis às instalações de combustão abrangidas pelo Decreto-Lei n.º 78/2004, de 3 de abril.

EN 14774-3, (2009), Solid biofuels- Determination of moisture content- Oven dry method- Part 3: Moisture in general analysis sample, European Committee for Standardization (CEN)

EN 14775, (2009), Solid biofuels- Determination of ash content, European Committee for Standardization (CEN)

EN 14780, (2011), Solid biofuels- Sample preparation, European Committee for Standardization (CEN)

EN 15148, (2009), Solid biofuels- Determination of the content of volatile matter, European Committee for Standardization (CEN)

## Anexo A. Programa utilizado para a digestão ácida das amostras

Na tabela A.1 resumem-se as condições usadas para a digestão ácida das amostras previamente à determinação da concentração de Na, K, Fe e Mg por absorção atômica

**Tabela A.1- Programa utilizado para a digestão ácida das amostras**

<b>Digestão ácida</b>					
<b>Tempo (min)</b>	7	5	5	10	10
<b>Temperatura</b>	80°C (5 min)	100°C (8 min)	110°C (3 min)	150°C (15 min)	170°C (10 min)
<b>Pressão (Pa)</b>	150	200	200	200	200
<b>Potência utilizado (%)</b>	60	70	75	85	90
<b>M (Potência, W)</b>	1200	1200	1200	1200	1200



## Anexo B. Resultados experimentais

### B.1 Resultados da caracterização físico-química das amostras de resíduos de poda

Nas Tabelas B.1 a B.4 apresentam-se os resultados obtidos experimentalmente na caracterização dos resíduos de poda de vinha estudados, após pré-tratamento e moagem.

Os resultados apresentados foram obtidos com a fração de 250  $\mu\text{m}$ .

**Tabela B.1 - Resultados do teor de Humidade inerente da amostra, para as várias castas.**

Casta	Teor de humidade da amostra, média (%)	Desvio-padrão (%)	Desvio-parão relativo (%)
Touriga Nacional Dão	6,62	0,112	1,692
Tinta Roriz Dão	5,70	0,104	1,820
Touriga Nacional Douro	6,43	0,182	2,826
Tinta Roriz Douro	7,21	0,060	0,834
Alvarinho	6,96	0,043	0,623
Loureiro	6,50	0,124	1,909

**Tabela B.2 - Resultados do teor de Cinzas, em base seca, para as várias castas.**

Casta	Teor de cinzas, média (%)	Desvio-padrão (%)	Desvio-parão relativo (%)
Touriga Nacional Dão	2,56	0,0500	1,96
Tinta Roriz Dão	3,17	0,0053	0,17
Touriga Nacional Douro	3,57	0,0142	0,40
Tinta Roriz Douro	3,11	0,0219	0,70
Alvarinho	4,38	0,0700	1,60
Loureiro	3,97	0,0144	0,36

**Tabela B.3 - Resultados do teor de Matéria Volátil, em base seca, para as várias castas.**

Casta	Teor matéria volátil, média (%)	Desvio-padrão (%)	Desvio-parão relativo (%)
Touriga Nacional Dão	98,13	0,019	0,019
Tinta Roriz Dão	97,71	0,016	0,017
Touriga Nacional Douro	97,13	0,012	0,012
Tinta Roriz Douro	97,54	0,004	0,004
Alvarinho	96,83	0,059	0,061
Loureiro	96,92	0,027	0,028

**Tabela B.4- Valores médios obtidos para o poder calorífico superior das amostras das várias castas, em base seca.**

<b>Casta</b>	<b>PCS, média (MJ/kg)</b>	<b>Desvio-padrão (MJ/kg)</b>	<b>Desvio-parão relativo (%)</b>
<b>Touriga Nacional Dão</b>	18,3	0,288	1,58
<b>Tinta Roriz Dão</b>	18,2	0,066	0,36
<b>Touriga Nacional Douro</b>	18,4	0,315	1,71
<b>Tinta Roriz Douro</b>	18,1	0,224	1,24
<b>Alvarinho</b>	18,3	0,197	1,08
<b>Loureiro</b>	18,6	0,419	2,25

**Tabela B.5- Resultados da determinação de sódio, por absorção atômica, para as várias castas.**

<b>Casta</b>	<b>Concentração diluída (mg/l)</b>	<b>Fator de diluição</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Humidade (%)</b>	<b>Na (mg/kg)</b>
<b>Touriga Nacional Dão</b>	0,1048	75	7,9	6,62	118
<b>Tinta Roriz Dão</b>	0,0427	75	3,2	5,70	48
<b>Touriga Nacional Douro</b>	0,1469	75	11,0	6,43	165
<b>Tinta Roriz Douro</b>	0,0489	75	3,7	7,21	55
<b>Alvarinho</b>	0,1290	75	9,7	6,96	145
<b>Loureiro</b>	0,2234	75	16,8	6,50	252

**Tabela B.6- Resultados da determinação do potássio, por absorção atômica, para as várias castas.**

<b>Casta</b>	<b>Concentração diluída (mg/l)</b>	<b>Fator de diluição</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Humidade (%)</b>	<b>K (mg/kg)</b>
<b>Touriga Nacional Dão</b>	0,7715	500	385,8	6,62	5783
<b>Tinta Roriz Dão</b>	0,9945	500	497,3	5,70	7382
<b>Touriga Nacional Douro</b>	0,9922	500	496,1	6,43	7423
<b>Tinta Roriz Douro</b>	0,7385	500	369,3	7,21	5571
<b>Alvarinho</b>	0,9575	500	478,8	6,96	7204
<b>Loureiro</b>	0,9710	500	485,5	6,50	7270

**Tabela B.7- Resultados da determinação de ferro, por absorção atômica, para as várias castas.**

<b>Casta</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Humidade (%)</b>	<b>Fe (mg/kg)</b>
<b>Touriga Nacional Dão</b>	3,119	6,62	46,75
<b>Tinta Roriz Dão</b>	1,944	5,70	28,86
<b>Touriga Nacional Douro</b>	2,569	6,43	38,43
<b>Tinta Roriz Douro</b>	2,417	7,21	36,46
<b>Alvarinho</b>	1,713	6,96	25,77
<b>Loureiro</b>	1,623	6,50	24,30

**Tabela B.8- Resultados da determinação de magnésio, por absorção atômica, para as várias castas.**

Casta	Concentração diluída (mg/l)	Fator de diluição	Concentração (mg/L)	Humidade (%)	Mg (mg/kg)
Touriga Nacional Dão	0,141	500	70,3	6,62	1054
Tinta Roriz Dão	0,168	500	83,9	5,70	1245
Touriga Nacional Douro	0,327	500	163,7	6,43	2449
Tinta Roriz Douro	0,252	500	125,9	7,21	1900
Alvarinho	0,136	500	68,1	6,96	1025
Loureiro	0,185	500	92,3	6,50	1382

## B.2 Resultados dos ensaios de conversão térmica

Nas tabelas B.9 e B.10 apresentam-se os resultados obtidos nos vários ensaios de conversão térmica, realizados com cinco das seis castas e para quatro valores de temperatura máxima. Na tabela B.9 apresentam-se os valores do PCS do resíduo sólido formado e na tabela B.10 os resultados obtidos para a razão entre a massa de resíduo sólido formado e a massa de amostra inicial. Os resultados de PCS apresentados na tabela B. 9 correspondem à média dos valores médios das réplicas de determinação do PCS realizadas para cada um dos ensaios realizados a uma dada temperatura. Os resultados da razão de massas apresentados na tabela B.10 correspondem igualmente a valores médios das réplicas efetuadas a uma dada temperatura, para cada uma das castas.

**Tabela B. 9 - Valores médios do PCS do resíduo sólido formado nos ensaios de conversão térmica, determinado experimentalmente e desvio padrão correspondente, para as diferentes castas e para as várias temperaturas,  $T_r$ .**

$T_r$ (°C)	PCS resíduo $\pm$ D.P. (MJ/kg)				
	TN Dão <sup>a</sup>	TR Dão <sup>b</sup>	TN Douro <sup>c</sup>	TR Douro <sup>c</sup>	Alvarinho <sup>c</sup>
252	18,94 $\pm$ 0,12	18,45 $\pm$ 0,16	18,87 $\pm$ 0,08	18,46 $\pm$ 0,03	18,76 $\pm$ 0,16
301	21,37 $\pm$ 0,10	22,17 $\pm$ 0,38	21,54 $\pm$ 0,22	21,28 $\pm$ 0,21	21,35 $\pm$ 0,11
349	27,49 $\pm$ 0,12	27,48 $\pm$ 0,16	27,10 $\pm$ 0,10	27,08 $\pm$ 0,05	27,12 $\pm$ 0,03
397	28,55 $\pm$ 0,07	27,88 $\pm$ 0,11	27,525 $\pm$ 0,003	28,23 $\pm$ 0,68	27,79 $\pm$ 0,05

<sup>a</sup> – Ensaios de conversão térmica em triplicado, para cada  $T_r$ ; determinação em triplicado do PCS do resíduo sólido formado, para cada uma das réplicas, a uma dada  $T_r$ .

<sup>b</sup> – Ensaios de conversão térmica em triplicado, para cada  $T_r$ ; determinação em duplicado do PCS do resíduo sólido formado, para cada uma das réplicas, a uma dada  $T_r$ .

<sup>c</sup> – Ensaios de conversão térmica em duplicado, para cada  $T_r$ ; determinação em duplicado do PCS do resíduo sólido formado, para cada uma das réplicas, a uma dada  $T_r$ .

**Tabela B.10 - Valores médios da razão entre a massa de resíduo sólido formado e massa de amostra inicial obtidos para as diferentes castas e para as várias temperaturas  $T_f$  nos ensaios de conversão térmica.**

$T_f$ (°C)	Razão entre a massa de resíduo sólido formado e a massa de amostra inicial $\pm$ DP (%)				
	TN Dão <sup>a</sup>	TR Dão <sup>a</sup>	TN Douro <sup>b</sup>	TR Douro <sup>b</sup>	Alvarinho <sup>b</sup>
252	86,4 $\pm$ 0,5	89,2 $\pm$ 0,4	89,4 $\pm$ 0,7	89,1 $\pm$ 0,3	88,9 $\pm$ 0,5
301	65,5 $\pm$ 1,3	63,9 $\pm$ 0,8	68,2 $\pm$ 0,6	67,9 $\pm$ 1,0	65,1 $\pm$ 1,3
349	37,1 $\pm$ 0,1	37,0 $\pm$ 0,2	38,5 $\pm$ 0,2	37,57 $\pm$ 0,07	38,0 $\pm$ 0,6
397	32,00 $\pm$ 0,03	32,4 $\pm$ 0,2	33,4 $\pm$ 0,3	32,6 $\pm$ 0,3	34,2 $\pm$ 1,7

<sup>a</sup> – Ensaios de conversão térmica em triplicado, para cada  $T_f$ ; <sup>b</sup> – ensaios de conversão térmica em duplicado, para cada  $T_f$

**Tabela B.11 - Valores normalizados de PCS (PCSnm) do resíduo sólido formado (eq. 7), para os vários valores do fator de severidade (FS, eq. 6).**

$T_f$ (°C)	FS	TN Dão		TR Dão		TN Douro		TR Douro		Alvarinho	
		PCS (MJ/kg)	PCSnm	PCS (MJ/kg)	PCSnm	PCS (MJ/kg)	PCSnm	PCS (MJ/kg)	PCSnm	PCS (MJ/kg)	PCSnm
252	5,65	18,94	0,67	18,45	0,66	18,87	0,68	18,46	0,66	18,76	0,68
301	7,09	21,37	0,76	22,17	0,79	21,54	0,78	21,28	0,76	21,35	0,77
349	8,51	27,49	0,97	27,48	0,98	27,10	0,98	27,08	0,97	27,12	0,98
397	9,92	28,55	1,01	27,88	0,99	27,52	0,99	28,23	1,01	27,79	1,00
	$\sum_{i=1}^4 x_i^2$	2386	-	2365	-	2312	-	2324	-	2315	-

**Tabela B.12 - Valores normalizados da razão de massas (rmn) entre o resíduo sólido formado e a amostra inicial (eq. 7), para os vários valores do fator de severidade (FS, eq. 6).**

$T_f$ (°C)	FS	TN Dão		TR Dão		TN Douro		TR Douro		Alvarinho	
		Rm(%)	rmn	Rm (%)	rmn	Rm (%)	rmn	Rm (%)	rmn	Rm (%)	rmn
252	5,65	86,4	1,26	89,2	1,28	89,4	1,25	89,1	1,26	88,9	1,27
301	7,09	65,5	0,95	63,9	0,92	68,2	0,96	67,9	0,96	65,1	0,93
349	8,51	37,1	0,54	37,0	0,53	38,5	0,54	37,57	0,53	38,0	0,54
397	9,92	32,0	0,47	32,42	0,47	33,4	0,47	32,6	0,46	34,2	0,49
	$\sum_{i=1}^4 x_i^2$	141,5	-	144,5	-	152,4	-	150,2	-	147,5	-