

**USO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS
PROVENIENTES DA PODA DE ÁRVORES DO
DISTRITO FEDERAL PARA PRODUÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS**

MAURÍCIO SIMÕES SANTANNA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS



**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**

**USO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS
PROVENIENTES DA PODA DE ÁRVORES DO DISTRITO
FEDERAL PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

MAURÍCIO SIMÕES SANTANNA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO: ENM.DM – 212A/2022

BRASÍLIA/DF: 08 - 2022

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

USO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS
PROVENIENTES DA PODA DE ÁRVORES DO DISTRITO
FEDERAL PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

APROVADA POR:



Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira (Departamento de Engenharia Mecânica – ENM/UnB)

(Orientador)

Prof. Dr. Mário Siqueira, (Departamento de Engenharia Mecânica – ENM/UnB)

(Examinador Interno)

Prof. Dr. Thiago de Paula Protásio, (Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais – PPGCF/UFRA, Campus de Parauapebas)

(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 08 de agosto de 2022.

FICHA CATALOGRÁFICA

SIMÕES SANTANNA, MAURÍCIO

Uso de Resíduos Lignocelulósicos Provenientes da Poda de Árvores do Distrito Federal para Produção de Biocombustíveis.

[Brasília, Distrito Federal] 2022.

xvi, 87p.210x297mm (PPGCM/FT/Unb, Mestre, Ciências Mecânicas, 2022).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas.

1. Torrefação 2. Aproveitamento-energético 3. Resíduos-Lignocelulósicos 4. Gaseificação

I.ENM/FT/UnbII. Brasília

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SANTANNA, M.S, Uso de Resíduos Lignocelulósicos Provenientes da Poda de Árvores do Distrito Federal para Produção de Biocombustíveis. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas. Publicação ENM.DM – 212A/2022, Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília – Faculdade de Tecnologia, Brasília, DF, 87p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Maurício Simões Santanna

TÍTULO: Uso de Resíduos Lignocelulósicos Provenientes da Poda de Árvores do Distrito Federal para Produção de Biocombustíveis

GRAU: Mestre ANO: 2022

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.



Maurício Simões Santanna
mauriciosimoessantana@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, meus pais Miguel e Vannina por sempre me apoiarem e orientarem nas decisões que precisei tomar, ao meu irmão Pedro que me deu suporte de diversas formas durante as trajetórias que passei.

Agradeço à minha noiva Fernanda que sempre esteve presente e participando de todos os momentos, bons e ruins, e nunca deixou de estar ao meu lado e me ajudar a superar cada obstáculo e me fazer buscar o melhor de mim.

Agradeço imensamente ao professor orientador Edgar Amaral, por estar sempre disposto a me ajudar com o que fosse preciso durante o mestrado, pelo entusiasmo, pelos ensinamentos e por toda sua dedicação em promover a melhor maneira de repassar o conhecimento aos seus alunos.

Agradeço aos meus amigos Daniel e Rodrigo pela amizade construída desde a graduação e que trilharam o mesmo caminho na pós-graduação, sempre me incentivando e ajudando a superar meus limites de forma a colher os melhores frutos.

Obrigado a todos do Laboratório de Produtos Florestais – LPF pelo auxílio e disposição em me ajudar a desenvolver esse trabalho.

Obrigado ao Raphael, aluno de graduação com quem pude trabalhar junto e que cooperou para o desenvolvimento desse trabalho, resultando no seu projeto de graduação e tornando toda a realização mais fácil.

Agradeço também ao departamento de Engenharia Mecânica da UnB e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas pela oportunidade de fazer parte desse grupo de excelência. Agradeço também à CAPES pela bolsa de estudos destinada para o melhor desenvolvimento desse trabalho.

*“Os sonhos mais lindos, sonhei...”
À minha amada avó Marlu Carvalho Simões, te dedico.*

RESUMO

USO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS PROVENIENTES DA PODA DE ÁRVORES DO DISTRITO FEDERAL PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Autor: Maurício Simões Santanna

Orientador: Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira

Departamento de Engenharia Mecânica

Brasília, 08/08/2022.

No Brasil, a gestão de resíduos sólidos urbanos (RSU) é um problema que se alastra há anos. Na cidade de Brasília, os resíduos lignocelulósicos (podas de árvores) apresentam dificuldades particulares que resultam em sobrecarga de aterros e estão intimamente relacionados a problemas ambientais. Como proposta tecnológica para aproveitamento energético e remediação ambiental, o objetivo deste trabalho é caracterizar o biocombustível constituído por resíduos lignocelulósicos de Brasília. Para isso, foi estabelecida uma mistura das seis espécies com maior representatividade no ecossistema florestal da cidade. A mistura (*blend*) proporcionalmente representativa foi submetida ao tratamento de torrefação em analisador termogravimétrico (TGA) nas temperaturas de 225, 250 e 275 °C por 60 minutos em condições inertes. As amostras *in natura* e o produto torrefado foram analisados quimicamente (análise imediata e elementar e poder calorífico). Um modelo numérico foi estabelecido para determinar a cinética de degradação termoquímica possibilitando a predição da perda de massa do *blend* em diferentes severidades de torrefação. A severidade da torrefação foi avaliada utilizando o Índice de Severidade de Torrefação (IST) e o Fator de Severidade de Torrefação (FST), e modelos de predição das propriedades dos produtos torrefados foram avaliados estatisticamente. A gaseificação do produto torrefado foi comparada ao material *in natura*, proporcionando informações sobre a utilização desse material torrefado para a produção de gás de síntese. Por fim, os dados da caracterização do produto *in natura* permitiram estabelecer uma mistura ótima por meio da análise multicritério visando sua aplicação como biocombustível. O tratamento da torrefação apresentou melhora significativa nas propriedades das amostras (poder de queima, homogeneidade e hidrofobia), aprimorando-o para aplicações posteriores (queima direta e gaseificação). Os índices utilizados para mensurar a severidade da torrefação demonstraram eficácia

quanto a precisão na predição das propriedades químicas dos produtos tratados. Os resultados obtidos forneceram informações quantitativas sobre a melhoria térmica e cinética da degradação do biocombustível, permitindo uma análise de sua viabilidade e potencial energético.

ABSTRACT

USE OF LIGNOCELLULOSIC WASTE FROM TREE PRUNING IN THE FEDERAL DISTRICT FOR BIOFUEL PRODUCTION

Author: Maurício Simões Santanna

Advisor: Prof. PhD. Edgar Amaral Silveira

Mechanical Engineering Department

Brasília, 08/08/2022.

In Brazil, the management of solid urban waste (MSW) is a problem that has spread for years. In Brasília city, lignocellulosic residues (tree pruning), present particular difficulties that result in landfill overload and are closely related to environmental problems. As a technological proposal for energy use and environmental remediation, the objective of this work is to characterize the biofuel constituted by lignocellulosic residues of Brasília. For this, a mixture of the six species with the greatest representativeness in the forest ecosystem of the city was established. The proportionally representative mixture was subjected to torrefaction treatment in a thermogravimetric analyzer (TGA) at temperatures of 225, 250 and 275 °C for 60 minutes under inert conditions. Raw samples and torrefied product were chemically analyzed (proximate, elemental, and calorific analysis). A numerical model was established to determine the kinetics of thermochemical degradation enabling the prediction of samples mass loss at different torrefaction severities. Torrefaction severity was assessed using the Torrefaction Severity Index (TSI) and the Torrefaction Severity Factor (TSF) and models for predicting the properties of torrefied products were statistically evaluated. The gasification of the torrefied product was compared to the raw material, providing information on the use of this biochar for the production of syngas. Finally, the raw product characterization data allowed to establish an optimal mixture through a multicriteria analysis aiming its application as biofuel. Torrefaction treatment showed a significant improvement in the properties of the samples (burning power, homogeneity and hydrophobicity), enhancing it ideal for downstream applications (direct firing and gasification). The TSI and TSF showed accuracy in predicting the chemical properties of the treated products. The obtained results provided quantitative information on the thermal and kinetic improvement of biofuel degradation, allowing information for further investigations concerning its viability and energy potential.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO	3
1.1.1 Objetivo geral	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
1.2 Organização do Trabalho	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Contexto Energético Brasileiro	5
2.2 Biomassa	8
2.2.1 Composição da biomassa	8
2.2.2 Propriedades da biomassa	11
2.2.3 Conversão energética da biomassa	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Estudo de Caso	23
3.2 Seleção das Espécies – Coleta em Campo	25
3.3 Caracterização das Espécies	25
3.3.1 Definição dos blends	26
3.3.2 Experimentos de torrefação	27
3.3.3 Análise Imediata	29
3.3.4 Análise Calorífica	32
3.3.5 Análise Elementar	33
3.4 Índices de Performance de Torrefação	33
3.5 Cinética de Degradação	35
3.6 Gaseificação	37
3.7 Otimização do Blend - Decisão Multicritério	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Caracterização das Espécies	41
4.2 Experimento de torrefação	42
4.3 Análise do produto torrefado	44
4.3.1 Análise Elementar	46

4.3.2	Análise Energética	48
4.4	Índices de Severidade da Torrefação	49
4.5	Análise Estatística das Propriedades do Produto Torrefado e dos Índices de Torrefação	52
4.6	Modelagem Cinética	55
4.7	Gaseificação do blend	57
4.8	Otimização do blend	60
5.	CONCLUSÕES	62
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Matriz energética brasileira (BEN, 2021) e (b) matriz energética mundial (IEA, 2021).....	5
Figura 2 – (a) Matriz elétrica brasileira (BEN, 2021) e (b) geração elétrica por fonte (IEA, 2021)	6
Figura 3 - Etapas do processo de torrefação (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014 - adaptado)	15
Figura 4 - Esquema das propriedades da biomassa submetida à torrefação (CHEN; PENG; BI, 2015 - adaptado).....	18
Figura 5 - Croqui de Lúcio Costa, ilustrando a cinta de arborização das superquadras (COSTA; IPHAN, 2018).....	24
Figura 6 - Pátio do Viveiro II da NOVACAP	25
Figura 7 - Adequação granulométrica das amostras	26
Figura 8 – Esquema da confecção do <i>blend</i> e análises realizadas.....	26
Figura 9 - Equipamento de Termogravimetria <i>Navas Instruments</i> , modelo TGA-2000A (LPF – SFB).....	28
Figura 10 - Diagrama do aparato de torrefação. A) Cilindro de Nitrogênio, B) Controlador de fluxo de gás. C) Analisador Navas TGA 2000A, D) Computador	29
Figura 11 - Calorímetro PARR 6400 (LPF – SFB).....	32
Figura 12 – (a) Rendimento sólido para os três tratamentos de torrefação, (b) curvatura 3D do rendimento sólido, (c) Superfície 3D do DTG e seu respectivo contorno 2D (d).	43
Figura 13 – (a) Comparação do teor de voláteis entre as seis espécies e os <i>blends</i> , (b) comparação do teor de carbono fixo entre as seis espécies e os <i>blends</i> , (c) Correlação linear entre os teores de MV e CF e (d) diagrama ternário da análise imediata	45
Figura 14 – (a) Gráfico de barras da Análise Elementar e (b) diagrama de Van Krevelen.....	47
Figura 15 – (a) Comparação do PCS para de cada espécie e dos <i>blends</i> e (b) EMCI dos <i>blends</i>	48
Figura 16 - (a) Índice de Severidade de Torrefação - <i>IST</i> e (b) curvaturas em 3D do <i>IST</i> . Os traços brancos indicam a transição da torrefação leve para moderada	49
Figura 17 - (a) Perfil do coeficiente de determinação R^2 . (b) Correlação entre perda de massa e FST_{adm} para valor ótimo de a (3.6). (c) Superfície 3D e perfil 2D para o FST_{adm} calculado.....	51
Figura 18 - (a) Correlação linear entre os três índices de torrefação ($(\eta_s)T$, <i>IST</i> e <i>FST</i>) e teor de voláteis, (b) carbono fixo, (c) relações de H/C e (d) O/C do <i>blend in natura</i> e torrefado (225, 250 e 275 °C)	52

Figura 19 – (a) Correlação linear entre os três índices de torrefação (rendimento sólido (η_s) T , IST e FST) e PCS, (b) rendimento energético (η_E) T e (c) EMCI do <i>blend in natura</i> e torrefado (225, 250 e 275 °C).....	53
Figura 20 - (a) Comparação entre rendimentos sólidos experimentais (marcadores) e numéricos (linhas) obtidos com a abordagem de três estágios. (b) Gráfico de Arrhenius: taxas de reação calculadas para os <i>blends</i> tratados a 225, 250 e 275 °C.....	56
Figura 21 – Componentes do gás produtor como função da temperatura para duas atmosferas de gaseificação distintas. (a) CO (ar), (b) CO (vapor d'água), (c) H ₂ (ar), (d) H ₂ (vapor d'água), (e) CO ₂ (ar), (f) CO ₂ (vapor d'água).....	58
Figura 22 – Componentes do gás produtor em função da temperatura de torrefação para duas atmosferas de gaseificação distintas. (a) Ar e (b) Vapor d'água	59
Figura 23 – Eficiência de Gás Frio - EGF (%) em função da temperatura para duas atmosferas distintas de gaseificação. (a) Ar e (b) Vapor d'água	59
Figura 24 – Poder Calorífico Inferior (PCI) em função da temperatura para duas atmosferas distintas de gaseificação. (a) Ar e (b) Vapor d'água	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das propriedades da celulose, hemicelulose e lignina (CHEN; PENG; BI, 2015 - adaptado).....	10
Tabela 2 - Classificação da torrefação e dos produtos do processo (CHEN; PENG; BI, 2015 - adaptado).	16
Tabela 3 - Comparação de desempenho de reatores de torrefação, vantagens e limitações (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012; BATIDZIRAI et al., 2013 - adaptado).....	19
Tabela 4 - Espécies selecionadas a partir da relação entre o número de indivíduos total e a quantidade de pedidos de poda.	25
Tabela 5 - Espécies selecionadas e porcentagem utilizada na formação do <i>blend</i>	27
Tabela 6 - Parâmetros aplicados para a secagem e torrefação do <i>blend</i> de biomassa.....	28
Tabela 7 – Resultados do teor de umidade (%), análise imediata (teor de voláteis, carbono fixo e teor de cinzas em %), análise elementar (CHNO em %) e análise energética (PCS em MJ.kg ⁻¹) em base seca. Foram feitas análises das amostras individuais que compõem o <i>blend</i>	41
Tabela 8 – Análises imediata, elementar, índices de torrefação e parâmetros energéticos dos <i>blends in natura</i> e torrefados (225, 250 e 275 °C)	44
Tabela 9 - Correlação estatística das propriedades imediatas, elementares e energéticas. O ajuste da curva é do tipo A (índice) + B, onde índice = rendimento sólido, <i>IST</i> e <i>TSFdim</i>	54
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) e qualidade do ajuste de curva (R ²).....	55
Tabela 11 - Resultados da análise multicritérios da otimização do <i>blend</i> para aplicação em biocombustíveis.....	61

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

A	Pseudo componente da biomassa <i>in natura</i>	(kg)
ABRAF	Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas	
B	Pseudo componente de fração sólida intermediária	(kg)
BEN	Balanco Energético Nacional	
C	Carbono	(% g)
C	Pseudo componente de fração sólida final (bio-carvão)	(kg)
CF	Carbono Fixo	(%)
CH ₄	Metano	(% g)
CO	Monóxido de Carbono	(%)
CO ₂	Dióxido de Carbono	(%)
C _x H _y	Hidrocarbonetos	
CZ	Teor de Cinzas	(%)
DF	Distrito Federal	
$diff^T$	Desvio entre o rendimento experimental e calculado	
DTG	Derivada Termo gravimétrica	
$E_a i$	Energia de ativação das reações	(Jmol ⁻¹)
EF	<i>Enhancement Factor</i>	
EGF	Eficiência de Gás Frio	(%)
EMCI	<i>Energy-mass co-benefit index</i>	
EPE	Empresa de Pesquisa Energética	
FTS_{adm}	Fator da Severidade da Torrefação adimensional	
GEE	Gases de efeito estufa	
H	Hidrogênio	(%)
H ₂ O	Água	(%)
IEA	<i>International Energy Agency</i>	
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>	
k_i	Taxa cinética de reação	(s ⁻¹)
IST	Índice de Severidade da Torrefação	
LEA	Laboratório de Energia e Ambiente	
LPF	Laboratório de Produtos Florestais	
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração	
m_0	Massa seca antes do tratamento de torrefação	(g)

m_1	Massa seca durante o tratamento de torrefação	(g)
$(\eta_E)^T$	Rendimento energético	(% g)
$(\eta_s)^T, SY$	Rendimento sólido	(% g)
MV	Teor de Voláteis	(%)
N	Nitrogênio	(%)
NOVACAP	Companhia Urbanizadora da Nova Capital	
O	Oxigênio	(%)
OH	Hidroxilas	(%)
OWtE	<i>Organic Waste-to-Energy</i>	
R	Constante Universal dos Gases	(Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
R ²	Correlação linear	
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos	
S	Enxofre	(%)
SFB	Serviço Florestal Brasileiro	
T	Temperatura	(°C, K)
t	Tempo	(s)
TGA	Análise termogravimétrica	
UnB	Universidade de Brasília	
UNICAMP	Universidade de Campinas	
V_1	Pseudo componente volátil da reação da primeira etapa	(kg)
V_2	Pseudo componente volátil da reação da segunda etapa	(kg)
α	Fator exponencial	
p	Correlação linear	

1. INTRODUÇÃO

Estudos ambientais confirmam que o atual crescimento econômico está longe de ser sustentável e de apurar questões econômicas e sociais, como igualdade e bem-estar (CANDELISE; SACCONI; VALLINO, 2021). Além disso, uma população mundial em expansão, somada ao esgotamento dos recursos fósseis, desencadeia o aumento dos níveis de poluição e descarte irresponsável de resíduos, ameaçando a busca pelo equilíbrio natural do meio ambiente (PURKUS et al., 2018; TORKAYESH; MALMIR; RAJABI ASADABADI, 2021).

Milhões de toneladas de materiais residuais são gerados dentro do sistema produtivo atual. A continuidade do antigo modelo de economia linear depende da visão de coleta e destinação de resíduos, que não são eficazes para o nosso competitivo mercado moderno (NADDEO; TAHERZADEH, 2021). Portanto, é almejada a utilização de materiais provenientes de resíduos com escopo de recuperação financeira e de recursos de forma sustentável.

Resíduos sólidos tem recebido muita atenção nos últimos anos como componentes significativos na diversificação de fontes de energia, pois estão prontamente disponíveis em grandes quantidades em todo o mundo a baixo custo (VAMVUKA et al., 2020). No Brasil, resíduos lignocelulósicos urbanos tem sido um problema que leva à sobrecarga dos aterros sanitários e está intimamente relacionado aos problemas ambientais. Os resíduos são geralmente despejados em aterros sanitários ou alocados em espaços abertos, tornando-se suscetível a emissão de metano (CH₄) pela decomposição natural ou até mesmo a incêndios.

Diversos estudos e ações tem sido realizados com sucesso para aplicar as tecnologias de resíduos orgânicos em energia, do termo em inglês *Organic Waste-to-Energy* (OWtE), para o gerenciamento e tratamento de resíduos orgânicos sólidos (SILVA-MARTÍNEZ et al., 2020). No entanto, os resíduos lignocelulósicos apresentam desvantagens intrínsecas relacionadas a elevada umidade e teor de matéria volátil, grande proporção de O/C, menor densidade e poder calorífico e menor capacidade de moagem em comparação ao carvão (VAMVUKA et al., 2020). Essas desvantagens, alinhadas à complexidade do gerenciamento de resíduos, resulta na dificuldade de reconhecer seu potencial como uma significativa fonte de energia, se tornando amplamente subutilizado (SILVA-MARTÍNEZ et al., 2020).

As novas tecnologias de conversão, gestão e aplicação de biomateriais e biocombustíveis podem mitigar a poluição atmosférica, impactando na captura e reciclagem de carbono e no controle do efeito estufa (LIU et al., 2021; LUZ; SOUSA, 2018). A implementação de tecnologias termoquímicas para superar as desvantagens naturais dos resíduos é crucial, pois elas apresentam um potencial promissor para a recuperação e aproveitamento energético dos resíduos urbanos (SILVA-MARTÍNEZ et al., 2020). Dentre as tecnologias termoquímicas, a torrefação aparece como um importante pré-tratamento, pois é um processo de modificação termoquímico que opera entre 200 e 300 °C em atmosfera inerte ou oxidativa com objetivo de melhorar as propriedades da biomassa *in natura* (CAHYANTI; DODDAPANENI; KIKAS, 2020; NIU et al., 2019; SINGH; SARKAR; CHAKRABORTY, 2020).

Um dos maiores gargalos da utilização de resíduos lignocelulósicos urbanos (RSU) é o suprimento contínuo (impactado pela sazonalidade de crescimento das árvores) e necessidade de grandes quantidades para alimentação de sistemas de queima direta ou gaseificação. Dessa forma, a constituição e adequação de mistura de resíduos provenientes de diferentes setores (agropastoril, poda urbana, construção civil, indústria moveleira, comunidades agro extrativas) se torna atraente.

Atrelada as questões de suprimento contínuo, há o problema da não uniformidade das propriedades físico-químicas para uma mesma espécie. Esse desafio é impulsionado quando se trata de uma mistura de espécies, um *blend*. Contudo, a torrefação aparece como uma solução para ambas as questões, diminuindo as desvantagens naturais da biomassa e uniformizando o biocombustível de modo a deixá-lo utilizável na queima direta ou até mesmo para tratamento de correção de solo. Dessa forma, o tratamento constitui uma possível rota de valorização e mitigação da sobrecarga dos aterros sanitários.

Os trabalhos de (QUIRINO et al., 2005; TEIXEIRA; SARMENTO; ALMEIDA, 2005) contribuíram de forma expressiva para o estudo das características das espécies que fazem a arborização da cidade de Brasília, DF. Em ambos os trabalhos foram avaliadas as propriedades imediatas e energética, além de um estudo sobre a densidade básica. Os estudos concluíram que a melhor aplicação para os resíduos da madeira, seria a sua conversão em calor. Aplicação essa estreitamente relacionada às propriedades carbono fixo e materiais voláteis.

No entanto, visando à identificação de diferentes rotas de recuperação energética e a definição de misturas (e suas proporções) ideais para uma determinada aplicação, uma caracterização mais aprofundada sobre cada espécie é necessária. Nesse contexto, esse trabalho visa realizar uma investigação do impacto do tratamento de torrefação em um blend formado por resíduos lignocelulósicos de seis diferentes espécies provenientes das podas de árvores do Distrito Federal, centrado na aplicação do biocombustível nas rotas de gaseificação e queima direta (*co-firing*) (biocarvão e gás de síntese).

O estudo se enquadra no conceito de cidade circular e metabolismo urbano e almeja proporcionar informações essenciais para futuras análises de viabilidade técnico-econômica-ambiental da recuperação dos resíduos de poda urbana da cidade de Brasília e seu entorno. Assim, contribuindo para a tomada de decisões governamentais sobre a gestão de resíduos urbanos, economia circular e redução de emissões de carbono.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo geral

O trabalho tem como objetivo principal a melhoria da performance energética de misturas de biomassas que constituem os resíduos de poda urbana da região do Distrito Federal para o uso em diferentes rotas de valorização. A avaliação foi feita a partir da identificação das espécies de biomassa predominantes na região e da sua sazonalidade. As biomassas identificadas foram submetidas aos tratamentos de torrefação e simulação numérica da gaseificação, assim como, à ensaios químicos, expondo assim características necessárias a viabilização de aproveitamento energético de tal biocombustível.

1.1.2 Objetivos específicos

- Análise química das biomassas *in natura*;
 - Análise imediata, elementar, poder calorífico.
- Ensaios experimentais do pré-tratamento (torrefação) da mistura das biomassas;
 - Análise termogravimétrica (ATG/DTG).
- Análise química dos produtos torrefados;
 - Análise imediata, elementar, poder calorífico.
- Análise de severidade do tratamento;

- Correlação estatística da severidade de tratamento com as propriedades energéticas;
- Simulação numérica de gaseificação;
- Análise multicritério (otimização do *blend* de resíduos de biomassa).

1.2 Organização do Trabalho

Esse trabalho é dividido em 4 principais capítulos:

O capítulo 2 apresenta o referencial teórico a respeito do tema. Primeiramente foi apresentado um cenário energético mundial e do Brasil. Em seguida as propriedades e caracterização da biomassa são revisadas. Uma revisão da literatura sobre os processos e tecnologias de torrefação da biomassa é feita e a descrição de como esse tratamento influencia as propriedades físico-químicas de acordo com a temperatura e suas limitações. Os modelos de cinética de termo degradação durante a torrefação são revisitados. A revisão do processo de gaseificação e sua modelagem numérica também são descritos para exemplificar as diferentes aplicações que podem ser implementadas para o uso do biocombustível.

A seção de Materiais e Métodos é apresentada no capítulo 3. Primeiramente, a seleção e a coleta das espécies envolvidas na composição do *blend* é apresentada. Em seguida a caracterização conduzida e a definição da proporção das espécies no *blend* são descritas. São detalhados os parâmetros utilizados nos processos de torrefação e na simulação da gaseificação. Finalmente, os métodos utilizados (decisão multicritério) para a definição das espécies que proporcionariam um *blend* com propriedades ideais como biocombustível, são apresentados.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos. Neste são descritos os resultados e estabelecida a discussão relacionada à caracterização, torrefação, gaseificação e decisão multicritério. Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões e as perspectivas da pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contexto Energético Brasileiro

A matriz energética brasileira vem evoluindo desde a crise do petróleo da década de 1970 (GEHLING, 2007). A crise dos preços, iniciada em 1973, despertou o governo brasileiro para a necessidade de criar alternativas ao uso do petróleo, por meio de investimentos no setor energético visando à redução dos impactos negativos da dependência desse combustível fóssil e seus derivados para a produção de energia (GEHLING, 2007).

A análise do Balanço Energético Nacional – BEN, feita pela Empresa de Pesquisa Energética - EPE, mostra que atualmente no Brasil a produção de energia provém em sua maioria de fontes renováveis quando comparado com o restante do mundo, que possui uma matriz composta, principalmente, por fontes não renováveis, como carvão, petróleo e gás natural (**Figura 1**).

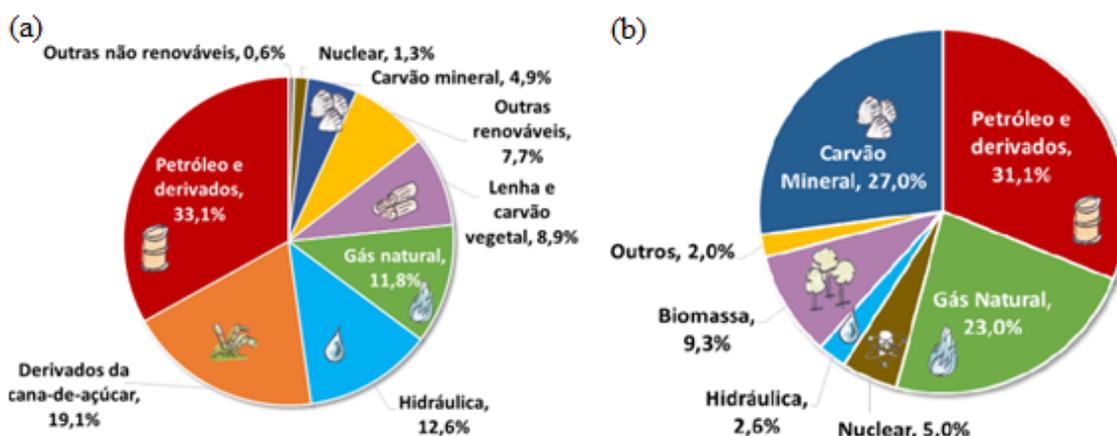


Figura 1 – (a) Matriz energética brasileira (BEN, 2021) e (b) matriz energética mundial (IEA, 2021)

Essa característica é importante, pois as fontes não renováveis de energia são as principais causadoras de emissão de gases de efeito estufa (GEE). Por consumir mais energia de fontes renováveis que outros países, o Brasil emite menor quantidade de GEE por habitante, quando dividimos a emissão de gases estufa pelo número total de habitantes. Um sistema de energia baseado em combustíveis fósseis, torna os países não produtores desse tipo de combustível economicamente dependentes de matérias primas e até desencadeia conflitos militares e geopolíticos (SILVEIRA, 2018).

Analisando o cenário brasileiro (**Figura 2**) quanto às fontes de geração de energia elétrica, é notável o uso de fontes renováveis (EPE, 2021) e o crescimento do uso de biocombustíveis nesse segmento de acordo com os dados fornecidos pela Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency* - IEA).

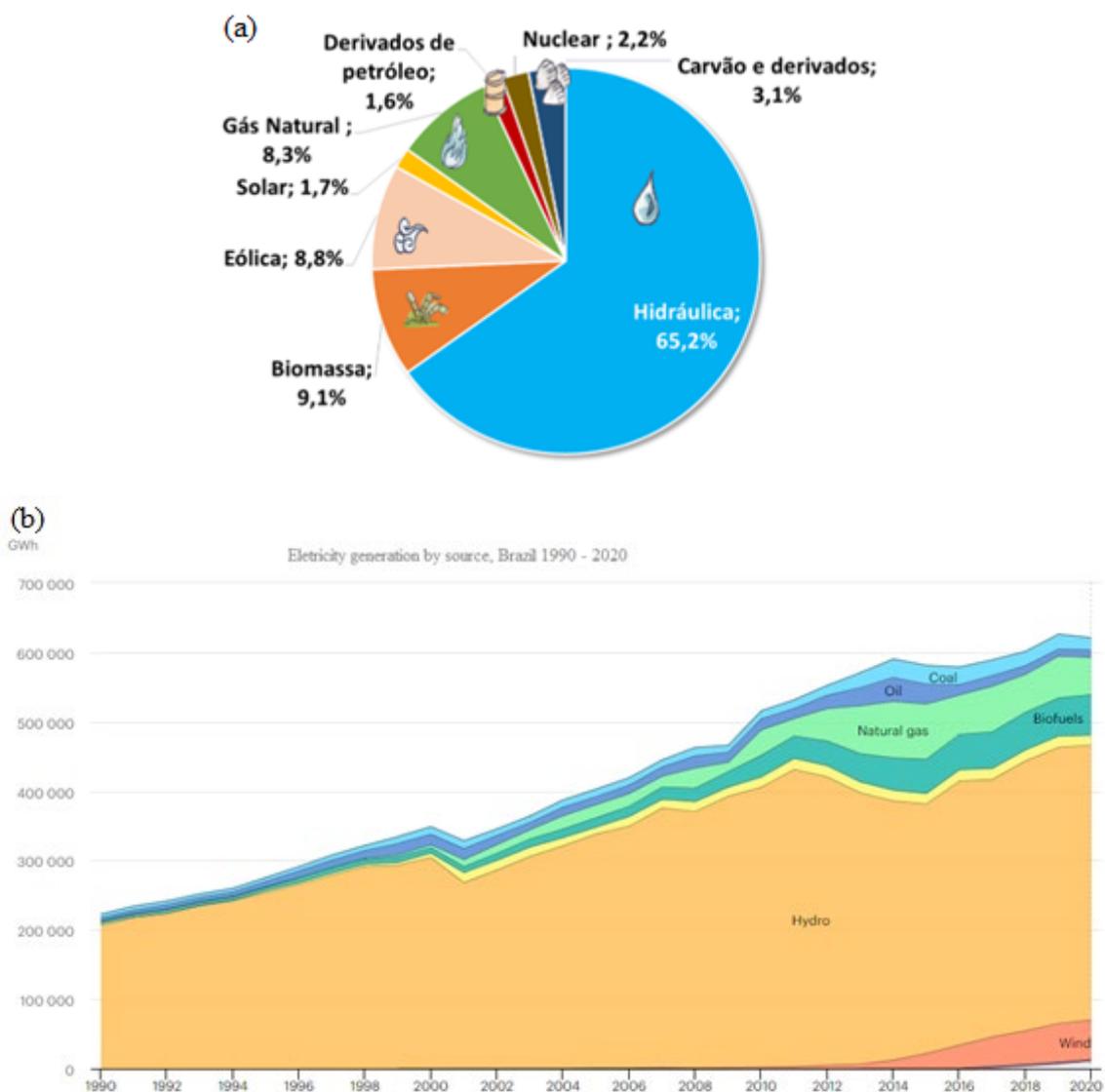


Figura 2 – (a) Matriz elétrica brasileira (BEN, 2021) e (b) geração elétrica por fonte (IEA, 2021)

No contexto atual, a inclusão de fontes renováveis de energia nas políticas energéticas nacionais é fundamental, pois elas se diversificam em contextos socioeconômicos e de produção energética (CUNHA; PRATES, 2005). À medida que a tecnologia se desenvolve, elas podem ser utilizadas como combustíveis alternativos (biodiesel e álcool) no setor de transportes (PACHECO, 2006). Dessa maneira, além de

serem classificadas como ambientalmente corretas, também servem como alternativas viáveis às fontes tradicionais (CUNHA; PRATES, 2005).

As principais fontes renováveis brasileiras de geração são, hídrica e biomassa, seguidas pela eólica e, mais recentemente, solar, de acordo com o balanço energético nacional (BEN, 2021). O uso da biomassa vem crescendo desde suas aplicações em produção de álcool com a cana de açúcar, a partir do programa Pro Álcool de 1975, e na produção de carvão vegetal de florestas plantadas. Segundo dados divulgados pela Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas – ABRAF em 2015, esse tipo de floresta é a principal fonte de matéria prima e importante fator de competitividade para diversos segmentos industriais como papel e celulose, siderurgia, produtos de madeira e móveis. As árvores plantadas são responsáveis por 91% de toda madeira produzida para fins industriais no país, os 9% restantes vêm de florestas naturais legalmente manejada, segundos dados da Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ em 2021.

Mesmo com a popularidade da biomassa no uso energético nos últimos anos, em comparação com nações mais industrializadas, a fração de utilização da biomassa para produção de energia permanece insignificante no total de fontes para produção energética (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012). Embora não seja um dos países pioneiros na torrefação de biomassa, o Brasil tem um grande potencial para implantação em larga escala neste setor devido à sua disponibilidade de biomassa agroflorestal em quantidade e diversidade. A produção agropecuária brasileira é uma das maiores do mundo com condições favoráveis para ampliá-la de forma sustentável (DA SILVA et al., 2018).

Portanto, o uso de tratamentos para melhorar e intensificar o uso desse biomaterial tem sido assunto de muitos estudos nos últimos anos (BARR; KUNG; GHONIEM, 2020; JAMIN et al., 2019; NOZELA et al., 2018). Um detalhamento faz-se necessário para compreender a posição global da biomassa, suas propriedades, vias de degradação termoquímica e os principais tratamentos de modificação térmica que são utilizados para melhor aproveitamento do produto.

2.2 Biomassa

Em sua definição mais ampla, biomassa pode ser descrita como todo material biológico ou orgânico, que foi ou faz parte de um organismo vivo, derivado direta ou indiretamente de um processo de fotossíntese (DA SILVA et al., 2018; HAMES, 2009).

Como a biomassa é um material orgânico que engloba toda a matéria viva, seu conteúdo energético é obtido da luz solar e armazenado na forma de energia química que é então convertida em energia térmica por meio de processos térmicos ou bioquímicos (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012). Devido à infinidade de materiais existentes que se enquadram nessa definição, a gama de usos possíveis das biomassas é bastante heterogênea (PENG et al., 2012). Na atualidade, é dada atenção para sua utilização como insumo combustível nos setores de produção de energia (ARTEAGA-PÉREZ et al., 2015). Os principais tipos de biomassa visados para estes fins são os materiais lignocelulósicos de origem florestal e agrícola, incluindo plantações energéticas e resíduos de processamento e aproveitamento dos produtos restantes do setor (DA SILVA et al., 2018).

A biomassa é um combustível sólido com alto potencial energético. De acordo com a maioria dos preceitos ambientais e sociais, é uma fonte renovável com ciclo neutro em carbono (ACHARYA; DUTTA; MINARET, 2015). As principais maneiras de converter a biomassa em energia são por meio de processos termoquímicos, bioquímicos e combustão direta (SRI SHALINI S et al., 2021; VAN DER STELT et al., 2011).

2.2.1 Composição da biomassa

A biomassa é composta principalmente por celulose, hemiceluloses e lignina, além de extrativos orgânicos e minerais inorgânicos (BAJWA et al., 2018; CHEN; PENG; BI, 2015). Em geral, a composição da parede celular das matérias primas da biomassa tendem a ser formadas por, 40–50% de celulose por massa, 20–40% hemiceluloses e o restante do saldo, 10–25% em lignina, livre de extrativos (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012; BAJWA et al., 2018; CHEN; PENG; BI, 2015).

A composição da biomassa é determinada por ensaios de análise imediata (teores de voláteis, carbono e cinzas), poder calorífico e análise elementar (C,H,N,O e S) (PIRES, 2013). O entendimento da natureza, comportamento das propriedades e características (**Tabela 1**) faz-se necessário para elucidar as particularidades da

torrefação e compreender o processo de decomposição térmica (CHEN; PENG; BI, 2015).

2.2.1.1 Celulose

A celulose, um polímero linear que compõe cerca de 45% da massa seca da madeira, é composta por subunidades de D-glicose ligadas entre si para formar longas cadeias (fibrilas elementares), que são ainda conectadas por ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012). O alto nível de ligação de hidrogênio entre as cadeias dificulta a despolimerização do constituinte, seja quimicamente ou biologicamente (HAMES, 2009), tornando-a importante para a resistência mecânica da madeira. A fibra da parede celular formada pela união de várias microfibrilas de celulose que possuem em determinados pontos arranjos cristalino ou amorfo (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012). É o principal componente da biomassa e sua decomposição ocorre em elevadas temperaturas (315–400°C) devido à alta resistência da sua estrutura cristalina (CHEN; PENG; BI, 2015; TUMULURU et al., 2011).

2.2.1.2 Hemiceluloses

Formada por uma cadeia de polímero de carboidratos complexos e com peso molecular mais baixo que a celulose, a hemicelulose representa em média 30% do peso total da madeira (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012). Possui menores graus de despolimerização em comparação a celulose e sofre maior degradação térmica em temperaturas mais baixas (220–315°C), demonstrando menor termo estabilidade (CHEN; PENG; BI, 2015). A hemicelulose geralmente é liberada como voláteis leves, consequentemente, produzindo menos alcatrão e carvão quando comparada a celulose (TUMULURU et al., 2011).

2.2.1.3 Lignina

A lignina juntamente com a celulose é o polímero mais abundante da natureza (PÉREZ et al., 2002). É um polímero não estruturado e altamente ramificado que preenche os espaços da parede celular entre a celulose, hemicelulose e pectina (TUMULURU et al., 2011). Por possuir uma ligação covalente com a hemicelulose,

permite maior enrijecimento na parede celular conferindo alta resistência à degradação térmica e química (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012; SILVEIRA, 2018), tornando-a de difícil desidratação e, portanto, converte-se de forma mais complexa em carvão que a celulose e hemicelulose (TUMULURU et al., 2011). Sua decomposição ocorre em uma maior faixa de temperatura (160–900°C), de acordo com (CHEN; PENG; BI, 2015).

2.2.1.4 Extrativos

A categoria de extrativos em biomassa inclui todos os materiais vegetais que são extracelulares ou não fazem parte da estrutura tridimensional da parede celular. A definição é baseada no comportamento, em que extrativos são todos os materiais que podem ser facilmente extraídos usando água ou solventes orgânicos, como etanol ou hexano (HAMES, 2009).

2.2.1.5 Cinzas

Cinzas são componentes sólidos inorgânicos remanescentes após a combustão completa do combustível. São geralmente formadas por carbonatos, fosfatos e sulfatos de sílica, cálcio, magnésio, sódio e potássio. Esses componentes podem variar entre diferentes fontes e tipos de biomassa. Alguns elementos minerais podem ser provenientes de sujidades ou impurezas agregadas ao processo de coleta e não são inerentes à biomassa (BATES; GHONIEM, 2012).

Tabela 1 - Resumo das propriedades da celulose, hemicelulose e lignina (CHEN; PENG; BI, 2015 - adaptado)

	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Estrutura	Linear	Ramificada	Tridimensional
Fórmula	$(C_6H_{10}O_5)_m^a$	$(C_5H_8O_4)_m$	$[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0.9-1.7}]_m$
Razão atômica O/C	0,83	0,80	0,47–0,36
Razão atômica H/C	1,67	1,60	1,19–1,53
TDT^b (°C)	315–400	220–315	160–900
Componentes	Glicose	Xilose, glicose, manose, galactose, arabinose e ácido glucorônico	Fenilpropano
Comportamento térmico	Endotérmico (exotérmico se a	Exotérmica	Exotérmica

formação de
carbono for
significativa)

^a m: grau de polimerização

^b TDT: temperatura de decomposição térmica

2.2.2 Propriedades da biomassa

A biomassa em sua forma natural, *in natura*, apresenta certas características que não são vantajosas para o seu melhor aproveitamento em processos de conversão. Isso deve-se a muitos fatores, incluindo propriedades físicas e químicas (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012). Algumas dessas limitações incluem baixo poder calorífico, elevado teor de umidade, natureza higroscópica, grande volume e baixa densidade energética, alto teor alcalino, baixa eficiência de combustão e moagem (CHEN; PENG; BI, 2015; TUMULURU et al., 2011). Para que seja viável e eficiente em aplicações térmicas, é necessário que sejam feitos pré-tratamentos, como a torrefação, para reverter tais características (CHEN; PENG; BI, 2015; LIN et al., 2018)

O teor de umidade é uma propriedade importante dos combustíveis de biomassa, o elevado nível de umidade em um combustível leva a alta perda de energia durante a queima (CHEN; PENG; BI, 2015). Para aprimorar a eficiência energética, melhorar a qualidade do produto energético e reduzir as emissões no processo de conversão termoquímica de energia, a redução do teor de umidade da biomassa desempenha um papel vital (PANG; MUJUMDAR, 2010). O teor de umidade pode ser medido em base seca ou úmida. A diferença é se a massa de umidade é dividida pela massa seca final ou pela massa úmida original, respectivamente (BATES; GHONIEM, 2012). A natureza higroscópica também é prejudicial para o aproveitamento, pois permite a absorção de água pelas paredes celulares (CHEN; PENG; BI, 2015).

A biomassa apresenta elementos que estão diretamente relacionados com o poder calorífico e o potencial de conversão do biocombustível. O carbono (C) em um combustível é a principal fonte de calor liberada da combustão. O hidrogênio (H) tem a mesma característica, no entanto, quanto mais presente esse elemento, menor é o teor de carbono. O oxigênio (O) contido na biomassa é propício a queima, porém quando apresenta um teor elevado acaba por reduzir o poder calorífico. A presença de cinzas também provoca esse comportamento (CHEN; PENG; BI, 2015). Quando submetida a

um processo termoquímico, a quantidade de energia liberada pela biomassa está relacionada ao poder calorífico.

A baixa densidade da biomassa causa problemas relacionados a estocagem e transporte, além do mais devido ao grande volume com baixo valor energético é preciso maior quantidade de biomassa para produzir certa quantidade de energia (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014). Processos termoquímicos são eficazes para melhorar o rendimento líquido (KENNEY, 1990)

A redução de tamanho é um passo importante na análise de biomassa porque os métodos padrão são otimizados e validados para materiais com um tamanho de partícula específico. O tamanho das partículas afetará as taxas de hidrólise, bem como as taxas de degradação (HAMES, 2009). Por se tratar de um material naturalmente fibroso, o processo de moagem é dificultado. O tratamento de torrefação pode reverter essa característica e tornar o produto mais quebradiço e hidrofóbico, facilitando o manuseio, trituração, transporte e armazenamento (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014).

2.2.3 Conversão energética da biomassa

Com a crescente demanda energética e as questões ambientais emergentes, as buscas por novas fontes de energia limpa estão sendo exploradas para evitar possíveis danos decorrentes do aquecimento global e das mudanças climáticas. A biomassa é amplamente distribuída em todo o mundo e geralmente está disponível a um preço relativamente baixo. Poderia, portanto, tornar-se o importante recurso de energia renovável do mundo (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014).

Como mencionado anteriormente, a biomassa apresenta algumas limitações inerentes quanto à sua aplicação como combustível. Sendo alta heterogeneidade, baixo poder calorífico, higroscopicidade, umidade elevada, baixa densidade e grande volume (CHEN; PENG; BI, 2015). Logo a conversão energética é necessária para uma melhor adequação da biomassa para o uso final como biocombustível.

Essas vias de tratamento podem ser classificadas em processos físicos, termoquímicos e biológicos (COUTO et al., 2004). Processos termoquímicos utilizam o calor para produção direta de energia ou para produzir combustíveis secundários com elevada densidade energética (SILVEIRA, 2018). Os tratamentos termoquímicos incluem processos de pirólise, gaseificação, combustão ou incineração que a partir do uso do aquecimento térmico, fazem a transformação físico-química de uma biomassa

em produtos como energia elétrica ou mecânica, produtos químicos e combustíveis. Cada processo tem condições diferente de reação como temperatura, atmosfera e tempo de residência (ATABANI et al., 2022; SILVA-MARTÍNEZ et al., 2020). Esses processos térmicos envolvem a fragmentação de compostos de maior peso molecular em compostos de menor peso molecular por um fornecimento contínuo de calor. Neste processo, produtos voláteis quentes são liberados devido à rápida decomposição do material que produziu diferentes tipos de gases, como hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e uma pequena quantidade de outras séries superiores de hidrocarbonetos (MISHRA; SAHOO; MOHANTY, 2019).

Nos processos físicos, há pouca alteração da composição química da biomassa e é caracterizado pela densificação energética do material, redução da granulometria e prensagem para obtenção de óleos vegetais (GALVÃO, 2018).

Já os processos bioquímicos são realizados com temperaturas mais baixas, próximas a ambiente com teor de umidade elevado e presença de agentes biológicos como as leveduras. Os métodos mais utilizados são a fermentação biológica e digestão anaeróbica, de acordo com (COUTO et al., 2004).

A conversão termoquímica é uma das melhores alternativas na recuperação de energia da biomassa, pois pode obter produtos sólidos, líquidos ou gasosos ou produtos químicos desejados com alta concentração energética, dependendo do tipo de tecnologia utilizada (COUTO et al., 2004).

2.2.3.1 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico que se caracteriza pela decomposição de material, ocorre convencionalmente a temperaturas entre 350–1000 °C sob efeito de um gás inerte, nitrogênio (N₂). A biomassa é primeiramente submetida a uma fase de secagem durante o aumento de temperatura e depois ocorre fase de reação termoquímica que libera materiais voláteis. Esses voláteis são gases condensáveis (bio-óleos) e não condensáveis (líquido pirolenhoso) e o resíduo sólido resultante é o carvão (ATABANI et al., 2022). Esses produtos são recuperáveis energeticamente ou quimicamente. Sistemas mais desenvolvidos de pirólise (pirólise a vácuo e pirólise *flash*) conduzem à formação de produtos diferentes. O gás liberado no processo pode ser utilizado como combustível, assim como o bio-óleo, que também pode ser aplicado como base de

alguns produtos químicos e o produto sólido na combustão direta (KORKMAZ et al., 2009).

Pode ser classificada em pirólise lenta ou rápida, distinguem-se assim, pela taxa de aquecimento e tempo de residência (COUTO et al., 2004). A pirólise é classificada como lenta devido ao maior tempo que o material fica submetido às condições de temperatura determinadas. Produz uma quantidade moderada de sólido e líquido, sendo possível alcançar proporções semelhantes entre os produtos. Por outro lado, a pirólise rápida apresenta maior rendimento de produto final no estado líquido (COUTO et al., 2004).

2.2.3.2 Torrefação

A torrefação é um pré-tratamento térmico no qual a biomassa é submetida a uma atmosfera inerte a temperaturas entre 200–300 °C para que sejam aprimoradas as propriedades da biomassa sólida para geração de energia (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012; CHEN; PENG; BI, 2015). Durante a torrefação, as propriedades da biomassa são alteradas para melhores características do combustível para aplicações de combustão e gaseificação (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012). O nitrogênio (N₂) é o gás comumente utilizado para promover uma atmosfera não oxidativa na maioria dos testes laboratoriais (CHEN; PENG; BI, 2015).

No processo ocorrem três reações principais, sendo: decomposição, devolatilização e despolimerização. As reações de decomposição e despolimerização convertem os macropolímeros em micromonômeros, diminuindo o comprimento da fibra, tornando a biomassa mais porosa e beneficiando o processo de moagem. A melhoria na moagem reduz a robustez das partículas moídas, produzindo uma distribuição granulométrica uniforme adequada para uso em usinas (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014). A devolatilização pode ser definida como um processo de remoção de oxigênio e materiais voláteis da biomassa. Ocorre geralmente uma vez que a temperatura esteja acima dos 200 °C, na qual os voláteis começam a deixar a matriz sólida da biomassa (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014).

A torrefação é composta por quatro etapas, sendo: secagem, pós-secagem, torrefação e resfriamento (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014). O tempo total do ciclo é definido pela soma do tempo de cada etapa, como pode ser visto na **Figura 3**. A temperatura permanece constante durante a secagem e a torrefação, porém com uma

distinção, a energia gasta durante a secagem é maior, enquanto a da etapa da torrefação é muito menor. Como a torrefação e a devolatilização começam apenas acima de 200 °C, a duração da etapa de torrefação, também conhecida como tempo de residência, é medida a partir do momento em que a temperatura da biomassa ultrapassa essa temperatura (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014).

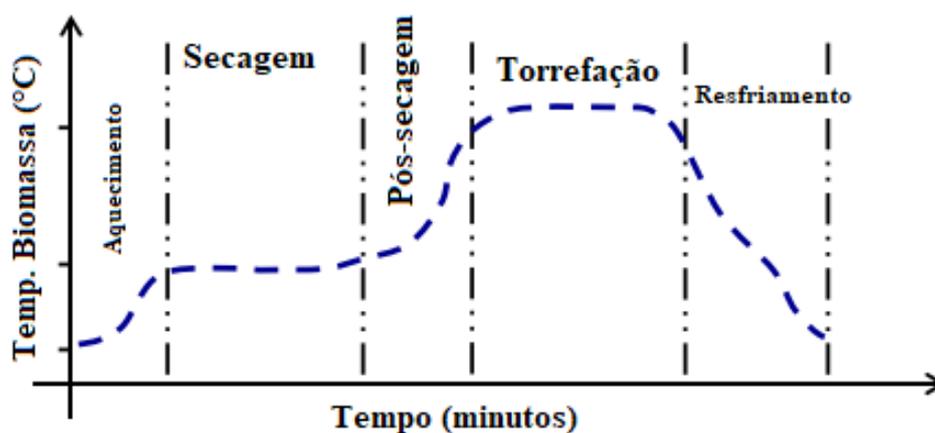


Figura 3 - Etapas do processo de torrefação (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014 - adaptado)

O tratamento de torrefação é conhecido como pirólise leve devido às condições semelhantes entre os processos (CHEN; PENG; BI, 2015). Tendo em vista a faixa de temperatura do pré-tratamento, a torrefação pode ser classificada como leve (200–235 °C), moderada (235–275 °C) e severa (275–300 °C) de acordo com (CHEN et al., 2011b). O rendimento sólido é influenciado pela temperatura elevada e taxa de aquecimento, levando a maior liberação de voláteis, aumentando a taxa de devolatilização. Logo, quanto maior for a temperatura do tratamento e o tempo de residência, maior será o teor de carbono fixo, conseqüentemente, aumentando a densidade energética da matéria (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014). No entanto, temperaturas acima de 300 °C não são recomendadas pela grande liberação de alcatrão e tendência de perda da densidade energética (CARNEIRO; TORRES; ALVES, 2012).

Na torrefação leve, a hemicelulose é termicamente mais degradada, por ser o constituinte mais ativo em comparação com a celulose e lignina que são pouco afetadas. A umidade e os voláteis de baixo peso molecular contidos na biomassa são liberados fazendo com que haja ligeira perda de massa e pouco aumento do poder calorífico. Quando submetida a torrefação moderada, a decomposição da hemicelulose é

intensificada junto com a liberação de voláteis e a celulose passa a ser consumida gradualmente. Em relação ao tratamento severo, a hemicelulose é quase completamente degradada e a celulose passa por grande oxidação e decomposição. A lignina é o constituinte mais difícil de ser degradado termicamente, tornando seu consumo dentro da faixa de temperatura de torrefação mais baixo (CHEN; PENG; BI, 2015; ROUSSET et al., 2011).

A celulose e hemiceluloses são os principais constituintes da biomassa, e pela remoção substancial dessas partes na torrefação severa, o peso e rendimento energético são reduzidos significativamente, porém a densidade de energia do combustível é intensificada em grande parte (SILVEIRA, 2018). O principal produto da torrefação é o combustível sólido, apesar de que também sejam obtidos produtos líquidos (gases condensáveis) e não condensáveis (HUANG et al., 2012). O produto obtido pelo gás não condensável é formado principalmente por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e quantidades pequenas de metano (CH₄), além de tolueno, benzeno, e hidrocarbonetos de baixo peso molecular (BERGMAN et al., 2005). Os gases liberados do processo de torrefação possuem baixo poder calorífico tornando sua aplicação limitada. O produto líquido possui coloração que depende da temperatura do tratamento, podendo ser marrom claro, escuro ou preto (CHEN; KUO, 2011) e apresenta componentes condensáveis como água, ácidos acéticos, álcoois aldeídos e cetonas (PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a).

A **Tabela 2** apresenta um resumo do efeito da temperatura sobre a degradação dos componentes da biomassa e os produtos formados na comparação entre torrefação leve, moderada e severa.

Tabela 2 - Classificação da torrefação e dos produtos do processo (CHEN; PENG; BI, 2015 - adaptado).

Classificação	Leve	Moderada	Severa
Temperatura	200–235 °C	235–275 °C	275–300 °C
Degradação			
Hemicelulose	Leve	Moderada – severa	Severa
Celulose	Pouca	Leve – moderada	Moderada – severa
Lignina	Branda	Branda	Branda
Cor do líquido	Marrom	Marrom escuro	Preto
Produto			
Gás	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , tolueno, benzeno e C _x H _y		
Líquido	H ₂ O, ácidos acéticos, álcoois, aldeídos e cetonas		
Sólidos	Biomassa torrificada e cinzas		

O principal objetivo da torrefação como processo de pré-tratamento da biomassa é produzir um biocombustível com maior poder calorífico ou maior densidade energética (CHEN; PENG; BI, 2015). O produto sólido da pirólise atinge um rendimento energético de 55–65%, o produto sólido da torrefação normalmente retêm 90% da energia inicial contida no combustível original e são adequados para aplicações de gaseificação e queima (BERGMAN et al., 2005; RAGO et al., 2020).

A torrefação é fundamental para contornar as principais limitações da biomassa que são naturalmente desvantajosas para aplicações em processos térmicos. Como visto anteriormente, a biomassa é caracterizada por seu elevado teor de umidade, baixo potencial calorífico, natureza higroscópica e baixa densidade. Através da torrefação é possível aumentar a densidade energética, reduzir a umidade e as razões de O/C e H/C, aumentar a resistência a absorção de água e promover uniformidade nas propriedades da biomassa, tornando-a de melhor manuseio e transporte e facilmente triturada (CHEN; PENG; BI, 2015; NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014; RAGO et al., 2020; SILVEIRA et al., 2019; TUMULURU et al., 2011). Assim, a torrefação é utilizada como pré-tratamento da biomassa, aprimorando a eficiência de outros processos térmicos como pirólise, gaseificação e combustão (CHEN et al., 2018). A **Figura 4** mostra um resumo das mudanças nas propriedades da biomassa antes e após a torrefação.

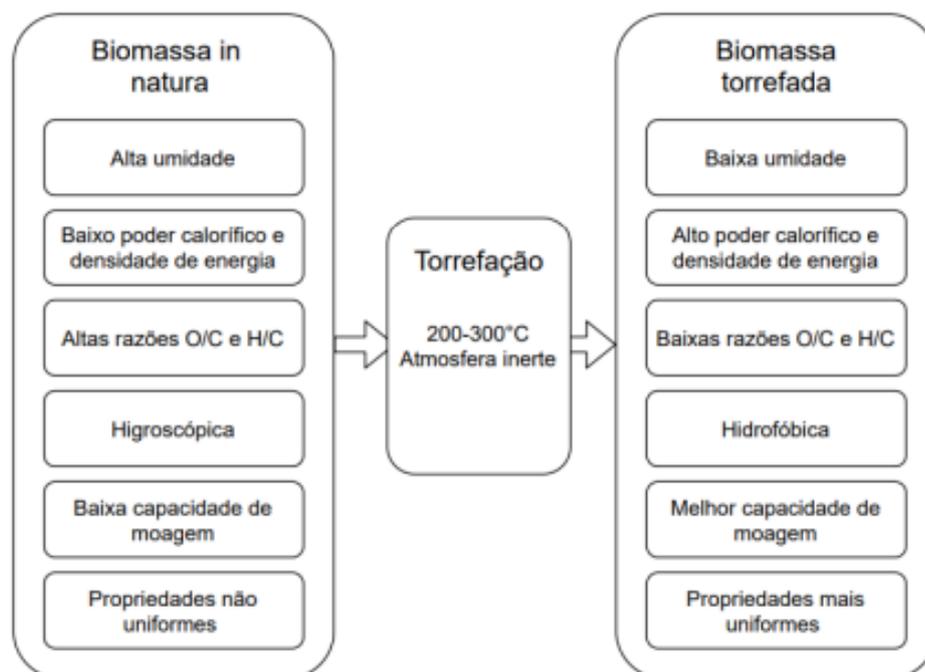


Figura 4 - Esquema das propriedades da biomassa submetida à torrefação (CHEN; PENG; BI, 2015 - adaptado)

A performance do processo é influenciada por alguns fatores além da temperatura, como o tempo de residência, tamanho e formato da partícula e as propriedades do composto. O tamanho da partícula influencia na transferência de calor por condução, entre as partículas da biomassa, e por convecção, entre o reator e a amostra, acarretando em distribuições desiguais de calor, não havendo uniformidade na torrefação para toda a amostra tratada (NHUCHHEN; BASU; ACHARYA, 2014). O tempo de residência é outro fator importante na determinação do desempenho do tratamento e pode permanecer por vários minutos (PENG et al., 2012; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a) ou até horas (WANNAPEERA; FUNGTAMMASAN; WORASUWANNARAK, 2011).

Reduzir o teor de umidade da amostra é fundamental para aumentar a eficiência energética e melhorar a qualidade dos produtos nos processos de conversão termoquímica. A torrefação altera a característica higroscópica da biomassa para hidrofóbica pela desidratação dos grupos de hidroxilas (OH), fazendo com que não haja formação de ligações de hidrogênio provocando uma redução do teor de umidade de forma significativa (BERGMAN; KIEL, 2005). Devido ao processo de desidratação, umidade e voláteis são liberados. Sendo assim, os produtos torrefados apresentam redução de materiais voláteis e aumento de carbono fixo (CHEN; PENG; BI, 2015). Com menor teor de umidade na biomassa, reduz-se também o custo em transporte, além de permanecer mais estável durante longos períodos de armazenagem e com baixo risco de deterioração biológica (CHEN; PENG; BI, 2015).

A biomassa torrefada apresenta um bom rendimento energético. Geralmente 70% da massa é mantida como produto sólido contendo 90% do conteúdo energético inicial e os 30% restantes são convertidos em voláteis contendo apenas 10% do conteúdo energético (BERGMAN et al., 2005). De acordo com PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006, a depender do incremento da temperatura do processo, a madeira torreficada mantém entre 70% e 90% da massa inicial, com redução de 80% para 60–75% do teor de materiais voláteis e de 10 para 3% da sua umidade. (CIOLKOSZ et al., 2011) relataram que o processo de torrefação tem eficiência energética de até 80%. Os balanços de massa e energia mostram o papel fundamental da temperatura no final do

processo de torrefação, de forma que temperaturas mais elevadas proporcionam maior formação de voláteis e, portanto, maiores perdas de massa.

2.2.3.3 Tecnologias de torrefação

Como uma tecnologia promissora de pré-tratamento de bioenergia, a torrefação tem o potencial de dar uma grande contribuição na modificação térmica da biomassa (SILVEIRA, 2018). Grande parte das tecnologias desenvolvidas requerem atualizações técnicas para serem empregadas nas aplicações de torrefação, isso se dá pelo fato de que são baseadas em conceitos de reatores já existentes que foram projetados para outros fins, como secagem ou pirólise (BATIDZIRAI et al., 2013).

A seleção adequada do reator é importante, pois cada um possui características únicas e adequações para lidar com diferentes tipos de biomassa e irão agregar qualidade ao produto torrefado (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012). Porém, quando se conhece as propriedades e aplicações da biomassa, pode-se selecionar um reator que tenha melhor afinidade no tratamento. Assim, não há um reator ou tecnologia que seja superior a outra, exige-se apenas que sejam observados as melhores características e os objetivos para o qual se deseja a torrefação. Todos eles apresentam vantagens e desvantagens (BATIDZIRAI et al., 2013). Algumas das principais tecnologias para reatores industriais e de bancada de torrefação, assim como suas vantagens e desvantagens são apresentadas na **Tabela 3**.

Do ponto de vista do produto, os parâmetros mais importantes são a eficiência da transferência de calor e a qualidade da mistura, pois são fatores essenciais para obtenção de um produto torrefado homogêneo. A capacidade de mudança para uma escala industrial e o fornecimento de energia, elétrica ou térmica, são critérios primordiais para seleção de uma tecnologia.

Tabela 3 - Comparação de desempenho de reatores de torrefação, vantagens e limitações (ACHARYA; SULE; DUTTA, 2012; BATIDZIRAI et al., 2013 - adaptado).

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Leito móvel	Simple e baixo custo Elevada transferência de calor Sem partes móveis Grande variedade de biomassas	Grandes quedas de pressão Difícil controle de temperatura Torrefação desigual Limitado tamanho da biomassa
Tambor	Bom controle do processo	Dificuldade na medição e controle

rotativo	Aquecimento direto e indireto Transferência de calor uniforme Grande variedade de biomassas	da temperatura Baixa transferência de calor Custo elevado Sistema de difícil ampliação para larga escala
Forno de múltiplo aquecimento	Desenhado para secagem Bom controle de temperatura e tempo de residência Possibilidade de grande escala	Capacidade volumétrica limitada Processo menos sustentável Requer vedação adequada
Leito fluidizado	Boa transferência de calor Possibilidade de grande escala	Menor resposta de temperatura Restrição no tamanho da partícula Grandes quedas de pressão
Reator tipo parafuso	Baixo custo Grande variedade de biomassas Melhor fluxo da biomassa Tecnologia maturada	Torrefação desigual Baixa transferência de calor Requer vedação no eixo Potencial limitado de escala
Micro-ondas	Transferência de calor por radiação Grandes partículas de biomassa Bom controle de temperatura Modular Menor tempo de residência com elevada transferência de calor	Sistema ainda conceitual Aquecimento não uniforme Necessidade de energia elétrica Necessidade de integração com outros aquecedores convencionais

A biomassa torrificada pode ser empregada na peletização, briquetagem, plantas de co-combustão e gaseificação para geração de energia térmica (RIBEIRO et al., 2018).

2.2.3.4 Gaseificação

A gaseificação é um processo de tratamento térmico para conversão da biomassa, ou qualquer combustível sólido ou líquido, em um gás energético (*syngas*), sob elevadas temperaturas através da oxidação parcial da matéria. Dentre os processos de conversão termoquímicos (pirólise, gaseificação e combustão), a gaseificação é a técnica mais promissora para explorar o potencial energético da biomassa e outros resíduos e transformá-los em biocombustíveis (HAMEED et al., 2020). O gás

proveniente do processo, também conhecido como gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), pode ser empregado na produção de calor, energia e produtos químicos (KU; JIN; LIN, 2017).

A gaseificação pode ser considerada como a tecnologia de maior eficiência e sustentabilidade em comparação à combustão e pirólise, sendo largamente utilizada em grande escala para conversão de biomassa e resíduos sólidos (CHEN et al., 2011a; MARCANTONIO et al., 2020). O processo é dividido em diferentes etapas que ocorrem dentro do gaseificador, começando pela secagem da biomassa com temperatura de até $100\text{ }^\circ\text{C}$, na qual a umidade é transformada em vapor (SANSANIWAL et al., 2017). A pirólise é a segunda etapa do processo, ocorre em um intervalo de temperatura maior, $125\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$, e é quando há maior perda de massa da biomassa devido a fragmentação das partículas por meio da vaporização de partes voláteis, com formação do produto gasoso, além da formação do composto sólido com maior concentração de hidrocarbonetos (SANSANIWAL et al., 2017). A zona de combustão é fundamental para definir a qualidade e o tipo do produto final (SANSANIWAL et al., 2017), é o momento da injeção do agente gaseificante que irá reagir com os gases formados pela pirólise em uma combustão parcial. A etapa final é a gaseificação, com elevadas temperaturas $650\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, os agentes gaseificantes (ar ou vapor), reagem com o carbono do carvão obtido pela pirólise e liberam compostos gasosos que formam o gás de síntese (LI; CHEN, 2018).

O gás resultante no processo é composto por diferentes gases como, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2), metano (CH_4), bem como C_xH_y leves, mas também hidrocarbonetos mais pesados, como alcatrão, que se liquefaz em temperaturas entre $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ (HAMEED et al., 2020). A proporção desses componentes depende da composição da biomassa, do agente gaseificante (ar, vapor, oxigênio) e da temperatura do processo (LI; CHEN, 2018). A qualidade do gás de síntese pode ser avaliada por baixos níveis de N_2 e CO_2 , elevados teores de H_2 e CO e alto poder calorífico inferior (PCI) (MARCANTONIO et al., 2020).

O desempenho do processo de gaseificação pode ser avaliado pela composição do gás produzido (CO , CO_2 e H_2), os valores de PCI e a eficiência do gás frio (EGF). O poder calorífico inferior (PCI) é a quantidade de calor gerado pela combustão completa da biomassa menos o calor latente do vapor d'água. A eficiência de gás frio é definida como a relação entre a energia química do gás de síntese e a energia química da biomassa que alimenta o reator (ADÁNEZ-RUBIO et al., 2020; BACH; NGUYEN; LEE, 2019).

Os agentes de gaseificação podem ser ar, vapor e oxigênio, ou suas misturas, que interagem com a matéria-prima para favorecer ou desfavorecer a formação de CO, CO₂ e H₂, elevando ou diminuindo o poder calorífico e a eficiência do gás frio. A utilização do ar como agente é mais comum devido ao menor custo, no entanto, o *syngas* acaba sendo diluído devido a elevada quantidade de nitrogênio, ocorrendo a redução do seu poder calorífico (ADÁNEZ-RUBIO et al., 2020; BACH et al., 2019). Uma forma de mitigar esse problema é com a utilização de oxigênio como agente gaseificante, já que o produto resultante do processo apresenta maiores valores de poder calorífico (LI; CHEN, 2018). O vapor como agente favorece maiores rendimentos de hidrogênio no gás do produto. Além disso, a gaseificação a vapor resulta em menor formação de alcatrão porque é transformado em CO e H₂ por meio de reação de troca água-gás e melhor rendimento com maior poder calorífico (ADÁNEZ-RUBIO et al., 2020; BACH et al., 2019).

O tipo de reator de gaseificação é um parâmetro importante para o processo. Os gaseificadores são de vários tipos, baseados na interação entre a matéria-prima e o sentido do fluxo do agente gaseificador, contracorrente, fluxo cruzado ou co-corrente. A fonte de calor que pode ser externa ou interna e o tempo de residência na zona de reação, pode variar de muitas horas a alguns minutos (GRACIOSA et al., 2012). Os principais reatores que podem ser empregados na gaseificação de biomassa são o de fluxo arrastado, leito fixo, leito fluidizado, forno rotativo e reator de plasma (HAMEED et al., 2020).

Muitos dos problemas da gaseificação estão relacionados às propriedades do combustível (PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006b). A biomassa, como já mencionado, apresenta certas características que não são interessantes para aplicação direta em processos termoquímicos, sendo necessária a submissão a pré-tratamentos para aprimorar esses fatores. A torrefação pode ser um método potencial para melhorar as propriedades do combustível da matéria-prima de biomassa e, assim, superar as desvantagens da biomassa para gaseificação (ABDULYEKEEN et al., 2021; BACH et al., 2019; CHEN; PENG; BI, 2015; KUO; WU; CHEN, 2014; SANTANNA; SILVEIRA; CALDEIRA-PIRES, 2021). A torrefação aumenta o carbono fixo e reduz as relações H/C e O/C, o que pode influenciar os equilíbrios das reações da gaseificação e pode favorecer a oxidação incompleta do carvão ($2C+O_2\rightarrow 2CO$) e a reação de Boudouard ($C+CO_2\rightarrow 2CO$) (BACH; NGUYEN; LEE, 2019; SANTANNA;

SILVEIRA; CALDEIRA-PIRES, 2021). A eficiência de gás frio (EGF) também é aprimorada pela torrefação (CHEN et al., 2011a).

A utilização de biomassa torrefada como matéria-prima para a gaseificação proporciona uma melhora na eficiência do processo de gaseificação, do rendimento e qualidade do *syngas* e a redução do alcatrão (ABDULYEKEEN et al., 2021). BACH et al., 2019; CHEN et al., 2011a; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006b; SARKAR et al., 2014 concluíram que a gaseificação precedida da torrefação obteve resultados melhores para a EGF e o PCI. O trabalho feito por (PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006b) constata que se o calor produzido no gaseificador for utilizado para conduzir as reações de torrefação da madeira, então a exergia química preservada no gás de síntese aumenta desde que tanto a madeira quanto os voláteis liberados na torrefação sejam introduzidos no processo de gaseificação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado em parceria institucional entre Universidade de Brasília (Departamento de Engenharia Mecânica) e o Serviço Florestal Brasileiro (SFB – Área de energia da biomassa). Dessa forma, permeou o Laboratório de Energia e Ambiente (LEA-UnB) e o Laboratório de Produtos Florestais (LPF-SFB), onde foram feitas as análises termogravimétricas, caloríficas e imediatas. As análises elementares foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas (LRAC-UNICAMP).

3.1 Estudo de Caso

Brasília é, sem dúvida, o produto mais expressivo e representativo do urbanismo modernista que marcou o cenário do século XX (BATISTA, 2001). Inserida no Cerrado, considerado o segundo maior bioma do país em área (RIBEIRO; WALTER, 1998), a capital do país foi planejada dispondo de amplos espaços livres, rodeada por zonas de proteção, não edificáveis, contendo bosques e áreas verdes (COSTA E LIMA, 2009). Foi proposto pelo Relatório do Plano Piloto (1957) escrito por Lúcio Costa, que fossem então feitos plantios homogêneos de espécies em uma espécie de cinta ao redor das superquadras, pois dessa forma a vegetação auxiliaria na diferenciação das mesmas (**Figura 5**). No entanto, a maioria das espécies plantadas eram exóticas, ou seja, não

faziam parte do ecossistema do Cerrado, e acabaram apresentando problemas de adaptação e morreram, deixando as quadras quase sem árvores (COSTA E LIMA, 2009). Dado a esse problema, os espaços livres passaram a ser arborizados, em grande parte, sem projeto, com introdução de espécies nativas do bioma local e aumentando a diversidade biológica (LIMA; SILVA JÚNIOR, 2010). Por essa razão não houve um planejamento, à época, a respeito da utilização dos resíduos de podas dessas áreas verdes.

Atualmente, a empresa responsável pela manutenção de Brasília e as cidades do entorno é a NOVACAP. O manejo e a poda das árvores são realizados a partir da separação dos galhos com maior espessura para armazenagem no pátio do viveiro II (**Figura 6**) dos galhos mais finos e folhas (triturados para adubação das mudas que são mantidas em estufas). Devido a quantidade de biomassa que está exposta a céu aberto no pátio da empresa e os problemas causados pela emissão de metano (CH₄) e os constantes incêndios que ocorrem no local, faz-se necessário um estudo sobre a viabilidade do aproveitamento desse material por meio de pré-tratamentos para geração de biocombustível.

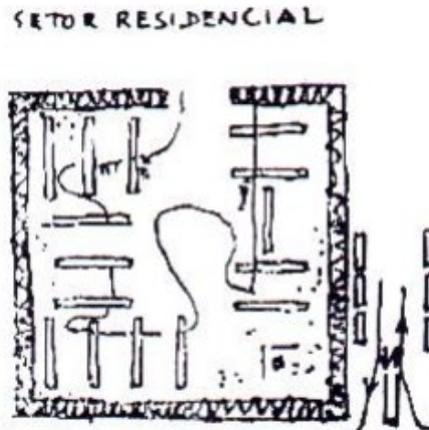


Figura 5 - Croqui de Lúcio Costa, ilustrando a cinta de arborização das superquadras (COSTA; IPHAN, 2018)



Figura 6 - Pátio do Viveiro II da NOVACAP

3.2 Seleção das Espécies – Coleta em Campo

Para determinação das espécies foi necessária uma visita a empresa responsável pela urbanização da cidade de Brasília, a NOVACAP. A partir do cruzamento das informações das quantidades de indivíduos de cada espécie e o número de pedidos de poda de cada uma foi possível, então, definir as 6 principais que tem maior representatividade no ecossistema da cidade. As espécies selecionadas, em ordem de amostragem estão apresentadas na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Espécies selecionadas a partir da relação entre o número de indivíduos total e a quantidade de pedidos de poda.

Espécie	Nome popular	Nº de indivíduos	Nº de pedidos de poda
<i>Mangifera indica</i>	Mangueira	4005	3754
<i>Ficus benjamina</i>	Ficus	2311	2916
<i>Pelthophorum dubium</i>	Cambuí	1891	2253
<i>Persea americana</i>	Abacateiro	1898	1996
<i>Anadenanthera colubrina</i>	Angico	658	855
<i>Tapirira guianensis</i>	Pombeiro	744	761

3.3 Caracterização das Espécies

Foram selecionadas de 5 a 6 amostras de cada espécie com mínimo de 5 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento, excluindo-se assim galhos mais finos e com folhas.

As amostras com casca passaram pela carpintaria do LPF para adequações do material em pedaços menores para então serem triturados no moinho de martelos da fabricante Lipel e depois classificados (peneirados) para atingir a granulometria adequada para as análises (60 *mesh*) conforme mostrado na **Figura 7**.



Figura 7 - Adequação granulométrica das amostras

3.3.1 Definição dos *blends*

A ilustração do *framework* proposto no presente trabalho está esquematizada na **Figura 8**.

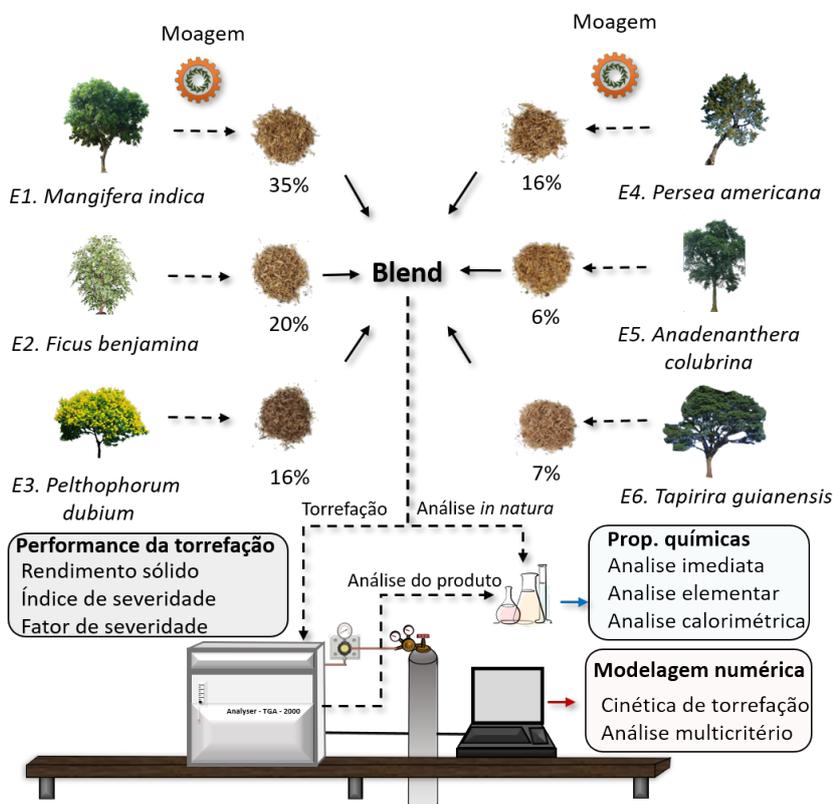


Figura 8 – Esquema da confecção do *blend* e análises realizadas.

Os *blends* foram definidos por diferentes proporções de cada espécie, calculada com base no número de indivíduos de cada espécie dividido pela somatória da quantidade total (6 espécies), sendo assim constituída conforme mostra na **Tabela 5**. As amostras foram pesadas individualmente em balança de precisão de dois algarismos. O *blend* foi confeccionado a partir da mistura das espécies nas proporções definidas (**Tabela 5**). As amostras foram inseridas em sacos de polietileno transparente para posterior tratamento de torrefação e análises de caracterização do material *in natura*.

Tabela 5 - Espécies selecionadas e porcentagem utilizada na formação do *blend*

Código	Espécie	Porcentagem
E1	<i>Mangifera indica</i> (mangueira)	34,80%
E2	<i>Ficus benjamina</i> (ficus)	20,08%
E3	<i>Pelthophorum dubium</i> (cambuí)	16,43%
E4	<i>Persea americana</i> (abacateiro)	16,49%
E5	<i>Anadenanthera colubrina</i> (angico)	5,72%
E6	<i>Tapirira guianensis</i> (pombeiro)	6,47%

3.3.2 Experimentos de torrefação

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra, perda ou ganho, é determinada em função da temperatura e/ou tempo, durante o período em que a amostra está submetida a uma determinada temperatura (LEE et al., 2021; MISHRA; SAHOO; MOHANTY, 2019).

A torrefação do *blend* foi realizada em um analisador termogravimétrico (ATG) que comporta macro amostras (~3 g), permitindo a investigação dos eventos térmicos e degradação durante o aprimoramento energético da biomassa *in natura*. Foi utilizado o equipamento da fabricante *Navas Instruments*, modelo TGA-2000A (**Figura 9**) em ambiente com temperatura controlada em 23 °C.



Figura 9 - Equipamento de Termogravimetria *Navas Instruments*, modelo TGA-2000A (LPF – SFB)

Os parâmetros do tratamento de torrefação estão listados na **Tabela 6**. A atmosfera foi mantida inerte (0% de Oxigênio) com fluxo constante de Nitrogênio com vazão de $3,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras ($2,60 \pm 0,05\text{g}$) foram inseridas no carrossel do equipamento em cadinhos de cerâmica com tampas. As análises foram conduzidas em triplicata e seus valores médios e os desvios padrão foram considerados. Antes do início da torrefação, as amostras passaram pelo procedimento de secagem a $104 \text{ }^\circ\text{C}$ até a estabilização da variação de perda de massa. O sistema, controlado por um computador, possibilitou a caracterização dinâmica da degradação e do comportamento térmico em três temperaturas de torrefação, 225 , 250 e $275 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 6 - Parâmetros aplicados para a secagem e torrefação do *blend* de biomassa

Procedimento	Tempo	Aquecimento	Temperatura
Secagem	Estabilização da massa	$20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$104 \text{ }^\circ\text{C}$
Torrefação	60 min	$7 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$225 \text{ }^\circ\text{C}$ $250 \text{ }^\circ\text{C}$ $275 \text{ }^\circ\text{C}$

Foram calculadas as porcentagens de perda de massa e o rendimento sólido ao longo do tempo. A análise na macro escala térmica determina os perfis dinâmicos da perda de massa de acordo com a temperatura do tratamento (LIN et al., 2019a; SILVEIRA, 2018; SILVEIRA et al., 2017). O rendimento sólido, *solid yield* (SY), avalia a degradação térmica e severidade do tratamento de torrefação (LIN et al.,

2019a; SANTANNA et al., 2020). As respectivas **Equações (1) e (2)** são expressadas por (LIN et al., 2017).

$$\text{Perda de massa}^T(t) = 100 - \left(\frac{m_i(t)}{m_o} \times 100 \right) \quad (1)$$

$$\text{Rendimento sólido}(\eta_s)^T(t) = 100 - \text{Perda de massa} \quad (2)$$

Onde m_o representa a massa seca antes da torrefação; m_i é o valor da massa sólida durante o tratamento; t é o tempo de residência que a biomassa foi exposta àquela determinada temperatura e T é a temperatura do experimento. A partir das curvas da análise TG, foi possível determinar a DTG (derivada da curva) a fim de se obter as taxas de conversão durante a torrefação do *blend* de biomassa. Com a curva DTG é possível identificar em quantas etapas ocorrem a decomposição térmica ou a degradação da matéria (IVANOVSKI et al., 2022). O esquema da **Figura 10** ilustra o fluxograma do tratamento de torrefação dos *blends*.

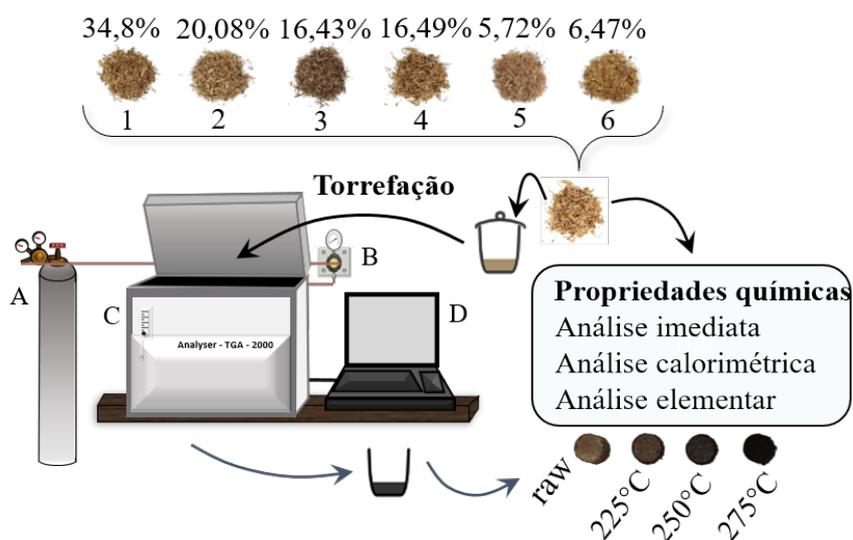


Figura 10 - Diagrama do aparato de torrefação. A) Cilindro de Nitrogênio, B) Controlador de fluxo de gás. C) Analisador Navas TGA 2000A, D) Computador

3.3.3 Análise Imediata

Todos os ensaios foram feitos em concordância com as normas em relação a reprodutibilidade. Passaram pela análise imediata todas as amostras individuais além dos *blends* (*in natura* e torrefados a 225, 250 e 275 °C).

3.3.3.1 Teor de Umidade

A análise de teor de umidade de cada material foi determinada conforme a norma ISO 18134-1 de 2015. As amostras individuais, após o corte dos galhos em pedaços menores pela carpintaria do LPF, foram separadas em badeiras de alumínio com $300\text{g} \pm 0,5\text{ g}$ e inseridas em uma estufa com temperatura de $105 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ e mantidas até a estabilização da massa com medições feitas a cada hora. Segundo a norma, a variação da massa não deve exceder 0,2% para que seja considerada constante. A **Equação (3)** foi utilizada para o cálculo do teor de umidade nas espécies individuais.

$$M_{umidade} = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde m_1 refere-se a massa (g) da bandeja vazia; m_2 é a massa (g) da amostra antes da secagem e m_3 é a massa (g) da amostra após 1 h na estufa.

3.3.3.2 Teor de Voláteis - MV

Para a determinação do teor de voláteis, com base na norma ISO 18123 de 2015, o material após o corte na carpintaria, precisou passar pelo moinho de martelos e por peneiramento até atingir a granulometria determinada pela norma de 60 *mesh*, abertura de 0,250 mm. As amostras foram pesadas (1,2 g) e inseridas em placas de Petri e mantidas na estufa durante 12 h a temperatura de $105 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ para que seja considerada como base seca. Após o período de estufa, as amostras foram colocadas em cadinhos de cerâmica com tampas, previamente pesados e calcinados, e posicionados em duplas dentro da mufla já aquecida a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante um período de 7 min com a porta fechada. Após o aquecimento, os cadinhos foram retirados e ficaram resfriando ao ar livre, até atingir uma temperatura mais baixa, e então colocados no dessecador com sílica gel e feito vácuo e deixados por no mínimo 10 min para a segunda pesagem. O teor de voláteis foi determinado pela média dos valores obtidos, por duplicata, utilizando-se a **Equação (4)**.

$$M_{voláteis} = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100 \quad (4)$$

No qual m_1 é a massa (g) do cadinho, sem tampa; m_2 é referente a massa (g) do cadinho com a amostra e m_3 é a massa (g) do cadinho com a amostra após a estufa.

3.3.3.3 Teor de Cinzas - CZ

As análises do teor de cinzas foram feitas no mesmo equipamento onde foram realizadas as torrefações, o *Navas Instruments*, modelo TGA-2000A da **Figura 9**. A norma utilizada pelo procedimento do ensaio foi a ISO 18122 de 2015. O ensaio foi feito em triplicata e o valor médio dos resultados foi considerado. Após a seleção do programa de cinzas, as amostras foram inseridas nos cadinhos, previamente pesados pela balança do equipamento, com aproximadamente 2 g de massa. Os cadinhos passam por um processo de secagem a 105 ± 2 °C até a estabilização da massa e depois são aquecidos em atmosfera inerte até 550 °C durante 3 h com pesagem constante de cada cadinho dentro do carrossel do aparato. Os resultados gerados são plotados em uma tabela pelo *software* do aparelho. A fórmula para cálculo do teor de cinzas é, segundo a **Equação (5)**.

$$CZ = \left(\frac{m_1 - m_0}{m} \right) \times 100 \quad (5)$$

No qual m_0 é a massa (g) do cadinho; m_1 é a massa (g) do cadinho com a amostra e m é a massa (g) do cadinho com amostra após a combustão.

3.3.3.4 Teor de Carbono Fixo - CF

O percentual de *CF* é referente a quanto de material sobra para ser queimado no estado sólido, ou seja, após a evaporação dos compostos voláteis e descontado o percentual das cinzas, é o que resta do insumo físico. O cálculo do teor de carbono fixo foi calculado conforme a norma NBR 8112 de 1986 onde se subtrai do todo a soma dos resultados de teor de voláteis e de cinzas, de acordo com a **Equação (6)**.

$$CF = 100 - (M_V + CZ) \quad (6)$$

Em que *CF* é a porcentagem de carbono fixo do material; M_V o percentual de voláteis e *CZ* é o percentual de cinzas.

3.3.4 Análise Calorífica

A análise calorífica foi realizada para as espécies e para os *blends* a fim de se obter o poder calorífico superior (PCS). A oportunidade potencial de aplicação para uso final de um combustível sólido pode ser avaliado pelo PCS atingido (LIN et al., 2019b).

O ensaio foi regido pela norma ISO 1928 de 2009 para a calibração do calorímetro da fabricante PARR, modelo 6400 (**Figura 11**) e a norma ISO 17225-1 de 2014 para o cálculo do PCS. Todas as amostras passaram por um período de secagem de um dia em estufa a 105 ± 2 °C para garantir que a umidade não afetasse os resultados do teste.



Figura 11 - Calorímetro PARR 6400 (LPF – SFB)

O ganho do PCS foi determinado pelo fator de aprimoramento, *enhancement factor* (EF), que foi calculado a partir da razão entre o PCS obtido pelos *blends* tratados (torrefados) e o valor do *blend* não tratado, em função da temperatura de tratamento. Assim foi possível também obter o rendimento energético $(\eta_E)^T$, que é definido pela relação do conteúdo energético da biomassa torrificada e da biomassa bruta, e é equivalente à multiplicação entre o rendimento sólido $(\eta_s)^T$ e o fator de aprimoramento (EF) (CHEN; PENG; BI, 2015). As **Equações (7)** e

(8) são descritas por (LIN et al., 2019a; SILVEIRA et al., 2020a) foram utilizadas para o cálculo.

$$EF^T = \frac{PCST_{Tratado}^T}{PCST_{N\grave{a}o\ tratado}^T} \quad (7)$$

$$(\eta_E)^T = (\eta_S)^T \times EF^T \quad (8)$$

3.3.5 Análise Elementar

Foram enviadas ao laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade de Campinas – UNICAMP quatro amostras do *blend* com casca (*in natura*, 225 °C, 250 °C e 275 °C) em granulometria de 60 *mesh* para que fosse realizada a caracterização elementar de cada uma. O equipamento utilizado pelo laboratório para determinação de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S), foi o analisador da fabricante Elementar, modelo *Vario MACRO Cube* com uma balança microanalítica, seguindo as normas ASTM E777/2008 e E778/2008. O valor do conteúdo de oxigênio (O) foi obtido por diferença.

3.4 Índices de Performance de Torrefação

O desempenho da torrefação, geralmente quantificado pela intensidade do tratamento, dependendo da temperatura e do tempo de residência, resulta em ampla variação nas propriedades da biomassa tratada (CAHYANTI; DODDAPANENI; KIKAS, 2020; NIU et al., 2019; ONG et al., 2020). A modificação das propriedades da biomassa por tratamento térmico depende em grande parte da severidade do processo de torrefação (BARR; KUNG; GHONIEM, 2020). A literatura relacionada relata a avaliação do desempenho do tratamento térmico definindo índices de severidade (KUNG; THENGANE; GHONIEM, 2020).

Fatores de severidade da torrefação são amplamente utilizados na literatura para descrever de forma abrangente a severidade do tratamento térmico e os mecanismos de reação. Além do rendimento sólido (η_s), o Índice de Severidade da Torrefação (*IST*) (CHEN et al., 2014; SILVEIRA et al., 2020b; UBANDO et al., 2020) e o Fator de Severidade da Torrefação (*FST*) (CHEN et al., 2019; SILVEIRA et al., 2020b) foram destacados como métricas adimensionais confiáveis para quantificar o desempenho da torrefação enquanto mitiga a variabilidade da perda de massa entre diferentes espécies de biomassa lenhosa (SILVEIRA et al., 2020b). A perda de massa é o primeiro indicador comumente utilizado para avaliar a severidade de torrefação, quanto mais alta

a temperatura e/ou a duração do tratamento, ocorre uma elevada degradação da matéria, resultando em uma maior perda de massa, ou menor rendimento sólido (η_s) (CHEN et al., 2019). Alguns estudos mostraram que o *IST* proporciona a correlação (distribuição linear) entre a severidade da torrefação e as propriedades básicas e energéticas, especialmente para materiais lignocelulósicos (CHEN et al., 2014, 2015; LIN et al., 2020; ZHANG et al., 2018)

Um outro parâmetro adimensional utilizado é o fator de aprimoramento, *enhancement factor* (EF), por ser mais facilmente acessível em comparação aos índices de severidade (*IST*). Além do mais, a aplicação desse fator se mostrou útil avaliando as correlações com o rendimento sólido (η_s), análises elementar e imediata (KUNG; THENGANI; GHONIEM, 2020).

Os índices de perda de massa, EF e o *IST* são baseados em propriedades físicas medidas na biomassa *in natura* e torrefada, por outro lado, o *FST* considera as condições operacionais do tratamento (CHEN et al., 2019). As **Equações (1), (2), (9) e (10)** representam os índices que serão utilizados nesse trabalho.

$$IST^T(t) = \frac{100 - (\eta_s)_{(t)}^T}{100 - (\eta_s)_{(80)}^{(275)}} \quad (9)$$

$$FST(t) = \log \left[t^a \times \exp \left(\frac{T_H}{14,75} \right) \right] \quad (10)$$

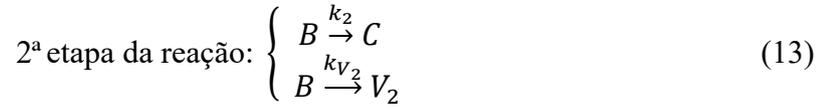
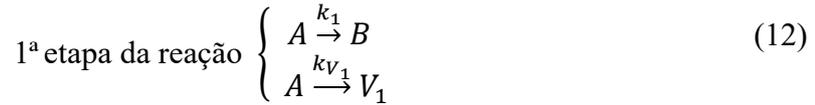
Pode ser observado que na equação (9), o *IST* pondera a redução do rendimento sólido em decorrência do aumento de temperatura e do tempo ($(\eta_s)_{(t)}^T$) com o rendimento sólido da condição de tratamento mais severa ($(\eta_s)_{(80)}^{(275)}$, $T=275$ °C e $t=80$ min). Já na **Equação (10)** o *FST* considera a natureza da biomassa e a sensibilidade intrínseca das espécies de madeira através da introdução do fator exponencial a , que deve ser determinado (CHEN et al., 2019). O tempo de tratamento é definido por t (min) e T_H é a temperatura de reação (225, 250 e 275°C). Para fornecer um índice adimensional variando entre 0-1 com a mesma variação do (η_s) e do *IST*, o *FST* foi modificado e definido pela **Equação (11)**.

$$FST_{adm} = \frac{\log \left[t^a \times \exp \left(\frac{T_H}{14,75} \right) \right]}{\log \left[80^a \times \exp \left(\frac{275}{14,75} \right) \right]} \quad (11)$$

3.5 Cinética de Degradação

A modelagem cinética da torrefação aplicada nesse estudo foi baseada nos trabalhos anteriores de (SILVEIRA et al., 2021a, 2022), nos quais é utilizada a abordagem de determinação dos parâmetros cinéticos em três estágios proposta por (LIN et al., 2019a; SILVEIRA et al., 2018). Essa abordagem é estruturada pelo modelo de cinética de duas de reações consecutivas, desenvolvida por (DI BLASI; LANZETTA, 1997). O modelo de duas etapas foi selecionado devido à sua precisão e simplicidade na predição da degradação da biomassa durante a torrefação em uma ampla gama de parâmetros (biomassas de diferentes espécies, massa e tamanho da amostra, taxa de aquecimento, temperatura de tratamento) (BACH et al., 2016a; BATES; GHONIEM, 2012; CHEW et al., 2016; GUL et al., 2017; KHAZRAIE SHOULAI FAR et al., 2016a, 2016b; NGUYEN et al., 2020; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a, 2006c; REN et al., 2013; SHANG et al., 2013, 2014), componentes da madeira separados (CHEN et al., 2021) e condições catalíticas (SILVEIRA et al., 2020c, 2022).

O modelo de reações consecutivas (*two-step reaction*) é formulado com equações de primeira ordem onde a primeira etapa (**Equação (12)**) é atribuída a degradação da hemicelulose e a remoção de extrativos (BRANCA C.; DI BLASI, 2003). Já a segunda etapa, (**Equação (13)**) é responsável pela decomposição da hemicelulose, celulose e parte da lignina (BRANCA C.; DI BLASI, 2003). Portanto, o modelo possui mecanismos reacionais para representar adequadamente o tratamento de torrefação. Além disso, trabalhos anteriores aplicaram e validaram a qualidade da precisão prevista para a perda de massa descrevendo a dinâmica da degradação térmica (BACH et al., 2016b; BRANCA C.; DI BLASI, 2003; DI BLASI; LANZETTA, 1997; GUL et al., 2017; KHAZRAIE SHOULAI FAR et al., 2016b; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006d; SHANG et al., 2014; SILVEIRA et al., 2020c). No presente estudo, uma rotina numérica foi conduzida para prever a degradação sólida (perda de massa) e liberação de voláteis do *blend* composto por seis diferentes espécies, permitindo avaliar a melhoria térmica do biocombustível proposto.



A taxa de reação k_i (min^{-1} , $i = 1, 2, V_1, V_2$) é descrita pela lei de Arrhenius em função do fator pré-exponencial $A_0 i$ (min^{-1}), da energia de ativação E_{ai} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), da constante universal dos gases ($R=8.314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), e da temperatura T (K). As taxas de reação são determinadas utilizando a **Equação (14)** (DI BLASI; LANZETTA, 1997).

$$k_i = A_0 i \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \quad (14)$$

No começo do tratamento ($t = 0$), o único pseudo componente existente é A , representando 100% do rendimento sólido, portanto, a biomassa *in natura* (DI BLASI; LANZETTA, 1997). A primeira etapa da reação contempla a decomposição de A no sólido intermediário B e no grupo de voláteis V_1 . Enquanto isso, ocorre simultaneamente a segunda etapa, contemplando a decomposição do sólido intermediário B no sólido C e liberando os voláteis V_2 (DI BLASI; LANZETTA, 1997). Portanto, a soma dos pseudo componentes sólidos A , B e C referem-se a evolução do rendimento sólido, enquanto a liberação de voláteis é descrita pela soma de V_1 e V_2 , conforme apresentado nas **Equações (15)** e **(16)** (BATES; GHONIEM, 2012; LIN et al., 2019b, 2019a; SILVEIRA et al., 2018).

$$S_{Y,calc}^{(T)}(t) = Y_{A,calc}^{(T)}(t) + Y_{B,calc}^{(T)}(t) + Y_{C,calc}^{(T)}(t) \quad (15)$$

$$V_{Y,calc}^{(T)}(t) = Y_{V_1,calc}^{(T)}(t) + Y_{V_2,calc}^{(T)}(t) \quad (16)$$

A evolução no tempo dos componentes A , B , C , e dos voláteis V_1 and V_2 podem ser descritas pelas **Equações (17) - (21)**:

$$Y_{A,cal}^{(T)}(t) = \frac{dm_A(t)}{dt} = -(k_1 + k_{V_1}) \times m_A(t) \quad (17)$$

$$Y_{B,cal}^{(T)}(t) = \frac{dm_B(t)}{dt} = k_1 \times m_A(t) - (k_2 + k_{V_2}) \times m_B(t) \quad (18)$$

$$Y_{C,cal}^{(T)}(t) = \frac{dm_C(t)}{dt} = k_2 \times m_B(t) \quad (19)$$

$$Y_{V_1,cal}^{(T)}(t) = \frac{dm_{V_1}(t)}{dt} = k_{V_1} \times m_A(t) \quad (20)$$

$$Y_{V_2,cal}^{(T)}(t) = \frac{dm_{V_2}(t)}{dt} = k_{V_2} \times m_B(t) \quad (21)$$

As taxas da reação s3lida (k_1, k_2) e vol3teis (k_{V_1}, k_{V_2}) foram determinadas ajustando as curvas previstas 3s curvas de perda de massa obtidas experimentalmente. O *solver* (funç3o *fminsearch* do *software* Matlab®) 3 baseado no algoritmo de otimizaç3o Nelder-Mead, que 3 aplicado para minimizar a raiz quadrada da m3dia da diferenç3a ($diff^T(t)$) entre os rendimentos s3lidos obtidos de forma experimental ($S_{Y,exp}^{(T)}(t)$) e calculado ($S_{Y,calc}^{(T)}(t)$), como expressados na **Equaç3o (22)**. No modelo desenvolvido, ambas as etapas de aquecimento (etapa n3o isot3rmica), como os patamares de tratamento (isot3rmicos), s3o considerados durante os c3lculos. A diverg3ncia do modelo 3 atingida quando a diferenç3a absoluta do valor de $diff^T(t)$ entre as duas interaç3es 3 menor que 10^{-4} (LIN et al., 2019a).

$$diff^T(t) = \sqrt{\sum_t \left(\frac{S_{Y,exp}^{(T)}(t) - S_{Y,calc}^{(T)}(t)}{S_{Y,exp}^{(T)}(t)} \right)^2} \quad (22)$$

3.6 Gaseificaç3o

Independentemente da tecnologia do gaseificador, modelos de equil3brio termodin3mico podem ser usados para estudar a influ3ncia da composiç3o da mat3ria-prima e das condiç3es de operaç3o da gaseificaç3o na qualidade do g3s produzido (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020). Para simular o processo de gaseificaç3o foi utilizado um modelo de gaseificaç3o de equil3brio t3rmico desenvolvido com o *software* EES (*Engineering equation solver*), por (FOCK et al., 2000) e validado no estudo de

(CHAWDHURY; MAHKAMOV, 2010). O modelo não é baseado em uma planta de gaseificação específica, mas pode simular gaseificadores do tipo *downdraft*, devido aos vários ajustes dos parâmetros de entrada (fluxo de massa, composição do gás, umidade, temperatura de gaseificação). As equações fundamentais do modelo são conservação de massa e energia. As limitações do sistema se dão pelas funções termodinâmicas, que as vezes não compartilham o estado de referência, no qual o valor da entalpia é baseado, não sendo o mesmo para todas as substâncias no ESS.

No programa existem alguns parâmetros que podem ser alterados conforme o combustível que será gaseificado. Os dados obtidos a partir da análise elementar e umidade foram utilizados como entrada. Os valores da umidade e quantidade de Carbono e Oxigênio do combustível podem ser variados, assim como os fluxos de entrada de massa (kg/h) e vapor (kg/h) e a composição de metano (%). Para este trabalho, um projeto de modelagem fatorial completo foi utilizado com três fatores, o pré-tratamento da torrefação (amostra bruta e torrificada), as temperaturas de gaseificação e o gás de reação (ar ou vapor d'água).

Algumas variáveis foram mantidas iguais para todas as simulações para que seja viável a análise somente dos parâmetros de saída. A temperatura dos gases de reação foi de 350 °C, a taxa do fluxo de biomassa de 75 kg.h⁻¹ e com potência de entrada do gaseificador entre 370 e 420 kW. A gaseificação foi feita em três diferentes temperaturas para as amostras, 600, 750 e 900 °C e a composição de metano CH₄ no gás produtor foi mantido constante a 2%, de acordo com os valores utilizados por (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020) em seu trabalho sobre a produção de carvão a partir de sementes de pequi para geração de calor e energia.

3.7 Otimização do *Blend* - Decisão Multicritério

A biomassa lenhosa proporciona considerável versatilidade em seus produtos torrefados dependendo da composição intrínseca de diferentes matérias-primas (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021). Além disso, suas características energéticas tem chamado atenção para utilização desse produto como fonte alternativa de biocombustível (ABDULLAH; WU, 2009). Portanto, para avaliar um *blend* otimizado de resíduos lenhosos urbanos que forneça propriedades desejáveis como biocombustível sólido, foi realizada uma análise de decisão de multicritérios. Uma vez que este trabalho se concentra na aplicação do produto torrefado como biocombustível, os critérios

julgados como benéficos dentro da investigação da análise multicritérios foram os maiores PCS, menores razões molares H/C e O/C, maior carbono fixo (CF) e menor teor de cinzas (EVARISTO et al., 2021).

Normalmente, um problema de decisão responde por vários objetivos e, portanto, busca-se a melhor solução para o problema, considerando vários critérios (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021). Sabendo que não há uma solução global que beneficie todos os produtos de forma simultânea, e que para diferentes aplicações, soluções múltiplas podem ser alcançadas, é necessário definir um método de análise de decisão que selecione as variáveis de processo ideais. Portanto, para a análise de decisão desse estudo foram aplicados dois métodos: Análise de dominância (DA) e Distância Métrica (d_n) baseado em programação de compromisso. A definição do método DA pode ser descrita pela **Equação (23)** (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021).

$$x_1 \leq x_2 \text{ diff } \begin{cases} f_i(x_1) \leq f_i(x_2) \forall i \in 1, \dots, p \\ \exists j \in 1, \dots, M f_j(x_1) < f_j(x_2) \end{cases} \quad (23)$$

Nesse caso, para um conjunto com N soluções $x_n = \{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ de um problema com p critérios de decisão $f_m = \{f_1(x_n), f_2(x_n), \dots, f_M(x_n)\}$, a solução x_1 domina a solução x_2 se e somente se x_1 não for pior que x_2 em todos os critérios e x_1 é estritamente melhor que x_2 em pelo menos um critério (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021). A análise de decisão concentra-se principalmente em um conjunto de soluções específicas, contendo todas as melhores soluções em um *trade-off*, ou seja, dentro da frente de Pareto (DEB, 2011). Uma solução domina outra fracamente (WD) se tiver um resultado melhor em pelo menos um critério. Uma solução domina fortemente as demais (SD) se há um resultado melhor ou igual em todos os critérios (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021). Os procedimentos detalhados do método de análise de dominância (DA) estão descritos no estudo de (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021).

O método de programação de compromisso beneficia uma solução mais próxima do valor desejado ou mais distante de um valor indesejado, dada a solução de referência (DEB, 2011). Essa avaliação é medida por um vetor específico, a distância Euclidiana (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021). A distância métrica (d_n) de uma solução n (**Equação (24)**) representa a distância entre a solução n e um ponto de referência (z_m) no espaço de soluções.

$$d_n = \left[\sum_{m=1}^M |f_m(x_n) - z_m|^p \right]^{1/p} \quad (24)$$

Aqui, $f_m(x_n)$ é o valor da solução n no critério m , e M é o número de todas as soluções. As melhores soluções apresentam menores distâncias entre elas e uma solução desejada de referência (DEB, 2011). O ponto de referência é fictício, representado pelas coordenadas dos valores preferenciais de todos os critérios apresentados para o produto torrefado. A decisão foi endireitada como um problema de minimização para ambos os métodos, onde os critérios avaliados são vistos como benignos por serem menores, ou minimizados. Assim, os critérios melhores para serem maiores foram tratados como o inverso numérico $\frac{1}{maior} = menor$ (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021). Embora nem todos os critérios possíveis tenham sido avaliados, os critérios avaliados foram selecionados considerando o efeito mais forte em cada aplicação ligado à caracterização da biomassa laboratorial disponível (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Seção 4.1, os resultados da caracterização de cada espécie e a representatividade do *blend* são discutidas. Em seguida (seção 4.2), os resultados da torrefação dos *blends* são apresentados e discutidos. A partir das taxas de sucesso da decisão multicritério, os resultados da otimização dos *blends* são expressos e avaliados. Por último a simulação de aplicação do *blend* torrefado como insumo para o tratamento de gaseificação em três diferentes temperaturas e atmosferas distintas são abordados.

4.1 Caracterização das Espécies

A **Tabela 7** apresenta os resultados da análise imediata (Voláteis (%), Carbono Fixo (%) e teor de cinzas (%)), análise elementar e do Poder Calorífico Superior – PCS (MJ. Kg⁻¹) de cada espécie e do *blend in natura*.

Tabela 7 – Resultados do teor de umidade (%), análise imediata (teor de voláteis, carbono fixo e teor de cinzas em %), análise elementar (CHNO em %) e análise energética (PCS em MJ.kg⁻¹) em base seca. Foram feitas análises das amostras individuais que compõem o *blend*

Análises^a	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Aparência						
Umidade (%)	21.13±0.09	33.30±0.34	36.32±1.05	48.29±0.67	32.36±1.01	21.71±0.09
Imediata (%)^b						
MV	72.8±0.15	75.83±0.14	72.98±0.21	78.69±0.03	71.09±0.13	72.99±0.09
CF	23.21±0.23	20.18±0.16	21.48±0.32	16.1±0.08	24.48±0.16	23.98±0.16
Cinzas	3.99±0.08	3.99±0.02	5.54±0.1	5.21±0.05	4.43±0.03	3.03±0.07
Elementar (%)						
C	45.54±0.02	43.6±0.12	43.43±0.03	44.41±0.02	45.78±0.00	44±0.03
H	6.83±0.01	7.3±0.02	7.06±0.02	7.28±0.03	7.09±0.02	7.19±0.01
N	0.37±0.01	0.88±0.00	0.89±0.03	0.63±0.01	1.05±0.05	0.76±0.03
O ^c	47.26±0.04	48.22±0.14	48.62±0.08	47.68±0.06	46.08±0.07	48.05±0.07
Calorífica (MJ.kg⁻¹)						
PCS	19.22±0.03	18.45±0.04	19.38±0.01	19.27±0.01	19.71±0.01	18.83±0.04

^a base seca; ^b dados obtidos por (SANTANNA et al., 2020; SANTANNA; SILVEIRA; CALDEIRA-PIRES, 2021); ^c obtido por diferença (O = 100 – C – H – N – cinzas)

Os resultados das análises estão alinhados e de acordo com os obtidos nos trabalhos de (QUIRINO et al., 2005; TEIXEIRA; SARMENTO; ALMEIDA, 2005) que abordaram a respeito das espécies que fazem parte do ecossistema florestal de Brasília, DF. Segundo os resultados obtidos dos trabalhos, houve semelhança nos valores atingidos para as espécies E3 e E5 que alcançaram valores próximos para PCS, de 19,88 e 19,65 MJ.kg⁻¹ respectivamente. Para a maioria das espécies florestais o valor do PCS está próximo de 4500 Kcal.kg⁻¹ ou 19 MJ.kg⁻¹ (QUIRINO et al., 2005). Os trabalhos de (GALVÃO, 2018; SILVEIRA, 2018) analisaram amostras de *Eucalyptus grandis* e obtiveram resultados semelhantes aos encontrados na análise elementar com quantidades de C de 46%, H de 6%, N de 0,13% e O de 47%. A diferença entre as 6 espécies e o *Eucalyptus grandis*, comumente utilizado como carvão vegetal, está nos valores de PCS e teor de cinzas, com *Eucalyptus grandis* apresentando 20 MJ.kg⁻¹ e 0,09% de cinzas.

A qualidade dos resultados obtidos pelas análises pode ser observada a partir do baixo desvio padrão em cada um, apontando uma boa reprodutibilidade dos ensaios. Todas as análises foram feitas de acordo com as normas vigentes para padronizar os experimentos. É notável que a maioria das espécies apresentaram PCS superior a 19 MJ.kg⁻¹, com exceção das espécies E2 e E6, mesmo ambas tendo menores teores de cinzas. A influência do elevado CF é percebida na espécie E5 que conseqüentemente apresentou maior valor para o poder calorífico, 19,71 MJ.kg⁻¹.

4.2 Experimento de torrefação

Os perfis de rendimento sólido e suas derivadas (DTG) são apresentados na **Figura 12** para avaliar a dinâmica e a severidade da degradação térmica do material durante o tratamento de torrefação dos *blends*. A severidade da torrefação influenciou fortemente a degradação térmica das misturas dos resíduos, e os rendimentos sólidos finais foram 93,55 (225 °C), 86,34 (250 °C) e 77,86% de massa (275 °C). Em relação à **Figura 12**, a estabilidade térmica é igual para as três temperaturas de tratamento, iniciando a degradação em torno de 12 min e 186 °C, concordando com estudos de torrefação (parâmetros de operação similares) de matérias lignocelulósicas (CANDELIER et al., 2016). Esses valores de tempo e temperatura são obtidos precisamente a partir da tangente que é traçada na curva de perda de massa. Após a secagem, tem-se a estabilização da perda de massa e o rendimento sólido passa a ser

constante, então é traçada uma tangente à curvatura da perda de massa e o ponto no qual há o encontro dessa tangente e a curvatura é onde começa a degradação da biomassa.

Os três graus de severidade relatados por (CHEN; PENG; BI, 2015) foram identificados, sendo o tratamento a 225 °C uma torrefação leve com uma taxa de decomposição máxima de 0,003%, a 250 °C uma torrefação moderada com 0,0071% e a 275 °C um processo mais severo começa a ocorrer com decomposição de 0,0163%.min⁻¹. Um ponto importante a ser notado é que o pico de intensidade da degradação fica entre 40 e 50 minutos para todos os tratamentos.

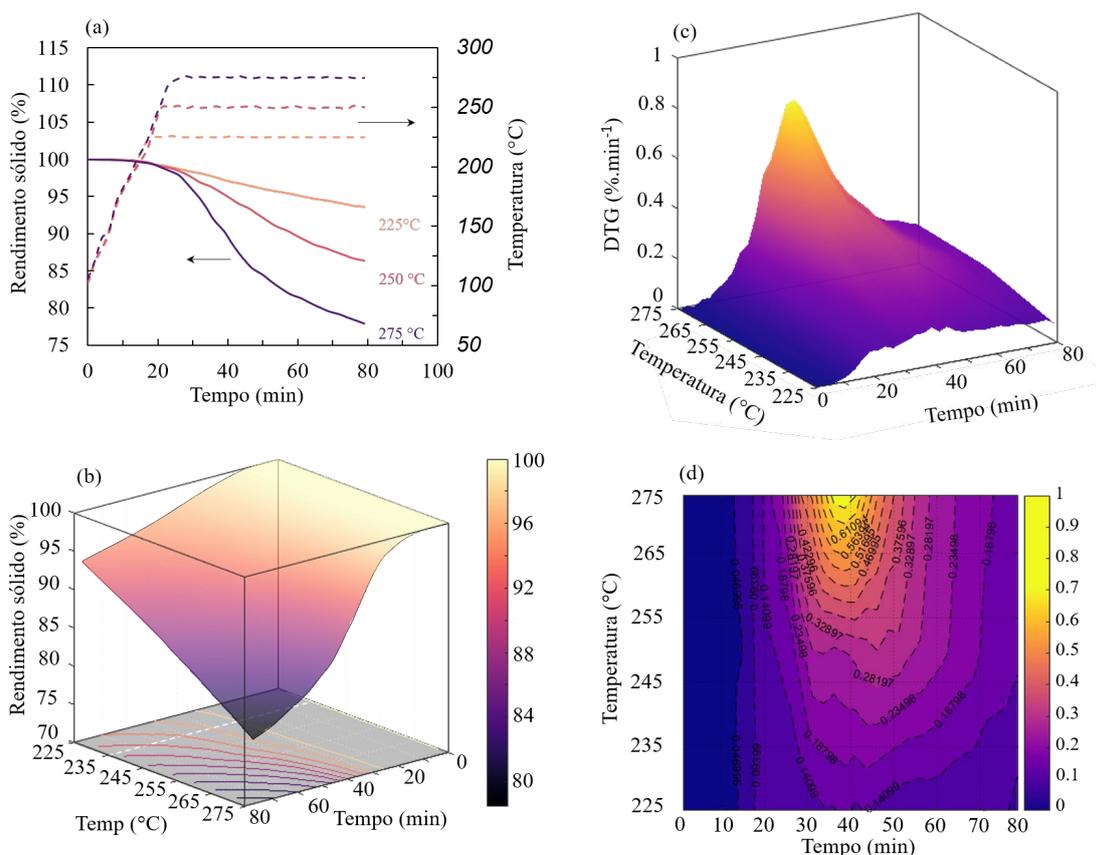


Figura 12 – (a) Rendimento sólido para os três tratamentos de torrefação, (b) curvatura 3D do rendimento sólido, (c) Superfície 3D do DTG e seu respectivo contorno 2D (d).

Durante a torrefação moderada, a decomposição da hemicelulose e a liberação de voláteis são intensificadas. A hemicelulose está substancialmente degradada e a celulose também é consumida em certa medida (LV; ALMEIDA; PERRÉ, 2015). Quando a torrefação é submetida a tratamentos severos, a hemicelulose é degradada quase completamente e a celulose é oxidada em grande parte. Analisando a degradação térmica da biomassa, a lignina é o constituinte mais difícil de ser consumido, seu

consumo na faixa de temperatura de torrefação é, portanto, muito baixo. Pela remoção substancial de hemicelulose e celulose da biomassa por torrefação severa, o peso e o rendimento energético da biomassa são geralmente reduzidos significativamente, embora a densidade de energia do combustível seja intensificada em grande quantidade (CHEN; PENG; BI, 2015).

4.3 Análise do produto torrefado

Os resultados das análises imediata, elementar e calorífica dos *blends* torrefados e *in natura* são apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8 – Análises imediata, elementar, índices de torrefação e parâmetros energéticos dos *blends in natura* e torrefados (225, 250 e 275 °C)

Analises ^a	Natura	225 °C	250 °C	275 °C
Aparência				
Imediata (%)^b				
Cinzas	4.49±0.01	4.56±0.03	5.01±0.09	5.55±0.06
Carbono Fixo	17.90±0.25	19.88±0.30	24.31±0.51	30.20±0.19
Voláteis	77.61±0.24	75.56±0.27	70.68±0.42	64.25±0.13
Elementar (%)				
C	44.91±0.01	48.63±0.02	50.52±0.01	53.30±0.00
H	7.25±0.01	6.56±0.01	6.31±0.02	5.90±0.01
N	0.64±0.01	0.76±0.00	0.78±0.00	0.81±0.05
O ^c	47.20±0.03	44.05±0.03	42.39±0.02	39.99±0.06
H/C	1.93±0.00	1.62±0.00	1.50±0.00	1.33±0.00
O/C	0.78±0.00	0.68±0.00	0.63±0.00	0.56±0.00
Calorífica (MJKg⁻¹)				
PCS	19.32±0.01	19.83±0.04	20.61±0.01	21.47±0.01
EF	-	1.03±0.01	1.07±0.01	1.11±0.01
(η_E)	100±0.00	95.85±0.21	91.77±0.23	86.50±0.32
EMCI	-	2.45±0.20	5.71±0.19	8.64±0.30
Índices de Torrefação				
(η_S)	1±0.00	0.94±0.002	0.86±0.002	0.78±0.003
IST	0	0.29	0.62	1.00
TSF_{dim}	-	0.90	0.95	1.00

^a base seca; ^b dados obtidos por (SANTANNA et al., 2020; SANTANNA; SILVEIRA; CALDEIRA-PIRES, 2021); ^c obtido por diferença (O = 100–C–H–N)

A **Figura 13** mostra os resultados para o teor de voláteis e carbono fixo para as seis espécies e os *blends* (*natura* e torrefados). O *blend natura* apresentou valores de 77.61, 4.49 e 17.9% para MV, cinzas e CF respectivamente, indicando valores intermediários em comparação as seis espécies (**Tabela 7**). Como esperado houve um

decaimento de MV de 2.64, 8.93 e 17.21% com o aumento da severidade da torrefação de acordo com o reportado por (JAMIN et al., 2019; NOZELA et al., 2018; SILVEIRA et al., 2019). Enquanto isso, o CF aumentou em 11.06, 35,81 e 68.72% em comparação ao *blend natura* (Figura 13). Os resultados estão alinhados com os encontrados para produtos torrefados de resíduos de madeira (JAMIN et al., 2019) e resíduos de poda (NOZELA et al., 2018).

Como reportado nas literaturas de (BARSKOV et al., 2019; CAHYANTI; DODDAPANENI; KIKAS, 2020; GALVÃO et al., 2020), os valores de carbono fixo aumentam e materiais voláteis diminuem conforme a liberação de água (H₂O) e hidrocarbonetos se intensifica de acordo com a severidade do tratamento de torrefação. Além disso a quantidade de cinzas também apresenta aumento conforme a temperatura do tratamento, esse comportamento ocorre devido a liberação de substâncias voláteis durante o tratamento de decomposição térmica e de acordo com o efeito significativo de perda de massa, a porcentagem de partes não-combustíveis (cinzas) de todo o material acaba aumentando (BARSKOV et al., 2019; DYJAKON et al., 2022).

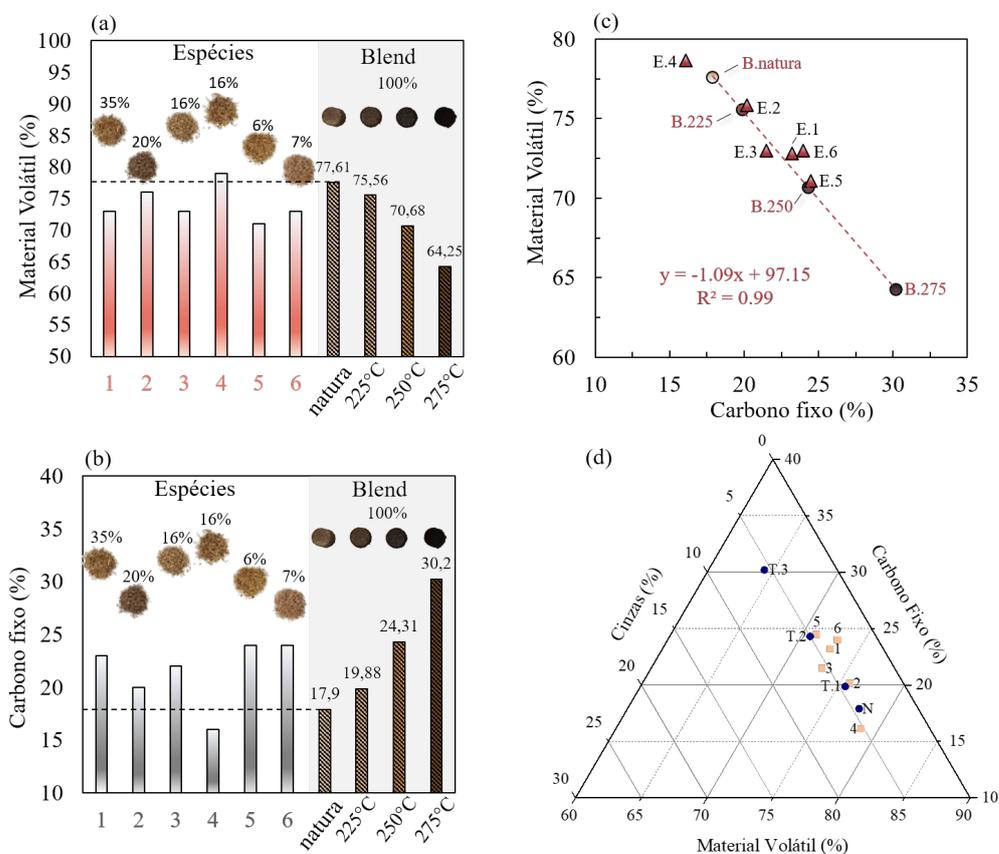


Figura 13 – (a) Comparação do teor de voláteis entre as seis espécies e os *blends*, (b) comparação do teor de carbono fixo entre as seis espécies e os *blends*, (c) Correlação linear entre os teores de MV e CF e (d) diagrama ternário da análise imediata

A disposição dos dados de CF, MV e cinzas em um diagrama ternário permite avaliar simultaneamente a modificação provocada pela torrefação na biomassa *in natura* e a comparação do produto torrefado com a matéria prima do *blend*. O diagrama ternário apresentado na **Figura 13(d)** representa o resultado compilado de comparação entre todas as espécies (1 a 6) e *blends* (N sendo natura, T1 sendo 225 °C, T2 sendo 250 °C e T3 sendo 275 °C) que foram analisados.

É possível observar por meio desse gráfico como as espécies 1, 5 e 6 apresentam características próximas ao *blend* tratado a 250 °C, com destaque maior para a espécie 5 que possui maior CF e menor quantidade de CZ, porém com uma ligeira quantidade a mais em MV. A espécie 3 tem propriedades que se destacam em relação ao *blend* tratado a 225 °C, e a espécie 4, apesar de apresentar um bom rendimento de PCS, apresentou propriedades inferiores com alto teor de CZ e MV.

O *blend* T3 tem maior destaque quanto a quantidade de CF, MV e CZ, apresentando características interessantes para aplicações como biocombustível (elevado PCS e CF). Esse gráfico demonstra também quais são as melhores espécies para serem tratadas para uso em energia, como no caso do grupo próximo ao T2, por terem resultados próximos a amostra tratada em 250 °C, sugerindo que em futuros trabalhos elas possam ser misturadas de maneira a criar um *blend* ideal com qualidade energética superior.

4.3.1 Análise Elementar

A análise elementar trouxe como resultados as variações da porcentagem dos principais elementos químicos presentes em cada um dos *blends*, a **Figura 14(a)** demonstra em forma de gráfico de barras os números da **Tabela 8** para os valores de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), Oxigênio (O) e Enxofre (S).

A partir do ganho em temperatura do tratamento de torrefação a quantidade de Carbono variou entre 44,91 e 53,3%, um aumento de 18,68% para o *blend* torrefado a 275 °C em relação ao *blend in natura*. Os teores de Oxigênio e Hidrogênio variaram entre 47,84 a 40,8% e 7,25 a 5,9% com decaimento de 14,74 e 18,62% respectivamente, para o *blend in natura* e o torrefado a 275 °C. Os resultados estão alinhados com os obtidos por (IVANOVSKI et al., 2022) que trabalhou com madeiras torrefadas entre 200 e 300 °C.

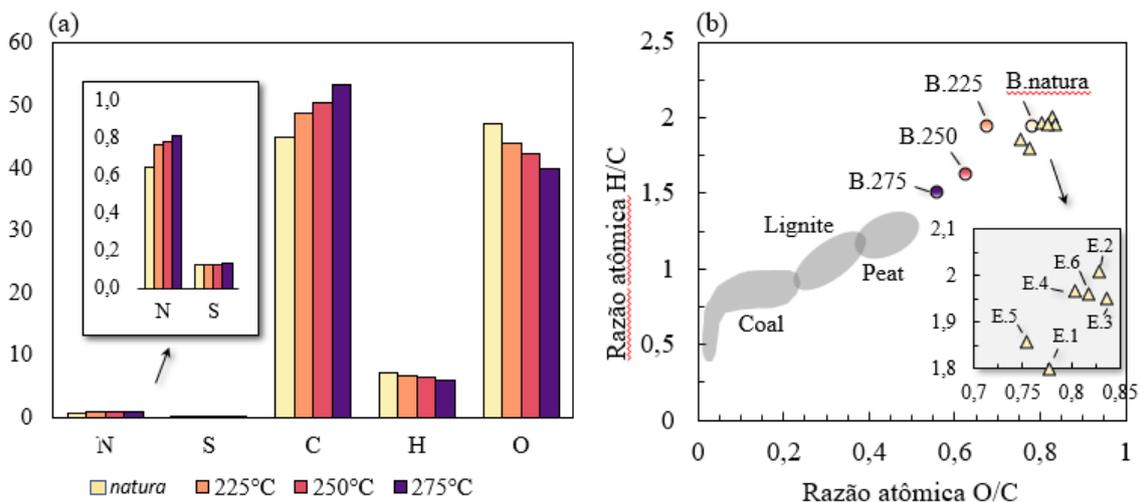


Figura 14 – (a) Gráfico de barras da Análise Elementar e (b) diagrama de Van Krevellen

A **Figura 14(b)** mostra a proporção atômica de H/C e O/C no diagrama de Van Krevellen para todas as espécies e os *blends in natura* e tratados. O diagrama ilustra a influência de mudanças na composição elementar nas características do combustível.

Os resultados apresentados no diagrama mostram que o *blend in natura* apresentou uma taxa de H/C de 1,93 e O/C de 0,8, de acordo com a literatura para resíduos de madeira misturados (IVANOVSKI et al., 2022), além de ilustrar de uma forma melhor a representatividade das propriedades das 6 espécies. Pode ser visto pelo Van Krevelen que durante a torrefação, H e O são liberados, e a aromaticidade (H/C) e polaridade (O/C) diminuem com o aumento da temperatura de tratamento, convertendo a biomassa em um combustível mais semelhante ao carvão (BOREL et al., 2020). Essas razões indicam o grau de reatividade do produto torrefado aos diferentes gases presentes nos sistemas de combustão (GUERRERO et al., 2008). É possível observar que o *blend* torrefado a 275 °C foi o que mais se aproximou dos valores de H/C e O/C apresentados pela Turfa (*peat*), um material fóssil, originado da decomposição de restos vegetais e que apresenta um bom potencial como combustível.

Pode-se observar a partir dos dados da análise elementar que os valores percentuais de Carbono e Nitrogênio aumentaram e a quantidade de Oxigênio e Hidrogênio decaíram conforme o aumento da temperatura de torrefação, alinhado com os resultados mostrados por (LIN et al., 2019c, 2019d; SILVEIRA et al., 2018) . Uma maior concentração de Carbono ocasiona uma melhora da performance energética do material pois resulta no aumento do PCS (LIN et al., 2019b; NIU et al., 2019). A composição elementar correlaciona-se com a severidade da torrefação, apresentando

menores taxas de H/C e O/C e maior teor de Nitrogênio para temperaturas mais altas, de acordo com (JAMIN et al., 2019; NOZELA et al., 2018; SILVEIRA et al., 2019). O teor de Nitrogênio apresentou aumento de até 26,6% para o tratamento mais severo (275 °C). As razões atômicas H/C e O/C estão na faixa de 1,62–1,93 e 0,56–0,69, alinhado a outras biomassas torrefadas (CHEN; PENG; BI, 2015).

4.3.2 Análise Energética

A análise energética foi fundamental para entender como a temperatura de torrefação influencia no PCS de cada amostra, a **Figura 15(a)** mostra os resultados obtidos para as 6 espécies, individualmente e para os *blends in natura* e torrefados nas 3 temperaturas de tratamento.

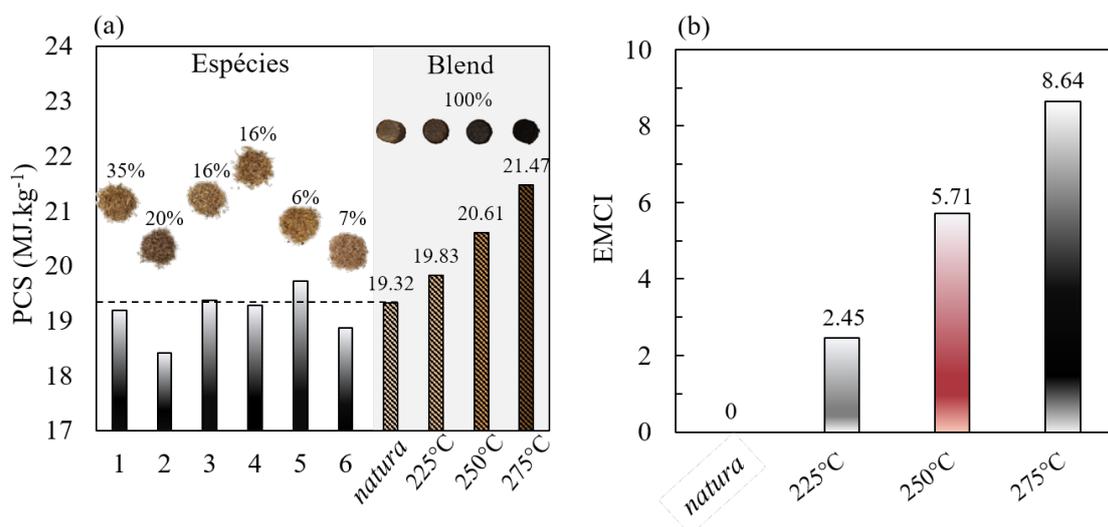


Figura 15 – (a) Comparação do PCS para de cada espécie e dos *blends* e (b) EMCI dos *blends*

O PCS tende a aumentar com o decaimento do rendimento sólido (η_s)^T e normalmente segue uma tendência linear para todos os resíduos lignocelulósicos (BARSKOV et al., 2019). O tratamento de torrefação conferiu um ganho de PCS de 2.63, 6.64, e 11.10% para 225, 250, e 275 °C respectivamente, variando entre 19.32–21.47 MJ.kg⁻¹.

Já a **Figura 15(b)** mostra o Índice de Coeficiente de Energia-Massa (*Energy-Mass Coefficient Index* – EMCI) que quantifica o aumento da energia da massa deixada como produto após o processo de torrefação, ou seja, deseja-se um elevado rendimento energético para um baixo volume sólido. O EMCI é definido como a diferença entre os

rendimentos de energia e sólido ($(\eta_E)^T - (\eta_S)^T$) (LU et al., 2012) e permite avaliar aspectos de gestão, manuseio, transporte e logística que são parâmetros cruciais para aumentar a eficiência do processo de reutilização de materiais. Os produtos torrefados apresentaram valores de EMCI de 2.45, 5.71 e 8.64 para 225, 250 e 275 °C, alinhado com os resultados de biomassa de eucalipto (GALVÃO et al., 2020; LU et al., 2012). A temperatura de 275 °C apresentou as melhores condições de pré-tratamento para melhoria do combustível sólido. A modificação da composição química melhora a densidade de energia sólida, maior CF, conseqüentemente PCS aprimorado, aumentando sua aplicabilidade como biocombustível.

4.4 Índices de Severidade da Torrefação

O IST e FST_{adm} foram calculados para avaliar o comportamento da degradação e criar correlações preditivas das propriedades resultantes das análises imediata, elementar e calorimétrica. Na **Figura 16(a)** são mostrados os resultados obtidos para o IST e o perfil em 3D do IST após os tratamentos de torrefação. A resposta à degradação térmica pela severidade da torrefação pode ser vista pela declividade da superfície do IST (**Figura 16(b)**) (SILVEIRA et al., 2020b). Portanto, o IST pode ser avaliado em termos de sua dependência da temperatura (curvatura intermediária) e do tempo de tratamento (curvatura baixa e alta) (SILVEIRA et al., 2020b).

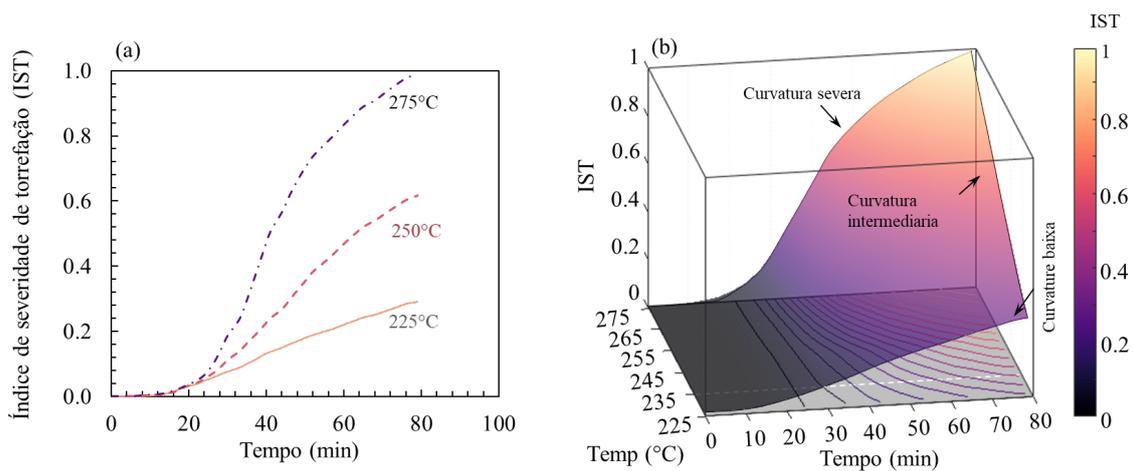


Figura 16 - (a) Índice de Severidade de Torrefação - IST e (b) curvaturas em 3D do IST .

A curvatura baixa do IST indicou um desenvolvimento regular, representando uma menor dependência do tempo em relação a curvatura alta, que indica o tratamento mais severo. Sendo assim, descrevendo corretamente o tratamento de torrefação onde os

gradientes de perda de massa se desenvolvem de forma regular e contínua para o tratamento de menor temperatura (225 °C), enquanto para o tratamento de maior temperatura (275 °C), os gradientes de perda de massa são maiores no decorrer do tempo de tratamento. Os valores finais do *IST* foram 0.29, 0.62, e 1 para 225, 250 e 275 °C respectivamente.

A curvatura intermediária revelou um perfil linear ($IST = 0.0142 T(^{\circ}C) - 2.9084$) entre a torrefação leve, moderada e severa no final do tratamento, alinhado com os resultados obtidos para *Eucalyptus grandis* (SILVEIRA et al., 2020b, 2021b). A curvatura alta (275 °C) sugere que a alta temperatura alinhada a um período curto de duração do tratamento afetou significativamente a degradação do *blend*, conseqüentemente promovendo uma remoção rápida de MV e a coalificação, processo de transformação em carvão, do produto sólido.

O FST_{adm} foi calculado para fornecer um índice de torrefação adimensional que considera a sensibilidade intrínseca do *blend*, composto por seis espécies diferentes e dois parâmetros independentes, temperatura e tempo (CHEN et al., 2019). Aplicando uma correlação linear entre a perda de massa e o FST_{adm} , um valor ótimo para α pode ser obtido variando o valor de α para obter um alto coeficiente de determinação R^2 (CHEN et al., 2019). O valor ideal para α é atingido quando o coeficiente de determinação R^2 é maximizado. A **Figura 17(a)** mostra as correlações entre a perda de massa e o FST_{adm} do valor ótimo de α , enquanto a **Figura 17(b)** apresenta as curvas do coeficiente de determinação.

O valor maximizado de $R^2 = 0.89$ entre a perdas de massa e o Fator de Severidade da Torrefação adimensional (FST_{adm}) foi obtido para um $\alpha = 3.6$. Alguns valores para α variando entre 1.6–3 foram reportados por (CHEN et al., 2019) enquanto (SILVEIRA et al., 2021b) reportou valor aproximado de $\alpha = 2.7$ para *Eucalyptus grandis*. Um valor elevado para α (3,6) pode estar relacionado ao fato de que o *blend* foi formado utilizando seis espécies distintas e não apenas para um tipo específico de biomassa. Esse valor, maior que uma unidade, indica um impacto superior do tempo de tratamento na severidade da torrefação de acordo com (CHEN et al., 2019; SILVEIRA et al., 2020b).

A superfície em 3D e o contorno em 2D do FST_{adm} podem ser vistos na **Figura 17(c)**. Observando as 3 curvaturas, baixa, mediana e alta, a dependência da temperatura e do tempo pode ser comparada. A curvatura intermediária apresenta um

perfil linear ($FST_{adm} = 0.002 T(^{\circ}C) + 0.4576$) e os valores finais do FST_{adm} foram 0.90, 0.95 e 1 para 225, 250 e 275°C. Diferentemente da superfície do IST que mostrou maior dependência do tempo para o tratamento mais severo (275°C) em comparação a torrefação leve (225°), o FST reportou uma dependência temporal igual para ambas temperaturas consolidada pela inclinação das curvaturas baixa ($FST_{adm} = 0.1033 \log(t) + 0.4501$) e alta $y = 0.1033 \log(x) + 0.5487$). Assim mostrando que o IST apresenta melhor representatividade para o tratamento de torrefação que o FST_{adm} .

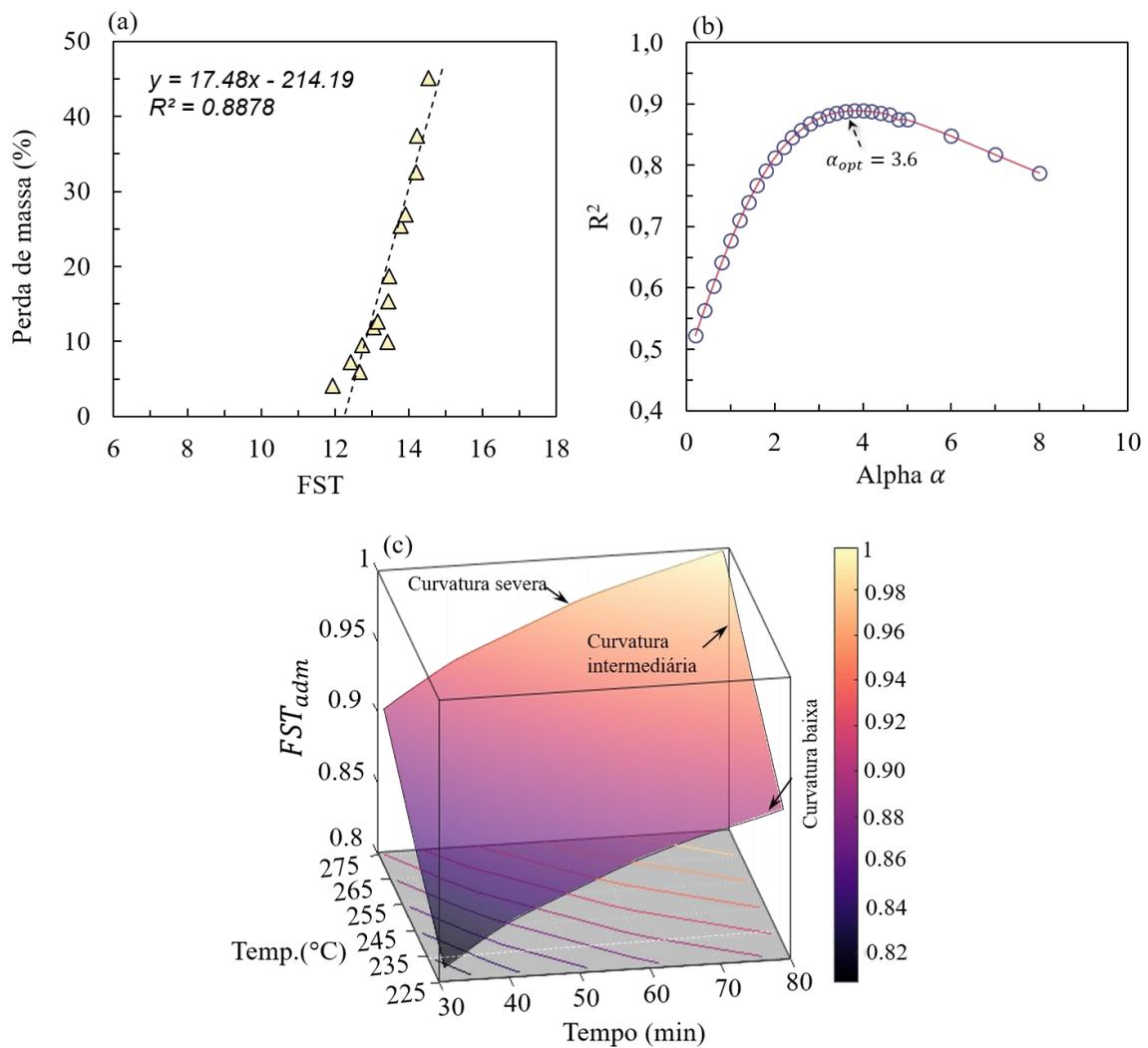


Figura 17 - (a) Perfil do coeficiente de determinação R^2 . (b) Correlação entre perda de massa e FST_{adm} para valor ótimo de α (3.6). (c) Superfície 3D e perfil 2D para o FST_{adm} calculado

4.5 Análise Estatística das Propriedades do Produto Torrefado e dos Índices de Torrefação

As **Figura 18** e **Figura 19** mostram os resultados da análise imediata (MV e CF), elemental (proporções atômicas de H/C e O/C) e as propriedades energéticas (PCS, $(\eta_E)^T$ e EMCI) versus os três índices de severidade da torrefação ($(\eta_s)^T$, *IST* e *FST_{adm}*), assim como as correlações lineares e os coeficientes de correlação (valores de R^2). Finalmente, a **Tabela 9** apresenta os resultados estatísticos, apresentando os coeficientes de correlação linear entre os índices e as propriedades químicas.

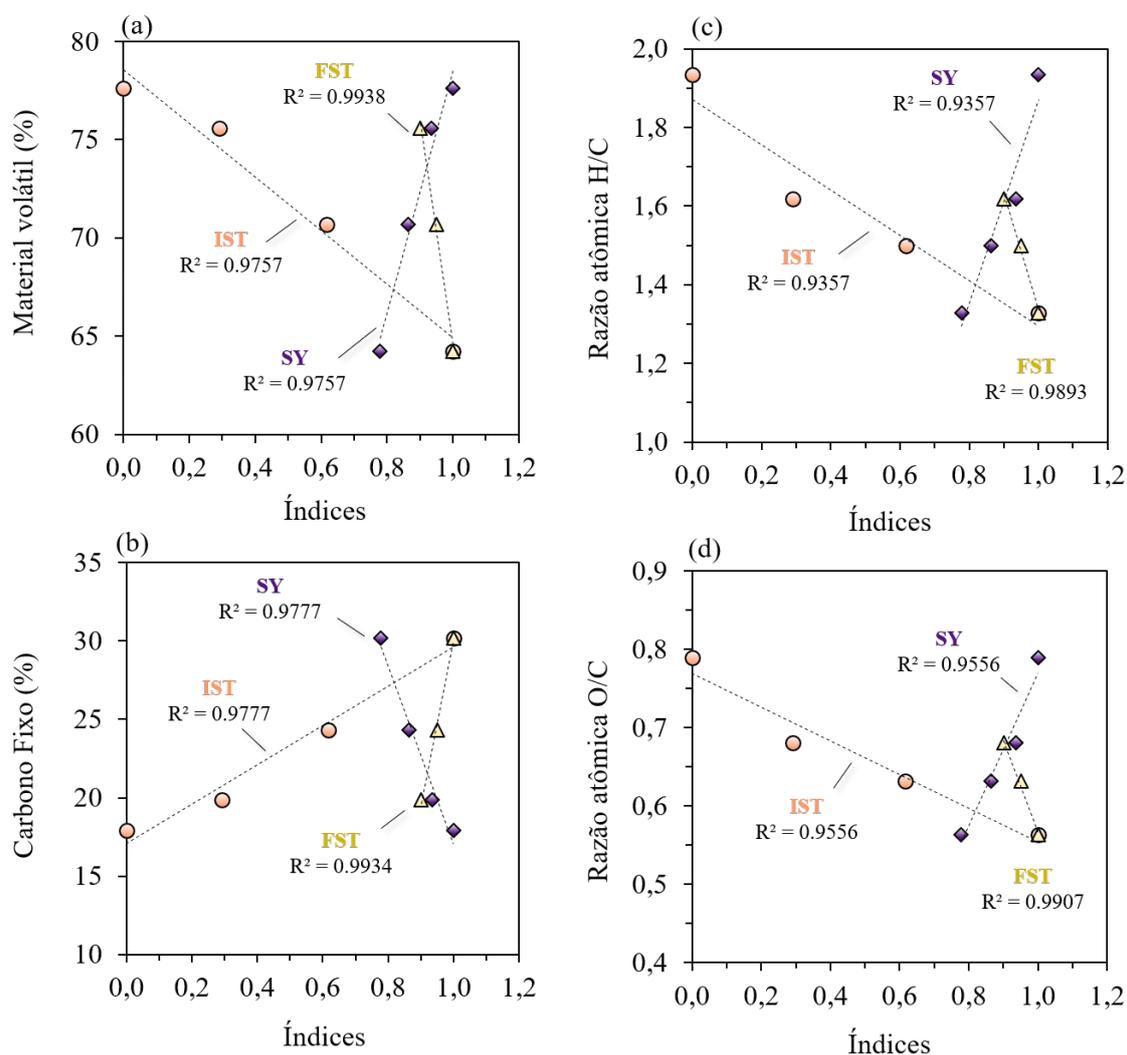


Figura 18 - (a) Correlação linear entre os três índices de torrefação ($(\eta_s)^T$, *IST* e *FST*) e teor de voláteis, (b) carbono fixo, (c) relações de H/C e (d) O/C do *blend in natura* e torrefado (225, 250 e 275 °C)

Como esperado, os coeficientes de correlação, valor de p , e R^2 foram semelhantes para a o rendimento sólido e o *IST* devido à sua formulação (9)

(SILVEIRA et al., 2020b). Os índices avaliados apresentaram valores de R^2 acima de 0,9357 para todas as propriedades e significância estatística (tipicamente $p \leq 0,05$) para quase todas as correlações. As únicas exceções foram os valores de p para a correlação entre FST_{adm} e os resultados das análises imediata (MV e CF) e elemental (H/C e O/C). Portanto, considerando a predição das propriedades dos *blends* torrefados, o rendimento baseado nas propriedades (rendimento energético e IST) demonstraram significância estatística para todas as propriedades básicas. Enquanto isso, o índice baseado nas condições operacionais (FST_{adm}) teve significância estatística para propriedades energéticas. Comparando os parâmetros de correlação energética, o índice FST_{adm} forneceu melhor (R^2) para o PCS e seu aprimoramento (EF), enquanto o rendimento sólido e o IST tiveram melhor ajuste para o rendimento energético e o EMCI.

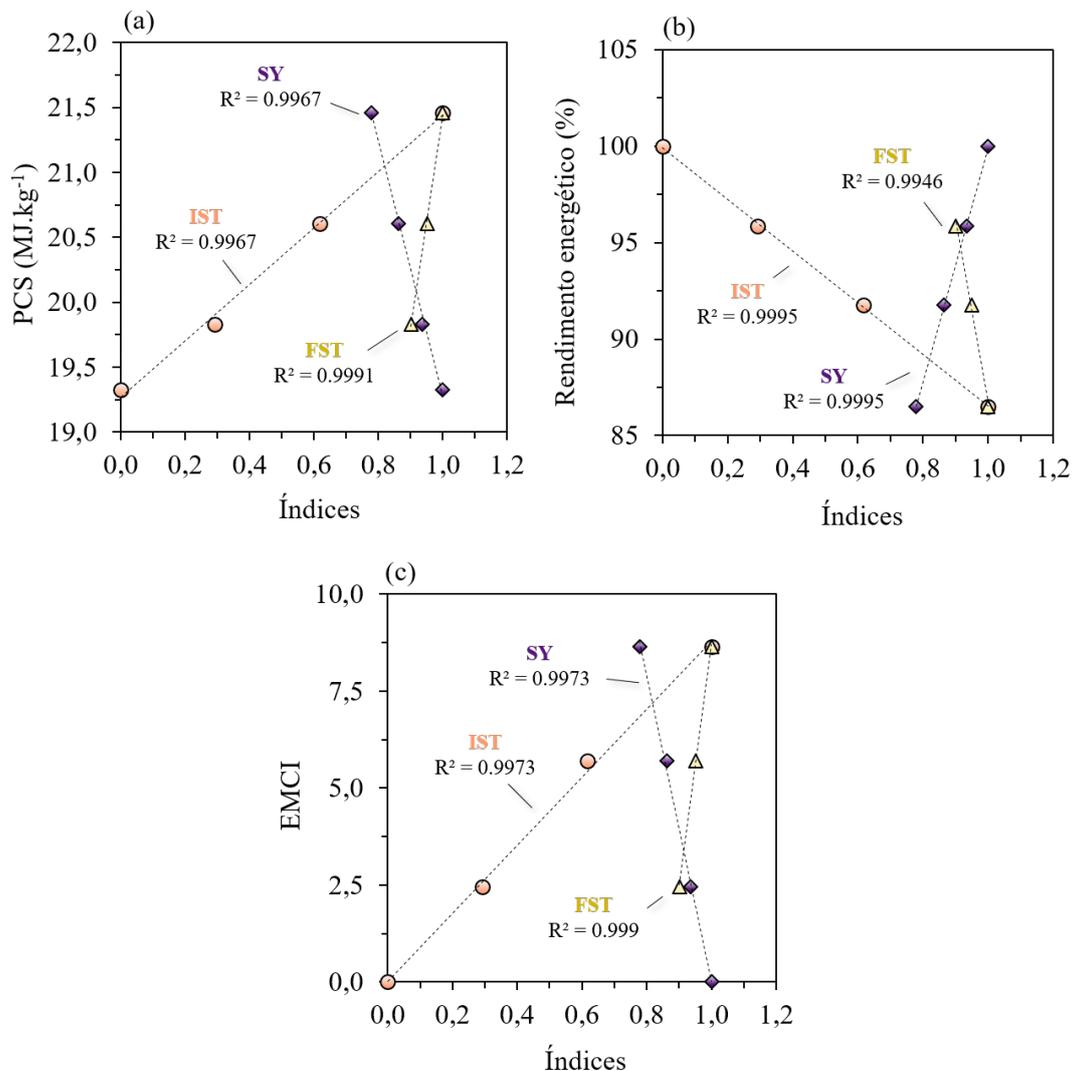


Figura 19 – (a) Correlação linear entre os três índices de torrefação (rendimento sólido (η_s)^T, IST e FST) e PCS, (b) rendimento energético (η_E)^T e (c) EMCI do *blend in natura* e torrefado (225, 250 e 275 °C)

É importante ressaltar que, embora os índices baseados nas propriedades de rendimento (rendimento sólido e IST) tenham apresentado melhores resultados que o FST_{adm} , a determinação dos índices exigiu reatores mais complexos que possuem a capacidade de mensuração dinâmica da perda de massa em função do tempo (SILVEIRA et al., 2020b). Enquanto isso, a determinação do FST_{adm} requer condições operacionais (temperatura e tempo) definidas previamente ao ensaio experimental.

Tabela 9 - Correlação estatística das propriedades imediatas, elementares e energéticas. O ajuste da curva é do tipo A (índice) + B, onde índice = rendimento sólido, IST e TSF_{dim}

Propr.	Índice	Coef. de correlação	Valor de p	A	B	R ²
MV	SY	0.9878	1.22E-02*	61.629	16.905	0.9757
	IST	0.9878	1.22E-02*	-13.645	78.534	0.9757
	TSF_{dim}	0.9969	5.03E-02	-114.687	179.196	0.9938
CF	SY	0.9888	1.12E-02*	-56.633	73.724	0.9777
	IST	0.9888	1.12E-02*	12.539	17.091	0.9777
	TSF_{dim}	0.9967	5.19E-02	104.648	-74.692	0.9934
O/C	SY	0.9775	2.25E-02*	0.975	-0.206	0.9556
	IST	0.9775	2.25E-02*	-0.216	0.769	0.9556
	TSF_{dim}	0.9953	6.16E-02	-1.184	1.751	0.9907
H/C	SY	0.9673	3.27E-02*	2.604	-0.734	0.9357
	IST	0.9673	3.27E-02*	-0.576	1.870	0.9357
	TSF_{dim}	0.9946	6.61E-02	-2.951	4.287	0.9893
PCS	SY	0.9984	1.64E-03*	-9.811	29.082	0.9967
	IST	0.9984	1.64E-03*	2.172	19.270	0.9967
	TSF_{dim}	0.9995	1.92E-02*	16.589	4.864	0.9991
EF	SY	0.9984	1.64E-03*	-0.508	0.505	0.9967
	IST	0.9984	1.64E-03*	0.112	-0.003	0.9967
	TSF_{dim}	0.9995	1.92E-02*	0.858	-0.748	0.9991
(η_E)^T	SY	0.9998	2.44E-04*	60.551	39.374	0.9995
	IST	0.9998	2.44E-04*	-13.406	99.924	0.9995
	TSF_{dim}	0.9973	4.66E-02*	-94.870	181.564	0.9946
EMCI	SY	0.9986	1.38E-03*	-39.536	39.560	0.9973
	IST	0.9986	1.38E-03*	8.753	0.024	0.9973
	TSF_{dim}	0.9995	2.00E-02*	62.704	-54.012	0.9990

* Significância estatística

4.6 Modelagem Cinética

Diferente da superfície do rendimento sólido apresentada na **Figura 16(a)**, as evoluções do rendimento sólido foram normalizadas e apresentadas após o tratamento atingir a temperatura de 170 °C para uma rápida convergência numérica e legibilidade adequada na **Figura 20(a)** (SILVEIRA et al., 2018, 2021a). Os valores de rendimento sólido e a evolução da temperatura foram usados na modelagem cinética para calcular as taxas de reação e obter a predição do rendimento sólido. Os parâmetros utilizados como condições iniciais (taxas cinéticas para inicialização de uma rotina numérica) foram retirados do trabalho de (SILVEIRA et al., 2021a).

O ajuste entre as curvas previstas e os dados experimentais (**Figura 17(b)**) demonstrou a precisão do modelo de duas etapas de reação consecutivas. O R^2 do ajuste da curva demonstrou resultados promissores com 0.9993, 0.9806 e 0.9909 para as *blends* tratados a 225, 250 e 275 °C, provando a capacidade do modelo proposto para descrever a predição de perda de massa de uma mistura composta por seis diferentes espécies de biomassas. A maior disparidade entre os rendimentos experimentais e numéricos foi para a maior temperatura do tratamento (275 °C) no início do experimento e pode ser atribuída às limitações de calor e difusão de massa devido ao tamanho da amostra do *blend* (2 g). As predições de parâmetros cinéticos obtidos, fatores pré-exponenciais e energias de ativação, são ilustrados na **Tabela 10**.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) e qualidade do ajuste de curva (R^2)

Reação	Constante cinética	E_{ai}	A_{oi}
$A \rightarrow B$	k_1	1.25E+05	1.67E+11
$A \rightarrow V_1$	k_{V_1}	1.13E+05	8.78E+08
$B \rightarrow C$	k_2	5.03E+04	3.21E+02
$B \rightarrow V_2$	k_{V_2}	1.04E+05	3.65E+07
Ajuste da curva	225 °C	250 °C	275 °C
R^2	0.9993	0.9806	0.9909

E_{ai} : Energia de ativação/J.mol⁻¹
 A_{oi} : fator pré-exponencial/min⁻¹
 $i = 1, 2, V_1$ e V_2

Como pode ser visto na **Tabela 10**, as energias de ativação ($E_a 1$ and $E_a V_1$) da primeira etapa ($A \rightarrow B$ and $A \rightarrow V_1$) são maiores que as da segunda etapa ($B \rightarrow C$ and $B \rightarrow V_2$), concordando com os estudos anteriores de (SILVEIRA et al., 2021a, 2022) e primeiramente proposto por DiBlasi & Lanzeta (DI BLASI; LANZETTA, 1997). Para uma melhor interpretação das taxas de reação, na **Figura 20(b)** os k_1, k_{V_1}, k_2 e k_{V_2} são graficamente mostrados versus os inversos da temperatura ($1/T, K^{-1}$) (gráfico de Arrhenius).

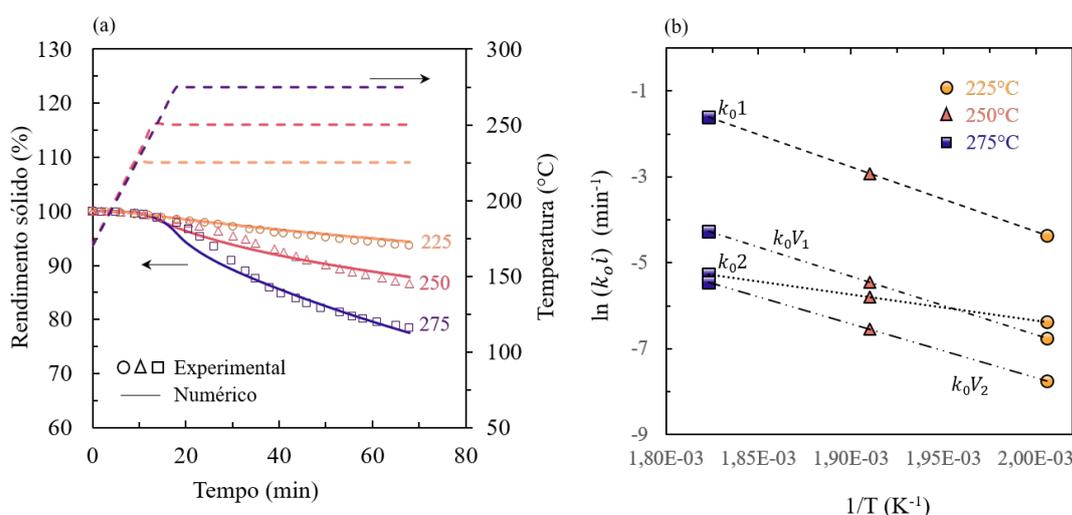


Figura 20 - (a) Comparação entre rendimentos sólidos experimentais (marcadores) e numéricos (linhas) obtidos com a abordagem de três estágios. (b) Gráfico de Arrhenius: taxas de reação calculadas para os *blends* tratados a 225, 250 e 275 °C

A ordem de classificação das taxas de reação está de acordo com os resultados obtidos para o abeto (LIN et al., 2019a), álamo (LIN et al., 2019a; SILVEIRA et al., 2018), xilana pura (DI BLASI; LANZETTA, 1997) e eucalipto (SILVEIRA et al., 2021a), que apresentou $k_1 > k_2 > k_{v1} > k_{v2}$ para 225 °C (torrefação leve). A partir de um pré-tratamento de maior severidade, a primeira etapa de reação ocorre de forma mais rápida que a segunda, apresentando, portanto, $k_1 > k_{v1} > k_2 > k_{v2}$ para 250 °C (torrefação moderada) e 275 °C (torrefação severa) e corroborando com outros estudos (BACH et al., 2016b; BATES; GHONIEM, 2012; DI BLASI; LANZETTA, 1997; SILVEIRA et al., 2018). Além disso, com o aumento da severidade da torrefação (275°C) a reação $B \rightarrow V_2$ (formando V_2 na segunda etapa) é mais rápida, tornando-se tão importante quanto ($B \rightarrow C$). A taxa cinética obtida fornece um modelo capaz de descrever e prever o comportamento da degradação térmica no *blend* composto pelas seis espécies, provendo ferramentas para explorar o crescimento de sistemas de

torrefação para produção de biocombustíveis.

4.7 Gaseificação do *blend*

A partir dos resultados apresentados pela análise elementar, foram feitas simulações no *software* ESS da gaseificação dos *blends*. Para simular o processo foi utilizado um modelo de gaseificação de equilíbrio térmico. Foram simulados ambientes atmosféricos distintos, utilizando ar e vapor d'água, para verificar a composição dos gases produzidos pela gaseificação em 3 temperaturas, 600, 750 e 900 °C. Os dados de entrada podem ser encontrados na seção de Gaseificação, seção 3.4.

Pode ser observado na **Figura 21** que os *blends* torrefados tiveram um comportamento similar ao *blend in natura*, indicando uma redução de H₂ e CO₂ e aumento de CO de acordo com a temperatura de gaseificação para ambas as atmosferas. Consequentemente, houve uma redução na proporção de H₂/CO. O *blend in natura* apresentou uma notória diferença entre as temperaturas de gaseificação de 750 e 900 °C para O₂ como agente de gaseificação com aumento de 35% para CO e diminuição de 40,1% e 43,6% para CO₂ e H₂, respectivamente, em consonância com as literaturas de (CHEN et al., 2011a; KUO; WU; CHEN, 2014).

Observando as mesmas condições de gaseificação (**Figura 22**), o CO aumenta enquanto a quantidade de CO₂ e H₂ reduzem com a severidade da torrefação. Os resultados estão alinhados com o modelo de gaseificação de equilíbrio térmico da biomassa de abeto, uma árvore da família dos pinheiros (BACH et al., 2019; BACH; NGUYEN; LEE, 2019). Comparando a atmosfera de gaseificação, a proporção de O₂/H₂O reportou menor quantidade de H₂ e CO₂ e elevado conteúdo de CO para a mesma temperatura de gaseificação. (BACH; NGUYEN; LEE, 2019) relatou uma variação marginal de CH₄ com a temperatura de gaseificação, que está de acordo com a condição de entrada inicial assumida.

As tendências da composição do gás produzido concordam com a análise elementar (**Tabela 8**) dos *blends* torrefados e *in natura*. A torrefação aumenta o CF e reduz as relações de H/C e O/C, o que pode influenciar os equilíbrios das reações de gaseificação e pode favorecer a oxidação incompleta do carvão ($2C+O_2 \rightarrow 2CO$) e a reação de Boudouard ($C+CO_2 \rightarrow 2CO$) (BACH; NGUYEN; LEE, 2019).

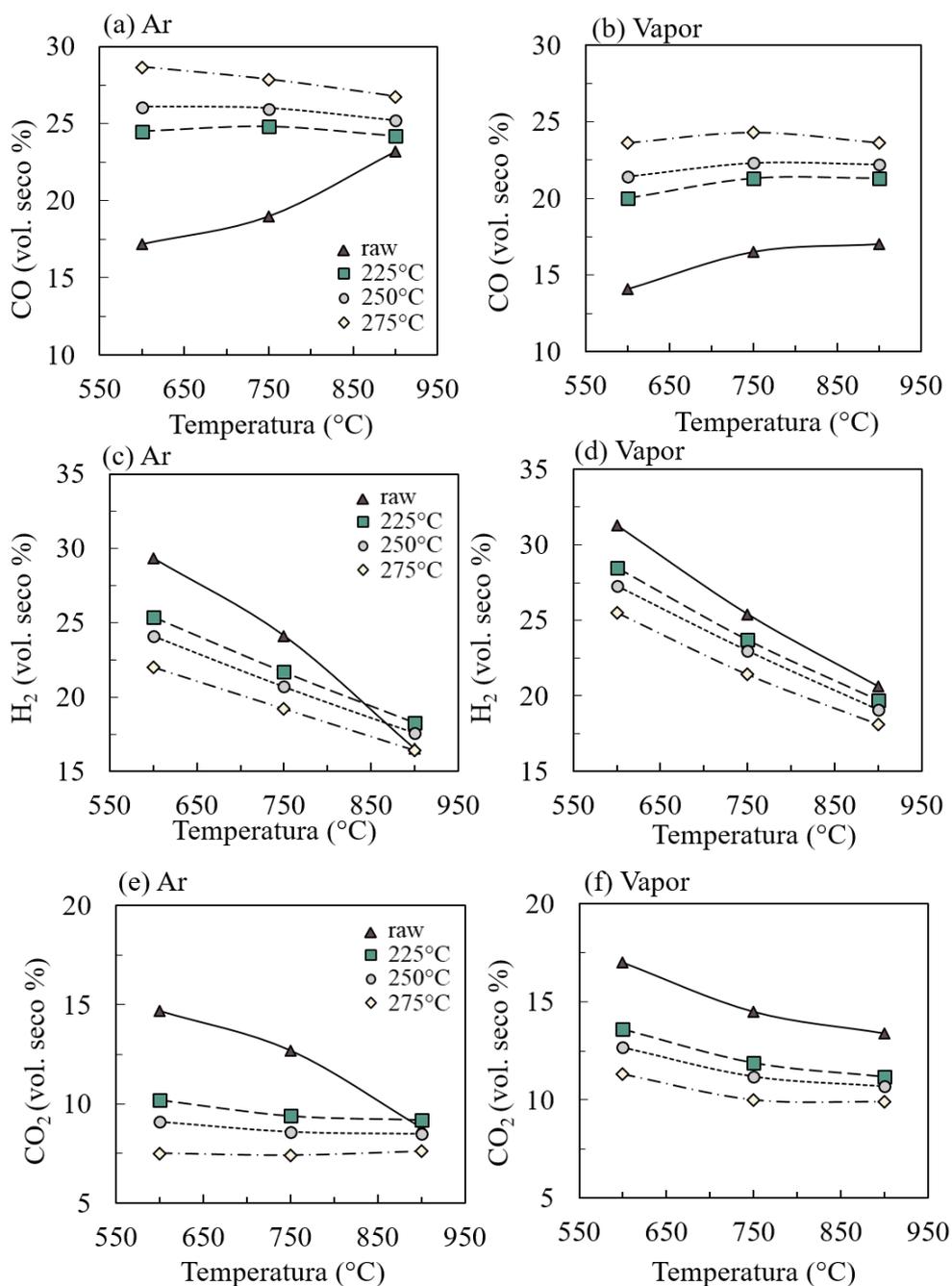


Figura 21 – Componentes do gás produtor como função da temperatura para duas atmosferas de gaseificação distintas. (a) CO (ar), (b) CO (vapor d'água), (c) H₂ (ar), (d) H₂ (vapor d'água), (e) CO₂ (ar), (f) CO₂ (vapor d'água)

As **Figura 23** e **Figura 24** mostram os valores obtidos para o Poder Calorífico Inferior (PCI) e Eficiência de Gás Frio (EGF) para os *blends in natura* e torrefados considerando as três temperaturas de gaseificação e duas atmosferas.

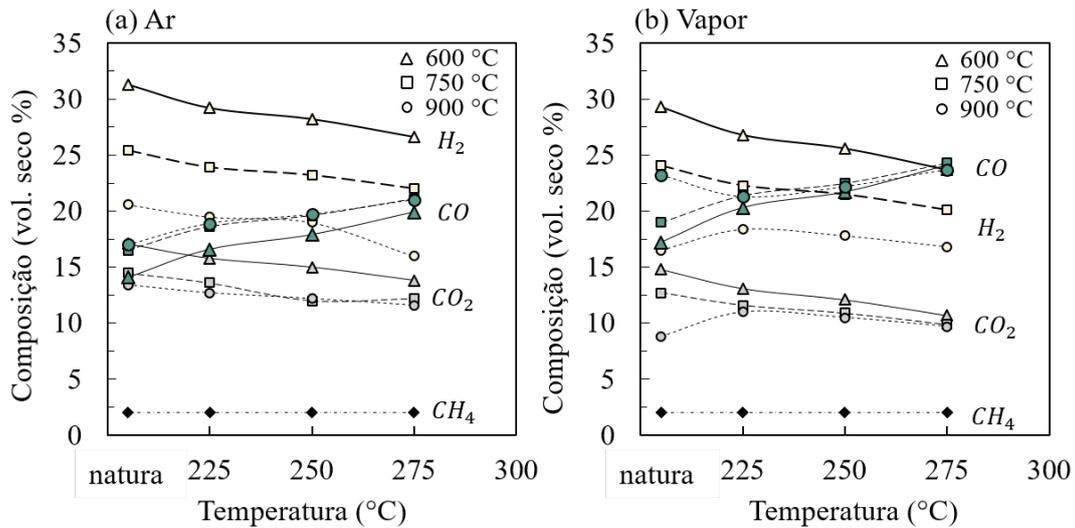


Figura 22 – Componentes do gás produtor em função da temperatura de torrefação para duas atmosferas de gaseificação distintas. (a) Ar e (b) Vapor d'água

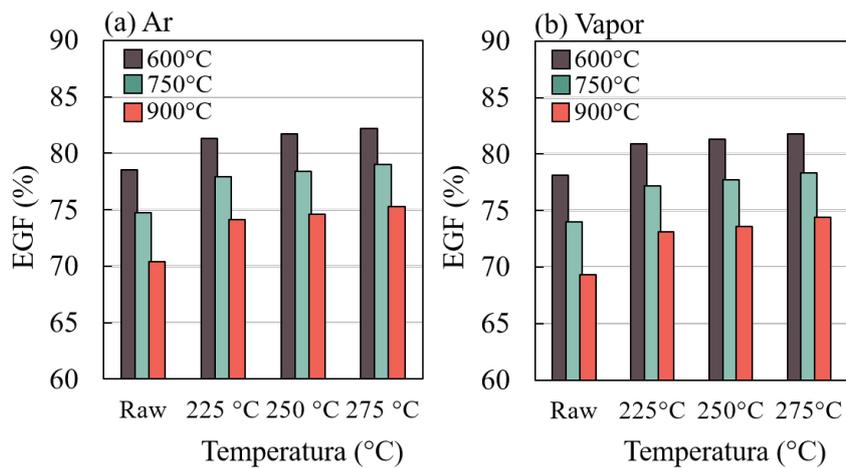


Figura 23 – Eficiência de Gás Frio - EGF (%) em função da temperatura para duas atmosferas distintas de gaseificação. (a) Ar e (b) Vapor d'água

O PCI e o EGF aumentam com o aumento da severidade do pré-tratamento de torrefação, de acordo com (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020). Enquanto isso, ambos indicadores evidenciaram uma redução desses parâmetros com o aumento das temperaturas de gaseificação. Os resultados apresentaram uma tendência oposta a (BACH; NGUYEN; LEE, 2019), que relatou um aumento no PCI e decaimento do EGF para maiores temperaturas de gaseificação. O ar como agente de gaseificação apresentou valores maiores em comparação ao vapor d'água. A comparação dos resultados das amostras torrefadas e *in natura* mostra que de acordo com a maior

concentração de Carbono em sua composição, as amostras que passaram pelo pré-tratamento de torrefação, dispõem de valores mais elevados de PCI.

Por exemplo, a gaseificação a 600 °C com o *blend* torrefado a 275°C com ar como gás de reação apresentou os melhores resultados com a relação H_2/CO maximizada e EGF e PCI mais elevados.

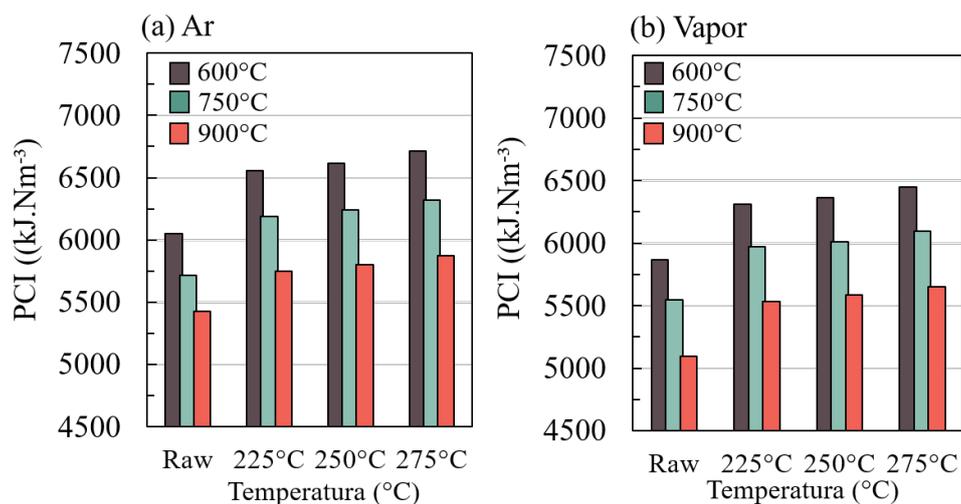


Figura 24 – Poder Calorífico Inferior (PCI) em função da temperatura para duas atmosferas distintas de gaseificação. (a) Ar e (b) Vapor d’água

4.8 Otimização do *blend*

O método de decisão multicritérios avaliou a taxa de sucesso de cada espécie selecionada dos resíduos lenhosos urbanos, considerando os indicadores de desempenho as relações H/C e O/C, teor de cinzas (%) e o poder calorífico superior – PCS (MJ.Kg^{-1}). A **Tabela 11** mostra os resultados para as análises de dominância fraca (WD), dominância forte (SD) e distância métrica (d_n), assim como a taxa de sucesso total atribuída à média de WD, SD e d_n (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021).

Uma solução domina fracamente as outras se obtiver um resultado melhor em pelo menos um critério. Uma solução domina fortemente as outras se obtiver um resultado melhor ou igual em todos os critérios (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021). A distância métrica privilegia a solução mais próxima ao valor desejado ou mais distante de um valor indesejado, dada uma solução de referência. Portanto, a solução preferida será uma que apresente a menor distância para esta a solução de referência. Aqui, as soluções de referência obtidas foram os menores valores para O/C (0.75), H/C

(1.80), cinzas (1.08), CF (23.84) e PCS (19.72).

Tabela 11 - Resultados da análise multicritérios da otimização do *blend* para aplicação em biocombustíveis

Espécies	E1	E2	E3	E4	E5	E6
O/C	0.78	0.83	0.84	0.8	0.75	0.82
H/C	1.8	2.01	1.95	1.97	1.86	1.96
CF	16.36	20.67	19.71	23.84	20.14	17.04
Cinzas	1.34	3.13	1.77	2.01	1.49	1.08
PCS	19.19	18.41	19.37	19.28	19.72	18.87
WD ^a	5	2	5	4	5	5
SD ^a	1	0	0	0	2	1
d_n ^a	0.08	0.66	0.22	0.34	0.16	0.09
WD (%)	83.33	33.33	83.33	66.67	83.33	83.33
SD (%)	16.67	0	0	0	33.33	16.67
d_n (%)	87.18	0	66.03	48.52	74.92	86.75
Total (%)	62.39	11.11	49.79	38.4	63.86	62.25

^aresultados da modelagem numérica

Como pode ser visto, a taxa de sucesso total revelou que, considerando os indicadores de desempenho selecionados para a produção de biocombustíveis, E5>E6>E1>E3>E4>E2. Portanto, uma mistura composta pelas espécies E1, E5 e E6 (48% do total de resíduos florestais urbanos, **Tabela 5**) foi feita e definida como um *blend* otimizado. A proporção desse *blend* respeitou a representatividade mostrada na **Tabela 5** do ecossistema florestal urbano. Assim, para obter a proporção do *blend* otimizado, as porcentagens foram normalizadas para as três espécies selecionadas, resultando em uma mistura de 73%, 12.5% e 14.5% de E1 (*Mangifera indica*), E5 (*Anadenanthera colubrina*) e E6 (*Tapirira guianensis*), respectivamente.

Faz-se necessário, a partir dessa definição de um *blend* otimizado, que sejam feitos estudos mais aprofundados para explorar as propriedades físico-químicas por análises imediatas, elementares e caloríficas e definir a aplicação em outras rotas de valorização termoquímicas para que se possibilite a aplicação desse biocombustível em usinas de aproveitamento, gerando energia em forma de calor ou até mesmo como uso para correção de solo, como adubação.

5. CONCLUSÕES

Afim de se obter informações importantes sobre resíduos lignocelulósicos urbanos para uso energético, a modificação térmica pelo tratamento de torrefação de resíduos de um *blend* composto por seis principais espécies do ecossistema de florestamento urbano de Brasília – DF foi avaliada com sucesso. Algumas conclusões importantes podem ser consideradas:

- Conclui-se que o *blend* formado apresentou uma excelente descrição das características das seis espécies que foram selecionadas para a formação;
- Os experimentos de torrefação afetaram significativamente as propriedades das amostras, tornando o pré-tratamento ideal para melhorar o poder de queima do material lignocelulósico e contribuir na homogeneidade, moagem e comportamento hidrofóbico;
- A torrefação a 275 °C teve os melhores resultados para carbono fixo (CF) e obteve um ganho no poder calorífico superior (PCS) de 11.10%;
- O rendimento sólido, Índice de Severidade da Torrefação (*IST*) e o Fator de Severidade da Torrefação adimensional (FST_{adm}) demonstraram precisão na predição das propriedades químicas dos *blend* tratados;
- O *IST* foi o melhor índice para correlacionar a severidade da torrefação e as propriedades do biocarvão;
- A modelagem cinética forneceu uma aproximação numérica precisa para o processo;
- A matéria prima torrefada a 275 °C e submetida a gaseificação a 600 °C com ar como agente gaseificador obteve os melhores resultados de Poder Calorífico Inferior (PCI) e Eficiência de Gás Frio (EGF) em comparação das três temperaturas avaliadas;
- Observou-se potencial energético nos resíduos de poda, principalmente se submetidos a pré-tratamentos de torrefação;
- O biocarvão obtido pode ser aplicado como biocombustível e/ou como aplicação em correção de solos, além de reduzir os impactos causados pelo acúmulo desse material em aterros sanitários, ou como no caso de Brasília, da decomposição em ambiente aberto sujeito a incêndios.
- A decisão multicritérios foi essencial para conseguir definir um *blend* otimizado, e conseguir observar as melhores características das espécies selecionadas, contribuindo para estudos futuros que queiram apenas focar nas três que obtiveram melhores resultados.

Perspectivas futuras

O produto torrefado apresentou uma composição mais carbonácea e propriedades semelhantes ao carvão, melhorando as características do combustível para aplicações posteriores como biocombustível (pirólise, gaseificação ou combustão direta) ou correção do solo, direcionando para sistemas de recuperação de energia mais eficientes e mitigação dos impactos ambientais. Neste viés, a peletização poderia conferir uma maior densidade de energia e fornece uma forma uniforme para facilitar a utilização da mistura de biomassa em aplicações domésticas e industriais relacionadas à energia, merecendo investigações futuras.

A metodologia proposta poderia ser estendida a outras matrizes de interesse ambiental (resíduos agrofloretais). Além disso, a análise de torrefação pode ser otimizada avaliando a atmosfera oxidativa e explorando a metodologia de superfície de resposta para uma ampla faixa de temperatura do processo, diferentes valores de aquecimento e tempo de tratamento.

Os resultados agregam perspectivas para ações de gestão e arborização em cidades em expansão na direção de cidades circulares e uma bioeconomia integrada. Assim, proporcionando *insights* sobre o uso de resíduos inevitáveis e neutros em carbono e incentivando a percepção de bio-refinaria e simbiose urbana, alavancando produtos de alto valor agregado que aumentam a economia global e a transição para um conceito circular em áreas urbanas. Futuras investigações explorarão as características ambientais usando ferramentas de sustentabilidade (avaliação do ciclo de vida) e modelos de confiabilidade de custos, como análises exergoambientais e exergoeconômicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

- ABDULLAH, H.; WU, H. Biochar as a Fuel: 1. Properties and Grindability of Biochars Produced from the Pyrolysis of Mallee Wood under Slow-Heating Conditions. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 8, p. 4174–4181, ago. 2009.
- ABDULYEKEEN, K. A. et al. Torrefaction of biomass : Production of enhanced solid biofuel from municipal solid waste and other types of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 150, n. June, p. 111436, 2021.
- ACHARYA, B.; DUTTA, A.; MINARET, J. Review on comparative study of dry and wet torrefaction. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 12, p. 26–37, 2015.
- ACHARYA, B.; SULE, I.; DUTTA, A. A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 2, n. 4, p. 349–369, 2012.
- ADÁNEZ-RUBIO, I. et al. Soot and char formation in the gasification of pig manure in a drop tube reactor. **Fuel**, v. 281, n. July, p. 118738, 2020.
- ARTEAGA-PÉREZ, L. E. et al. Torrefaction of *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus*: A combined experimental and modeling approach to process synthesis. **Energy for Sustainable Development**, v. 29, p. 13–23, 2015.
- ATABANI, A. E. et al. A state-of-the-art review on spent coffee ground (SCG) pyrolysis for future biorefinery. **Chemosphere**, v. 286, n. July 2021, p. 131730, 2022.
- BACH, Q. V. et al. Predictions of biochar yield and elemental composition during torrefaction of forest residues. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 239–246, 2016a.
- BACH, Q. V. et al. Predictions of biochar yield and elemental composition during torrefaction of forest residues. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 239–246, 2016b.
- BACH, Q. V. et al. High quality product gas from biomass steam gasification combined with torrefaction and carbon dioxide capture processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. xxxx, 2019.
- BACH, Q. V.; NGUYEN, D. D.; LEE, C. J. Effect of Torrefaction on Steam Gasification of Biomass in Dual Fluidized Bed Reactor—a Process Simulation Study. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 4, p. 1042–1051, 2019.
- BAJWA, D. S. et al. A review of densified solid biomass for energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 96, n. June, p. 296–305, 2018.
- BARR, M.; KUNG, K. S.; GHONIEM, A. F. Characterization of aggregate behaviors of torrefied biomass as a function of reaction severity. **Fuel**, v. 266, n. January, p. 117152, 2020.
- BARSKOV, S. et al. Torrefaction of biomass: A review of production methods for biocoal from cultured and waste lignocellulosic feedstocks. **Renewable Energy**, v. 142, p. 624–642, 2019.
- BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 460–469, 2012.
- BATIDZIRAI, B. et al. Biomass torrefaction technology : Techno-economic status and future prospects. **Energy**, v. 62, p. 196–214, 2013.

- BERGMAN, P. C. . et al. Torrefaction for Biomass Co-Firing in Existing Coal-Fired Power Stations Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. **Synova Renewable Technology**, n. January, 2005.
- BERGMAN, P. C. . .; KIEL, J. H. A. Torrefaction for biomass upgrading. **14th European Biomass Conference & Exhibition**, n. May, 2005.
- BOREL, L. D. M. S. et al. An investigation on the pyrolysis of the main residue of the brewing industry. **Biomass and Bioenergy**, v. 140, n. September 2019, p. 105698, set. 2020.
- BRANCA C.; DI BLASI, C. Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708K. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 67, p. 207–219, 2003.
- CAHYANTI, M. N.; DODDAPANENI, T. R. K. C.; KIKAS, T. Biomass torrefaction: An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements. **Bioresource Technology**, v. 301, n. October 2019, p. 122737, 2020.
- CANDELISE, C.; SACCONI, D.; VALLINO, E. An empirical assessment of the effects of electricity access on food security. **World Development**, v. 141, p. 105390, 2021.
- CARNEIRO, J. A. M.; TORRES, E. A.; ALVES, C. T. Análise técnica de sistemas de torrefação para aproveitamento da biomassa na geração de energia. p. 1–8, 2012.
- CHAWDHURY, M. A.; MAHKAMOV, K. Development of a Small Downdraft Biomass Gasifier for Developing Countries. **Journal of Scientific Research**, v. 3, n. 1, p. 51, 2010.
- CHEN, D. et al. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energy Conversion and Management**, v. 169, n. May, p. 228–237, 2018.
- CHEN, Q. et al. Influence of torrefaction pretreatment on biomass gasification technology. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 14, p. 1449–1456, 2011a.
- CHEN, W. et al. An evaluation on improvement of pulverized biomass property for solid fuel through torrefaction. **Applied Energy**, v. 88, n. 11, p. 3636–3644, 2011b.
- CHEN, W. et al. Thermal decomposition dynamics and severity of microalgae residues in torrefaction. **BIORESOURCETECHNOLOGY**, v. 169, p. 258–264, 2014.
- CHEN, W. et al. An energy analysis of torrefaction for upgrading microalga residue as a solid fuel. **Bioresource Technology**, v. 185, p. 285–293, 2015.
- CHEN, W. et al. Torrefaction performance prediction approached by torrefaction severity factor. **Fuel**, v. 251, n. January, p. 126–135, 2019.
- CHEN, W. H. et al. Two-step thermodegradation kinetics of cellulose, hemicelluloses, and lignin under isothermal torrefaction analyzed by particle swarm optimization. **Energy Conversion and Management**, v. 238, n. January, p. 114116, 2021.
- CHEN, W. H.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 847–866, 2015.
- CHEN, W.; KUO, P. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose , cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. **Energy**, v. 36, n. 2, p. 803–811, 2011.
- CHEW, J. J. et al. Kinetic study of torrefaction of oil palm shell, mesocarp and empty fruit

- bunch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, n. 2, p. 709–715, 2016.
- CIOLKOSZ, D. et al. A review of torrefaction for bioenergy feedstock production. p. 317–329, 2011.
- COSTA E LIMA, R. M. AVALIAÇÃO DA ARBORIZAÇÃO URBANA DO PLANO PILOTO. 2009.
- COSTA, L.; IPHAN. Relatório do Plano Piloto de Brasília, DF. v. 4ª edição, n. December, p. 1–6, 2018.
- COUTO, L. C. et al. Ways of Energy Valuation of Biomass. p. 71–92, 2004.
- CUNHA, R.; PRATES, C. P. T. O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras à sua penetração no mercado. **BNDES Setorial**, n. 21, p. 5–30, 2005.
- DA SILVA, C. M. S. et al. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. July, p. 2426–2432, 2018.
- DEB, K. Multi-objective Optimisation Using Evolutionary Algorithms: An Introduction. In: **Multi-objective Evolutionary Optimisation for Product Design and Manufacturing**. London: Springer London, 2011. p. 3–34.
- DI BLASI, C.; LANZETTA, M. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 40–41, p. 287–303, 1997.
- DYJAKON, A. et al. The Impact of Torrefaction Temperature on the Physical-Chemical Properties of Residual Exotic Fruit (Avocado, Mango, Lynchee) Seeds. **Energies**, 2022.
- EVARISTO, R. B. W. et al. Multiparameter-analysis of CO₂/Steam-enhanced gasification and pyrolysis for syngas and biochar production from low-cost feedstock. **Energy Conversion and Management: X**, v. 12, p. 100138, dez. 2021.
- FERREIRA, A. F.; RIBAU, J. P.; COSTA, M. A decision support method for biochars characterization from carbonization of grape pomace. **Biomass and Bioenergy**, v. 145, n. December 2020, 2021.
- FOCK, F. et al. Modelling a biomass gasification system by means of “ EES ”. **Simulation**, p. 1–7, 2000.
- GALVÃO, L. G. O. EFEITOS DA ACÚSTICA E DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE TORREFAÇÃO E NAS PROPRIEDADES ENERGÉTICAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*. 2018.
- GALVÃO, L. G. O. B. S. C. et al. **Combined thermo-acoustic upgrading of solid fuel: experimental and numerical investigation**. 28th European Biomass Conference and Exhibition. **Anais...2020**
- GEHLING, R. Alternativas à matriz energética brasileira: O caso do biodiesel. p. 81, 2007.
- GRACIOSA, E. et al. Sustainable energy: A review of gasification technologies Emanuele. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4753–4762, 2012.
- GUERRERO, M. et al. Characterization of biomass chars formed under different devolatilization conditions: Differences between rice husk and *Eucalyptus*. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 2, p. 1275–1284, 2008.

- GUL, S. et al. Kinetic, volatile release modeling and optimization of torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, n. May, p. 44–53, 2017.
- HAMEED, Z. et al. Gasification of municipal solid waste blends with biomass for energy production and resources recovery: Current status, hybrid technologies and innovative prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 136, n. October 2020, p. 110375, 2020.
- HAMES, B. R. Biomass Compositional Analysis for Energy Applications. **Biofuels**, v. 581, p. 213–231, 2009.
- HUANG, Y. F. et al. Microwave torrefaction of rice straw and pennisetum. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 1–7, 2012.
- IVANOVSKI, M. et al. Torrefaction pretreatment of lignocellulosic biomass for sustainable solid biofuel production. v. 240, 2022.
- JAMIN, N. A. et al. Properties Prediction of Torrefied Municipal Solid Waste using using Linear Correlation Model Assessing the feasibility of using the heat demand-outdoor temperature function. **Energy Procedia**, v. 158, p. 836–841, 2019.
- KENNEY, W. A. A Review of Biomass Quality Research Relevant to the Use of Poplar and Willow for Energy Conversion. **Biomass**, v. 21, p. 163–188, 1990.
- KHAZRAIE SHOULAIFAR, T. et al. Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. Experimental. **Fuel**, v. 165, p. 544–552, 2016a.
- KHAZRAIE SHOULAIFAR, T. et al. Impact of organically bonded alkali metals on torrefaction: Part 2. Modeling. **Fuel**, v. 168, p. 107–115, 2016b.
- KORKMAZ, A. et al. Pyrolysis of the tetra pak. **Waste Management**, v. 29, n. 11, p. 2836–2841, 2009.
- KU, X.; JIN, H.; LIN, J. Comparison of gasification performances between raw and torrefied biomasses in an air-blown fluidized-bed gasifier. **Chemical Engineering Science**, v. 168, p. 235–249, 2017.
- KUNG, K. S.; THENGANE, S. K.; GHONIEM, A. F. Functional mapping of torrefied product characteristics with index of torrefaction. **Fuel Processing Technology**, v. 202, n. January, p. 106362, 2020.
- KUO, P.; WU, W.; CHEN, W. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. **Fuel**, v. 117, p. 1231–1241, 2014.
- LEE, B. et al. Thermal degradation of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L .): Impact of torrefaction on pyrolysis kinetics and thermal behavior. **Energy Reports**, v. 7, p. 951–959, 2021.
- LI, Y.; CHEN, H. Analysis of syngas production rate in empty fruit bunch steam gasification with varying control. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 2, p. 667–675, 2018.
- LIMA, R. C. E.; SILVA JÚNIOR, M. Inventário da arborização urbana implantada na década de 60 no Plano Piloto, Brasília, DF. **Revista Brasileira de Arborização Urbana**, v. 2, p. 110–127, 2010.
- LIN, B. et al. **Experimental and numerical analysis of poplar thermodegradation**. (V. M. and E. Hein, Ed.)6th International Scientific Conference on Hardwood Processing. **Anais...Helsinki: Natural Resources Institute Finland**, 2017

- LIN, B. et al. An evaluation of thermal characteristics of bacterium *Actinobacillus succinogenes* for energy use and circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, p. 122774, 2020.
- LIN, B. J. et al. Thermal degradation and compositional changes of wood treated in a semi-industrial scale reactor in vacuum. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 130, n. December 2017, p. 249–255, 2018.
- LIN, B. J. et al. Modeling and prediction of devolatilization and elemental composition of wood during mild pyrolysis in a pilot-scale reactor. **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 357–370, 2019a.
- LIN, B. J. et al. Prediction of higher heating values (HHVs) and energy yield during torrefaction via kinetics. **Energy Procedia**, v. 158, p. 111–116, 2019b.
- LIN, B. J. et al. **Prediction of higher heating values (HHVs) and energy yield during torrefaction via kinetics**. 10th International Conference on Applied Energy (ICAE2018). **Anais...**2019c
- LIN, B. J. et al. Modeling and prediction of devolatilization and elemental composition of wood during mild pyrolysis in a pilot-scale reactor. **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 357–370, 1 maio 2019d.
- LIU, Y. et al. Review of waste biorefinery development towards a circular economy: From the perspective of a life cycle assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, n. January, p. 110716, 2021.
- LU, K. M. et al. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 123, p. 98–105, 2012.
- LUZ, S. M. DA; SOUSA, V. M. Z. DE. LCA modelling for natural fibre composites. **International Journal of Computer Aided Engineering and Technology**, v. 10, n. 1/2, p. 166, 2018.
- LV, P.; ALMEIDA, G.; PERRÉ, P. TGA-FTIR Analysis of Torrefaction of Lignocellulosic. **BioResources**, v. 10, n. 3, p. 4239–4251, 2015.
- MARCANTONIO, V. et al. Biomass Steam Gasification: A Comparison of Syngas Composition between a 1-D MATLAB Kinetic Model and a 0-D Aspen Plus Quasi-Equilibrium Model. 2020.
- MIRANDA, M. R. DA S.; VERAS, C. A. G.; GHESTI, G. F. Charcoal production from waste pequi seeds for heat and power generation. **Waste Management**, v. 103, p. 177–186, 2020.
- MISHRA, R. K.; SAHOO, A.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and synergistic effect in co-pyrolysis of *Samanea saman* seeds and polyethylene terephthalate using thermogravimetric analyser. **Bioresource Technology**, v. 289, n. April, p. 121608, 2019.
- NADDEO, V.; TAHERZADEH, M. J. Biomass valorization and bioenergy in the blue circular economy. **Biomass and Bioenergy**, v. 149, p. 106069, 2021.
- NGUYEN, Q. et al. Isothermal torrefaction kinetics for sewage sludge pretreatment. **Fuel**, v. 277, n. May, p. 118103, 2020.
- NHUCHHEN, D. R.; BASU, P.; ACHARYA, B. A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction. v. 2014, 2014.
- NIU, Y. et al. Biomass torrefaction : properties , applications , challenges , and economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 115, n. August, p. 109395, 2019.

- NOZELA, W. C. et al. Kinetic study of the energetic reuse from torrefied sewage sludge and urban pruning blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 0123456789, 2018.
- ONG, H. C. et al. A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A TG-FTIR approach. **Energy Conversion and Management**, v. 209, n. December 2019, p. 112634, 2020.
- PACHECO, F. **Energias Renováveis - breves conceitos.pdf**, 2006.
- PANG, S.; MUJUMDAR, A. S. Drying of Woody Biomass for Bioenergy : Drying Technologies and Optimization for an Integrated Bioenergy Plant. n. November 2014, p. 37–41, 2010.
- PENG, F. et al. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 4, p. 879–903, 2012.
- PÉREZ, J. et al. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. **International Microbiology**, v. 5, n. 2, p. 53–63, 2002.
- PIRES, A. A. F. Resíduos Lignocelulósicos para Biocombustível Sólido: Caracterização e Termogravimetria Aplicada. 2013.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood Part 2 . Analysis of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, p. 35–40, 2006a.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. More efficient biomass gasification via torrefaction. **Energy**, v. 31, n. 15, p. 3458–3470, 2006b.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 28–34, 2006c.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 28–34, 2006d.
- PURKUS, A. et al. Towards a sustainable innovation system for the German wood-based bioeconomy: Implications for policy design. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 3955–3968, 2018.
- QUIRINO, W. F. et al. PODER CALORÍFICO DA MADEIRA E DE MATERIAIS LIGNO-CELULÓSICOS. **Revista da Madeira nº89**, p. 100-106, 2005.
- RAGO, Y. P. et al. Torrefaction of biomass and plastic from municipal solid waste streams and their blends : Evaluation of interactive effects. **Fuel**, v. 277, n. March, p. 118089, 2020.
- REN, S. et al. Thermal behaviour and kinetic study for woody biomass torrefaction and torrefied biomass pyrolysis by TGA. **Biosystems Engineering**, v. 116, n. 4, p. 420–426, 2013.
- RIBEIRO, J. F.; WALTER, B. M. T. **Fitofisionomias do bioma Cerrado**. Planaltina -DF, Brasil: [s.n.].
- RIBEIRO, J. M. C. et al. Future perspectives of biomass torrefaction: Review of the current state-of-the-art and research development. **Sustainability (Switzerland)**, v. 10, n. 7, p. 1–17, 2018.
- ROUSSET, P. et al. Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8225–8231, 2011.
- SANSANIWAL, S. K. et al. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. v. 72, n. December 2015, p. 363–384, 2017.

- SANTANNA, M. S. et al. TORREFACTION OF LIGNOCELLULOSIC MUNICIPAL SOLID WASTE: THERMAL UPGRADE FOR ENERGY USE. n. 1, p. 2–5, 2020.
- SANTANNA, M. S.; SILVEIRA, E. A.; CALDEIRA-PIRES, A. Thermochemical pathways for municipal lignocellulosic waste as biofuel. **European Biomass Conference and Exhibition Proceedings**, p. 1022–1025, 2021.
- SARKAR, M. et al. Gasification performance of switchgrass pretreated with torrefaction and densification. **Applied Energy**, v. 127, p. 194–201, 2014.
- SHANG, L. et al. Intrinsic kinetics and devolatilization of wheat straw during torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 145–152, 2013.
- SHANG, L. et al. Kinetic model for torrefaction of wood chips in a pilot-scale continuous reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 109–116, 2014.
- SILVA-MARTÍNEZ, R. D. et al. The state-of-the-art of organic waste to energy in Latin America and the Caribbean: Challenges and opportunities. **Renewable Energy**, v. 156, p. 509–525, 2020.
- SILVEIRA, E. A. et al. Coupling of an acoustic emissions system to a laboratory torrefaction reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, n. July 2017, p. 29–36, 2017.
- SILVEIRA, E. A. **Acoustic field influence in the kinetics of thermochemical degradation during biomass torrefaction.** [s.l: s.n.].
- SILVEIRA, E. A. et al. Heat treatment kinetics using three-stage approach for sustainable wood material production. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 563–571, 2018.
- SILVEIRA, E. A. et al. Effect of torrefaction on thermal behavior and fuel properties of *Eucalyptus grandis* macro-particulates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 4, p. 3645–3652, 2019.
- SILVEIRA, E. A. et al. THERMAL UPGRADING OF SUSTAINABLE WOODY MATERIAL: EXPERIMENTAL AND NUMERICAL TORREFACTION ASSESSMENT Edgar A. Silveira. v. 100, n. July, p. 6–9, 2020a.
- SILVEIRA, E. A. et al. An assessment of biomass torrefaction severity indexes. **Fuel**, n. October, p. 1–13, 2020b.
- SILVEIRA, E. A. et al. Thermo-Acoustic Catalytic Effect on Oxidizing Woody Torrefaction. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1361, out. 2020c.
- SILVEIRA, E. A. et al. Numerical modeling and experimental assessment of sustainable woody biomass torrefaction via coupled TG-FTIR. **Biomass and Bioenergy**, v. 146, n. April 2020, p. 105981, 2021a.
- SILVEIRA, E. A. et al. Assessment of catalytic torrefaction promoted by biomass potassium impregnation through performance indexes. **Fuel**, v. 304, n. June, 2021b.
- SILVEIRA, E. A. et al. A potassium responsive numerical path to model catalytic torrefaction kinetics. **Energy**, v. 239, p. 122208, jan. 2022.
- SINGH, R. K.; SARKAR, A.; CHAKRABORTY, J. P. Effect of torrefaction on the physicochemical properties of eucalyptus derived biofuels: estimation of kinetic parameters and optimizing torrefaction using response surface methodology (RSM). **Energy**, v. 198, p. 117369, 2020.

SRI SHALINI S et al. Biochar from biomass waste as a renewable carbon material for climate change mitigation in reducing greenhouse gas emissions—a review. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 11, n. 5, p. 2247–2267, 2021.

TEIXEIRA, A.; SARMENTO, T. R.; ALMEIDA, A. N. CARACTERIZAÇÃO E USO DE MADEIRAS DE GALHOS DE ÁRVORES PROVENIENTES DA ARBORIZAÇÃO DE BRASÍLIA, DF. v. 15, n. ISSN 0103-9954, p. 411–420, 2005.

TORKAYESH, A. E.; MALMIR, B.; RAJABI ASADABADI, M. Sustainable waste disposal technology selection: The stratified best-worst multi-criteria decision-making method. **Waste Management**, v. 122, p. 100–112, 2021.

TUMULURU, J. S. et al. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. **Industrial Biotechnology**, v. 7, n. 5, p. 384–401, 2011.

UBANDO, A. T. et al. Life cycle assessment of torrefied microalgal biomass using torrefaction severity index with the consideration of up-scaling production. **Renewable Energy**, 2020.

VAMVUKA, D. et al. The impact of a combined pre-treatment on the combustion performance of various biomass wastes and their blends with lignite. **Thermochimica Acta**, v. 688, n. November 2019, 2020.

VAN DER STELT, M. J. C. et al. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 9, p. 3748–3762, 2011.

WANNAPEERA, J.; FUNGTAMMASAN, B.; WORASUWANNARAK, N. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 99–105, 2011.

ZHANG, C. et al. Torrefaction performance and energy usage of biomass wastes and their correlations with torrefaction severity index. **Applied Energy**, v. 220, n. September 2017, p. 598–604, 2018.