

**SIMULAÇÃO EM ASPEN PLUS® DO PROCESSO DE  
TORREFAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DO  
DISTRITO FEDERAL**

THIAGO DA SILVA GONZALES

Dissertação de Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

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

**SIMULAÇÃO EM ASPEN PLUS® DO PROCESSO DE  
TORREFAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DO  
DISTRITO FEDERAL**

Thiago da Silva Gonzales

**Orientador: Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira**  
**Coorientadora: Prof. Dr. Simone Monteiro e Silva**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**BRASÍLIA/DF**

**2023**

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

**SIMULAÇÃO EM ASPEN PLUS® DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO DE  
RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DO DISTRITO FEDERAL**

**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. Edgar Amaral Silveira, Dr. (ENM-UnB)**  
**(Orientador)**

---

**Prof. Mário Benjamim Baptista de Siqueira, Dr. (ENM-UnB)**  
**(Examinador Interno)**

---

**Prof. Luis Alberto Follegatti Romero, Dr. (EP-USP)**  
**(Examinador Externo)**

**BRASÍLIA/DF**

**2023**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

GONZALES, THIAGO DA SILVA.

Simulação em Aspen Plus® do processo de torrefação de resíduos lignocelulósicos do Distrito Federal, [Distrito Federal], 2023.

115p. 210x297mm (PPGCM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2023).

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

Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas.

- |                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| 1. Pseudocomponente       | 2. Energias renováveis |
| 3. Exergia                | 4. Biocarvão           |
| 5. Conversão termoquímica |                        |

**I.ENM/FT/UnbII.Brasília**

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

GONZALES, T.S., Simulação em Aspen Plus® do processo de torrefação de resíduos lignocelulósicos do Distrito Federal. Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília – Faculdade de Tecnologia, Brasília, DF, 115p.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

AUTOR: Thiago da Silva Gonzales

TÍTULO: Simulação em Aspen Plus® do processo de torrefação de resíduos lignocelulósicos do Distrito Federal.

Grau / Ano: Mestre / 2023

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.

---

THIAGO DA SILVA GONZALES

Este trabalho é dedicado à minha família.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pois sem Ele, não teríamos o dom da vida e nada seria possível e não estaríamos aqui reunidos, desfrutando juntos destes momentos únicos que nos são tão importantes e pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos meus pais Márcio Gonzales e Cássia Gonzales, pelo apoio, amor e tempo empregado ao longo da minha educação e por acreditarem nas minhas escolhas, apoiando-me e esforçando-se para junto comigo atingir os objetivos.

Ao meu irmão Vinícius Gonzales, pela enorme compreensão.

A minha linda que está em SP pela força, incentivo, figurinhas fofas e emojis de s2.

Ao professor Dr. Edgar Amaral Silveira, por me receber como aluno de mestrado, obrigado pela confiança no meu trabalho, pelo respeito, por me ensinar, pela compreensão e pelos sábios conselhos sempre que o procurei para conversar.

A Professora Dr.<sup>a</sup> Simone Monteiro e Silva, pela coorientação, dedicando tempo para me ensinar e aconselhar. Também pela confiança, pela paciência e por prontamente me ajudar sempre que o procurei.

A FAPDF pelo apoio financeiro que possibilitou a realização dessa pesquisa.

Aos estudantes do LEA e amigos que já tinha e que fiz ao longo dessa jornada, pelas conversas, risadas e ajudas. Da equipe: Giulia, Pedro Paulo, Matheus Neves, Rafaela, Mayara, Thaís, Maria Eduarda, Marcela, Marcella, Maria, Sarah, Yves, Roberto, Weider, Gabriel Nogueira, Anderson, Onesio, Ruan, Rodrigo e Abraão. Do Bloco G: Jackson, Paulo Brandão, Darío, Amanda, Nicolás, Raysa, Mauricio, Paloma, Ramiro, Matheus Nunes, Késsia, Alexandre, Daniel Rodrigues, Andrew, Diego, Filipe, Jefferson, Juan, Reginaldo, Kaajal, Daniel, André Novelino, Felipe Maganha, Júnio Souza, Nathalia Manes e Gabriel de Paiva. De Brasília: Icoana, Elisa, Joycy e Thiago Carneiro.

Aos professores Taygoara, Sandra, Gurgel e Ailton que tive o prazer de cursar suas disciplinas e que me passaram conhecimentos importantes para minha pesquisa e para a vida.

E a todos que de alguma forma contribuíram e apoiaram para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho, como os técnicos-servidores, colaboradores e os professores da Universidade de Brasília e do Serviço Florestal Brasileiro.

*“O sucesso consiste em ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo.”*

***Winston Churchill***

## PUBLICAÇÕES

### Congressos

GONZALES, T. DA S. et al. **A Process Modeling and Simulation Study for Urban Forest Waste Torrefaction**. 31<sup>o</sup> European Biomass Conference & Exhibition. **Anais...Bolonha - Itália: European Biomass Conference and Exhibition Proceedings, 2023**. Disponível em: <<https://doi.org/10.5071/31stEUBCE2023-5BV.10.7>>

GONZALES, T. DA S. et al. **Torrefaction of Urban Forest Waste: A Process Modeling and Simulation Study using Aspen Plus Software**. 27<sup>o</sup> ABCM International Congress of Mechanical Engineering. **Anais...Florianópolis – SC, Brazil: Proceeding of the 27<sup>o</sup> International Congress of Mechanical Engineering, 2023**.

## RESUMO

### **SIMULAÇÃO EM ASPEN PLUS® DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DO DISTRITO FEDERAL**

**Autor(a):** Thiago da Silva Gonzales

**Orientador(a):** Edgar Amaral Silveira

**Coorientadora:** Simone Monteiro e Silva

**Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas**

**Brasília, 2023.**

Nos últimos anos, o aumento da população e, conseqüentemente, da demanda por energia têm levado a uma busca por soluções sustentáveis. Diante do desafio de garantir energia sustentável e proteger o meio ambiente, é essencial estudar alternativas que minimizem os impactos ambientais e melhorem a gestão de resíduos na economia. Estudos recentes mostram que a torrefação é uma promissora e importante técnica para o pré-tratamento termoquímico de biomassas lignocelulósicas. O produto torrefado adquire propriedades semelhantes ao carvão e características otimizadas para geração de energia e calor sustentável, melhorando propriedades da biomassa, como densidade energética, hidrofobicidade, resistência à decomposição e desempenho de armazenamento. Neste estudo, foi desenvolvido um modelo de torrefação de biomassa para fornecer informações essenciais para soluções de resíduos para energia, especificamente para análise exérgica futura. Dados experimentais de uma mistura de resíduos florestais urbanos (RFU) do ecossistema florestal de Brasília foram usados como entrada de dados para simulações. O modelo, implementado no software Aspen Plus®, foi validado em diversas temperaturas de torrefação (225-275°C), mostrando boa concordância com dados experimentais relatados e estimando diversos parâmetros para qualificação do material torrado (Desvio Absoluto < 9%). A torrefação foi modelada com sucesso usando um reator RYield, empregando um modelo de reação cinética de duas etapas para a decomposição da biomassa. Em um segundo momento, utilizando a Metodologia de Superfície de Respostas (RSM), o potencial do modelo foi explorado, variando o tempo de residência, o teor de umidade inicial da biomassa bruta e a temperatura de tratamento e obtendo modelos matemáticos estatisticamente significativos (p-valor < 0,05) com  $R^2 > 0,99$ . A temperatura de torrefação mostrou-se mais influente do que o tempo de residência em propriedades da biomassa e subprodutos. O modelo demonstrou a capacidade de i) fornecer uma distribuição detalhada de produtos e subprodutos durante o processo de torrefação da biomassa e ii) prever propriedades importantes do combustível, como análises imediatas e elementares. Além disso, o modelo permite a estimativa de propriedades de consumo de energia e de irreversibilidade para diversas condições de tratamento.

**Palavras-chave:** Pseudocomponente, Energias renováveis, Exergia, Biocarvão e Conversão termoquímica.

## ABSTRACT

### SIMULATION IN ASPEN PLUS® OF THE LIGNOCELLULOSIC WASTE TORREFACTION PROCESS IN THE FEDERAL DISTRICT

**Author: Thiago da Silva Gonzales**

**Advisor: Edgar Amaral Silveira**

**Co-advisor: Simone Monteiro e Silva**

**Graduated Program in Mechanical Sciences**

**Brasília, 2023.**

In recent years, the increase in population and, consequently, the demand for energy has led to a search for sustainable solutions. Faced with the challenge of ensuring sustainable energy and protecting the environment, it is essential to study alternatives that minimize environmental impacts and improve waste management in the economy. Recent studies show that torrefaction is a promising and important thermochemical pre-treatment technique for lignocellulosic biomass. The torrefied product acquires properties like coal and optimized characteristics for sustainable energy and heat generation, improving biomass properties such as energy density, hydrophobicity, resistance to decomposition, and storage performance. In this study, a biomass torrefaction model was developed to provide essential information for waste-to-energy solutions, specifically for future exergetic analysis. Experimental data from a mixture of urban forest waste (UFW) from the Brasília forest ecosystem were used as input for simulations. The model, implemented in Aspen Plus® software, was validated at various torrefaction temperatures (225-275°C), showing good agreement with reported experimental data, and estimating various parameters for torrefied material qualification (Absolute Deviation < 9%). Torrefaction was successfully modeled using an RYield reactor, employing a two-step kinetic reaction model for biomass decomposition. Subsequently, using Response Surface Methodology (RSM), the model's potential was explored by varying residence time, initial moisture content of raw biomass, and treatment temperature, obtaining statistically significant mathematical models ( $p$ -value < 0.05) with  $R^2 > 0.99$ . Torrefaction temperature proved more influential than residence time in biomass properties and by-products. The model demonstrated the ability to i) provide a detailed distribution of products and by-products during the biomass torrefaction process and ii) predict important fuel properties, such as immediate and elemental analyses. Furthermore, the model allows for the estimation of energy consumption and irreversibility properties for various treatment conditions.

**Keywords:** Pseudocomponent, Renewable energy, Exergy, Biocoal and Thermochemical conversion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de Brasília destacando sua floresta urbana (NDVI) obtido a partir do CBERS-4A em 2021, com imagens livres de nuvens. Website do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais ( <a href="http://www2.dgi.inpe.br/">http://www2.dgi.inpe.br/</a> ). .....	10
Figura 2 - Esquema da composição genérica da biomassa.....	12
Figura 3 - Resumo da Torrefação. ....	20
Figura 4 - Representação do modelo cinético. ....	23
Figura 5 - Resumo gráfico da metodologia aplicada para o trabalho.....	30
Figura 6 - Seleção no Aspen Plus <sup>®</sup> dos componentes e sua tipagem. ....	39
Figura 7 - Definição dos modelos e códigos para propriedades de componentes não-convencionais. ....	42
Figura 8 - O processo de torrefação no Aspen Plus <sup>®</sup> . ....	44
Figura 9 - Resultados de Simulação versus Dados Experimentais em Desvio Absoluto a) Rendimento Sólido e Análise Imediatas; b) Análise Elementares; c) PCS, EY e ExY e d) EF e EMCI. ....	54
Figura 10 - Distribuição da exergia termodinâmica em R1 para as Temperatura de tratamento de (a) 225 °C; (b) 250 °C e (c) 275 °C .....	58
Figura 11 - Fluxo mássico, energético e exergético para torrefação a) Suave; b) Moderada e c) Intensa.....	60
Figura 12 - Superfície de resposta para $Y_{ST}$ . Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.....	66
Figura 13 - Superfície de resposta para (a) Carbono Fixo; (b) Materiais voláteis e (c) Cinzas. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos....	68
Figura 14 - Superfície de resposta para (a) C – Biomassa; (b) H – Biomassa; (c) N – Biomassa; (d) O – Biomassa. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos. ....	69
Figura 15 - Superfície de resposta para (a) H/C – Biomassa; (b) O/C – Biomassa. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.....	70
Figura 16 - Superfície de resposta para (a) PCS do Biochar seco; (b) PCS do Bio-óleo seco; (c) PCS do Gás de torrefação seco. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos. ....	79

Figura 17 - Superfície de resposta para (a) EF do Biochar; (b) EY do Biochar; (c) EMCI do Biochar; (d) EC do Biochar. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos. ....	80
Figura 18 - Superfície de resposta para QTORR (a) em função de X e Y; (b) em função de X e Z; (c) em função de Y e Z. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C, Y – Tempo em minutos e Z – Umidade em %. ....	83
Figura 19 - Superfície de resposta para Irreversibilidade (a) em função de X e Y; (b) em função de X e Z; (c) em função de Y e Z. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C, Y – Tempo em minutos e Z – Umidade em %. ....	84

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Mapa de rede das principais palavras-chaves relacionadas com a pesquisa.....	6
Gráfico 2 - Composição dos voláteis para a torrefação a 225, 250 e 275 °C .....	56

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Respostas do RSM. ....	49
Quadro 2 - ANOVA, $R^2$ e $R^2$ ajustado para modelo quadrático das respostas R1 – R4.....	62
Quadro 3 - ANOVA, $R^2$ e $R^2$ ajustado para modelo quadrático das respostas R5 – R8 .....	63
Quadro 4 - ANOVA, $R^2$ e $R^2$ ajustado para modelo quadrático das respostas R9 e R10 .....	64
Quadro 5 - ANOVA, $R^2$ e $R^2$ ajustado para modelo quadrático das respostas R11 – R13 .....	73
Quadro 6 - ANOVA, $R^2$ e $R^2$ ajustado para modelo quadrático das respostas R14 – R17 .....	74
Quadro 7 - ANOVA, $R^2$ e $R^2$ ajustado para modelo quadrático da resposta R18.....	75
Quadro 8 - ANOVA, $R^2$ e $R^2$ ajustado para modelo quadrático da resposta R19.....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sumário de trabalhos anteriores. ....	8
Tabela 2 - Composições imediata e elementar de Resíduos Florestais Urbanos.....	31
Tabela 3 - Descrição dos atributos de componentes para caracterizar biomassa e carvão.....	32
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos.....	34
Tabela 5 - Composição dos voláteis. ....	35
Tabela 6 - Exergia química padrão.....	36
Tabela 7 - Códigos para os diferentes métodos de predição no modelo HCOALGEN. ....	41
Tabela 8 - Descrição dos Fluxos e Blocos.....	45
Tabela 9 - PCS dos voláteis produzidos durante o processo de torrefação. ....	48
Tabela 10 - Parâmetros independentes do RSM - Planejamento Composto Central do tipo face centrada (Parâmetros Reais / Parâmetros codificados).....	50
Tabela 11 - Resultados da simulação no Aspen Plus® para rendimento sólido, análises elementares e imediatas e índices energéticos.....	53
Tabela 12 – Respostas para o Rendimento Sólido, Propriedades Imediatas e Elementares da Biomassa e Razões atômicas .....	61
Tabela 13 - Coeficientes de regressão em termos de fatores codificados para a equação de predição das respostas R1 – R10 do modelo em termos das variáveis de entrada. ....	65
Tabela 14 - Respostas para as propriedades de desempenho energético do produto torrefado e seus subprodutos.....	71
Tabela 15 - Respostas para as propriedades energéticas e exérgica do processo. ....	72
Tabela 16 - Coeficientes de regressão em termos de fatores codificados para a equação de predição das respostas R11 – R19 do modelo em termos das variáveis de entrada. ....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D – Tridimensional

ACV – Análise de Ciclo de Vida

ANOVA – Análise de variância

Biochar – Biomassa Torrefada

CAS – Chemical Abstracts Service

CCD – Planejamento Composto Central

CE – Índice de enriquecimento de carbono

DF – Distrito Federal

EF – Fator de Aprimoramento

EMCI – Índice de coeficiente energético-massa

EY – Rendimento Energético

Fcalc – F calculado

gl – Graus de Liberdade

NDVI – Normalized Difference Vegetation Index (Índice de Vegetação por Diferença Normalizada)

NIST – National Institute of Standards and Technology

PCS – Poder Calorífico Superior

PCI – Poder Calorífico Inferior

PR-BM – Equação de estado de Peng-Robinson com a função alfa de Boston-Mathias

QM – Quadrados Médios

RFU – Resíduos Florestais Urbanos

RK-SOAVE – Equação Cúbica de Estado de Redlich-Kwong-Soave

RSM – Metodologia de Superfície de Resposta

SQ – Soma de Quadrados

TG – Análises Termogravimétricas

Torrás – Gás de Torrefação

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C$	Carbono (%)
$H$	Hidrogênio (%)
$O$	Oxigênio (%)
$N$	Nitrogênio (%)
$CZ$	Cinzas (%)
$U$	Umidade (%)
$CF$	Carbono Fixo (%)
$MV$	Materiais Voláteis (%)
$bu$	Base úmida
$bs$	Base Seca
$P_0$	Pressão de referência (valor-padrão do ambiente) (atm)
$T_0$	Temperatura de referência (valor-padrão do ambiente) ( $^{\circ}C$ )
$T_{Torr}$	Temperatura de Torrefação ( $^{\circ}C$ )
$Ex$	Exergia (kJ)
$ex_q^0$	Exergia padrão química ( $kJ.mol^{-1}$ )
$I$	Irreversibilidade do processo (kJ)
$h$	Entalpia (kJ)
$s$	Entropia ( $kJ.K^{-1}$ )
$\mu_i$	Potencial químico da espécie ( $kJ.mol^{-1}$ )
$n_i$	Número de mols da espécie (mol)
$Y$	Vizinhança
$Q_Y$	Troca de calor entre o sistema e a vizinhança (kJ)
$W$	Trabalho (kJ)
$Y_k$	Rendimento mássico de k
$\beta$	Fator de correlação da biomassa
$\varphi$	Coefficiente de regressão constante
$X$	Parâmetro independente: Temperatura de Torrefação ( $^{\circ}C$ )
$Y$	Parâmetro independente: Tempo de Residência (minutos)
$Z$	Parâmetro independente: Teor Inicial de Umidade da Biomassa (%)
$R^2$	Coefficiente de determinação

$R^2$  ajustado Coeficiente de determinação ajustado

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	1
1.2	CONTEXTO E MOTIVAÇÃO .....	2
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
3.1	PESQUISA BIBLIOMÉTRICA .....	5
3.2	BIOMASSA COMO FONTE ENERGÉTICA.....	9
<b>3.2.1</b>	<b>Caracterização da biomassa .....</b>	<b>11</b>
3.3	O SOFTWARE ASPEN PLUS® .....	14
3.4	PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA .....	16
<b>3.4.1</b>	<b>Torrefação como pré-tratamento.....</b>	<b>18</b>
3.5	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO .....	21
<b>3.5.1</b>	<b>As cinéticas da torrefação .....</b>	<b>21</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Abordagens de Simulação em Aspen Plus® para Torrefação de Biomassa ...</b>	<b>24</b>
3.6	EXERGIA.....	25
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
4.1	CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS FLORESTAIS URBANOS .....	30
4.2	SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO .....	32
<b>4.2.1</b>	<b>Predição dos rendimentos mássicos .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Predição da composição dos voláteis .....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Predição da composição imediata .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Cálculo da Exergia Química dos compostos voláteis e da Biomassa .....</b>	<b>35</b>
4.3	SIMULAÇÃO EM ASPEN PLUS® DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO .....	38
<b>4.3.1</b>	<b>Definição dos componentes e parâmetros no Software Aspen Plus® .....</b>	<b>38</b>

4.3.1.1	<i>Componentes convencionais</i> .....	38
4.3.1.2	<i>Componentes não-convencionais e parâmetros termodinâmicos</i> .....	39
4.3.2	<b>O processo de torrefação em Aspen Plus®</b> .....	43
4.4	<b>AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO</b> .....	47
4.4.1	<b>Sólido torrefado</b> .....	47
4.4.2	<b>Voláteis: Bio-óleo e gás de torrefação</b> .....	47
4.4.3	<b>Análise Estatística</b> .....	48
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	52
5.1	<b>VALIDAÇÃO</b> .....	52
5.1.1	<b>Composição dos materiais voláteis</b> .....	55
5.1.2	<b>Consumo energético e a análise exérgica</b> .....	57
5.1.3	<b>Fluxograma das principais entradas e saídas do modelo proposto</b> .....	59
5.2	<b>AVALIAÇÃO COM A METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA</b> .	61
5.2.1	<b>Avaliação das variáveis respostas R1 – R10</b> .....	61
5.2.1.1	<i>Rendimento sólido</i> .....	66
5.2.1.2	<i>Composição Imediata</i> .....	67
5.2.1.3	<i>Composição Elementar</i> .....	68
5.2.2	<b>Avaliação das variáveis respostas R11 – R19</b> .....	71
5.2.2.1	<i>Propriedades energéticas e parâmetros para qualificação do biochar</i> .....	78
5.2.2.2	<i>Parâmetros termodinâmicos</i> .....	82
5.2.3	<b>Síntese dos resultados</b> .....	85
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	87
7	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	88
8	<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b> .....	89

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A busca por fontes alternativas de energia é impulsionada pela crescente demanda, altos preços dos combustíveis fósseis e preocupações ambientais. O desenvolvimento econômico e tecnológico aumentou a importância da energia, mas também causou degradação ambiental, levando a discussões sobre diversificar a matriz energética para enfrentar esse desafio.

A biomassa destaca-se como fonte de energia renovável com potencial significativo como combustível alternativo. Além de armazenar energia solar através da fotossíntese, a biomassa é neutra em carbono e distribuída de maneira equitativa pelo planeta. Recentemente, estudos focados em resíduos de biomassa têm ganhado destaque na indústria de energia brasileira, impulsionados pela busca por soluções renováveis que possam substituir os combustíveis fósseis.

No entanto, o uso direto de biomassas *in natura* apresenta desafios, como baixa densidade energética, elevado teor de oxigênio e umidade, natureza hidrofílica e composição variável. Essas características demandam a aplicação de técnicas para elevar o valor energético da biomassa, visando uma geração sustentável de energia. Para superar tais desvantagens e alcançar maior eficiência, são necessárias abordagens inovadoras e tecnologias capazes de otimizar o aproveitamento desse recurso renovável.

A literatura oferece diversas técnicas de conversão energética da biomassa, resultando em uma variedade de produtos energéticos nos estados sólido, líquido e gasoso. A geração de calor, como na combustão direta já comercializada, é um exemplo. A gaseificação e pirólise, embora busquem melhorias, mostram-se promissoras para a geração de energia e produção de combustíveis para transporte.

Uma solução para aprimorar a situação mencionada anteriormente seria a aplicação da torrefação. Esta técnica, cujos primeiros estudos remontam ao início do século XX, aproximadamente na década de 1930, na França, inicialmente visava a obtenção de combustíveis sólidos e hoje se destaca como um relevante pré-tratamento térmico. A torrefação, um processo termoquímico, emerge como uma prática eficaz de pré-tratamento para biomassa, geralmente realizada em atmosferas inertes ou parcialmente oxidantes, na faixa de temperatura entre 200 – 300 °C.

Esse tratamento térmico tem como objetivo reduzir o teor volátil (principalmente relacionado à degradação de hemiceluloses e à liberação dos componentes hidrogênio e oxigênio), melhorando propriedades da biomassa como densidade energética, hidrofobicidade, resistência à decomposição e desempenho de armazenamento.

## 1.2 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

Nas áreas urbanas, o plantio de árvores pode exercer um impacto direto na qualidade de vida da população, oferecendo uma série de vantagens, tais como melhoria do conforto térmico, sombreamento eficaz e a redução da poluição atmosférica e sonora (SILVEIRA et al., 2023a). Contudo, a realização de podas regulares é essencial para garantir a segurança, eliminando galhos mortos e árvores doentes, o que acaba gerando resíduos que normalmente são encaminhados para aterros sanitários (SILVEIRA et al., 2023b). Assim, um dos resíduos mais frequentes das florestas urbanas é constituído por folhas, raízes, troncos e galhos, normalmente presentes ao longo de todo o ano (BISPO et al., 2021; NOWAK; GREENFIELD; ASH, 2019). Os resíduos provenientes da biomassa lignocelulósica abrangem materiais agroindustriais, Resíduos Florestais Urbanos (RFU) e madeiras, os quais consistem em estruturas rígidas e fibrosas caracterizadas por uma baixa concentração de proteínas e digestibilidade (GHESTI et al., 2022; LIN et al., 2019; SILVEIRA et al., 2021a, 2021b, 2021c).

Os Estados Unidos, por exemplo, geram cerca de 33 milhões de toneladas de madeira seca por ano devido à morte de árvores urbanas (NOWAK; GREENFIELD; ASH, 2019). No Brasil, dados parciais reunidos pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento - SNIS indicam a geração de 101.918,0 toneladas métricas de resíduos de poda e galhos em 2020 (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS), 2022).

Segundo o Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos de Brasília, cerca de 200 m<sup>3</sup> de resíduos vegetais e outros 100 m<sup>3</sup> de troncos e lenha de grande porte são recolhidos diariamente (GOVERNO DO DISTRITO FEDERAL, 2018). Estudos prévios realizaram a caracterização de misturas de diversas espécies lenhosas encontradas na floresta urbana de Brasília, avaliando suas características físicas, químicas e energéticas. Essas pesquisas exploraram aprimoramentos térmicos nos resíduos através da torrefação e avaliaram os produtos resultantes desse processo. Como consequência, foram estabelecidas metodologias

para prever a cinética de termodegradação, correlações para predição das propriedades energéticas, imediatas e elementares, e formulações otimizadas para a otimização dos parâmetros operacionais do processo de torrefação (SILVEIRA et al., 2023a, 2023b).

Ainda que o número de estudos relacionados à torrefação de biomassa esteja em ascensão, a tecnologia ainda não atingiu uma escala comercial significativa, e a viabilidade econômica permanece incerta. No âmbito técnico, são necessárias melhorias em diversas áreas, tais como cinética, projeto de reatores, flexibilidade de combustíveis, controle de processos, integração de fenômenos de transferência de calor e massa e ampliação de escala, entre outros (THENGANE et al., 2022). A originalidade deste estudo é baseada na integração de técnicas experimentais (análises termogravimétricas, elementar, imediata e calorífica), numéricas (simulação do processo no software Aspen Plus<sup>®</sup> V12.1) e otimização estatística (metodologia de resposta de superfície) para a valorização dos RFU da cidade de Brasília como fonte de biocombustível, gerando informações pertinentes para a avaliação de impactos ambientais (Análise do Ciclo de Vida – ACV), o que se torna fundamental para auxiliar na formulação de políticas públicas.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é desenvolver um modelo de simulação para o processo de torrefação no software Aspen Plus® V12.1 capaz de realizar uma avaliação ampla e integrada dos balanços de massa, energia e exergia para diferentes biomassas a fim de gerar informações mandatórias para o aumento de escala do processo de torrefação e avaliação de impactos ambientais.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Estudar o processo de torrefação e os fatores operacionais (temperatura, tempo e umidade inicial da biomassa) que influenciam esse pré-tratamento;
- Desenvolver um modelo para ser usado como uma ferramenta numérica capaz de simular o processo de torrefação a partir de dados experimentais obtidos em escala de bancada;
- Predizer as características elementares (teor de CHNO) e imediatas (material volátil, carbono fixo e cinzas) da biomassa torrefada (biochar), assim como informar de forma discretizada a composição dos subprodutos (bio-óleo e gás de torrefação); e
- Realizar a análise energética e exérgica da planta de torrefação.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 PESQUISA BIBLIOMÉTRICA

Nos últimos anos, houve um aumento significativo nos estudos sobre torrefação de biomassa, com várias revisões da literatura explorando diferentes aspectos. Algumas dessas revisões são abrangentes, abordando todo o campo da torrefação, enquanto outras se concentram em tópicos específicos, como a cadeia de suprimentos, emissões de gases de efeito estufa e avaliação do ciclo de vida. Além disso, há estudos que exploram a torrefação para co-queima de biomassa, avanços tecnológicos, modelagem e cinética do processo, produtos da torrefação a partir de várias fontes de biomassa e o desenvolvimento de protocolos para reatores de diferentes tipos e escalas usados na torrefação. Essas pesquisas têm contribuído para melhorar nossa compreensão e eficiência no processo de torrefação de biomassa (CARNEIRO JUNIOR, 2022).

No dia 24 de outubro de 2023, ao conduzir uma pesquisa mais atualizada utilizando palavras-chave e suas variações como "*biomass*", "*wood residue*", "*biomass charcoal*", "*biochar*", "*wood waste*", "*lignocellulosic waste*", "*renewable energy*", "*sustainable energy*", "*torrefaction*", "*thermoconversion*", "*thermochemical*", "*modeling*", "*simulation*" e "Aspen Plus" no banco de dados da *Web of Science*, obteve-se o retorno que incluíam esses termos no título, resumo e palavras-chave. Como o auxílio do software VOSViewer foi possível construir o Gráfico 1, no qual é apresentado o mapa de rede com as principais palavras-chaves empregadas pelos pesquisadores no contexto da pesquisa.

Ao analisar o Gráfico 1, observa-se a conexão entre a torrefação, a pirolise e a gaseificação. Essa conexão existe devido à biomassa torrefada ser utilizada como matéria-prima nos processos termoquímicos, resultando na produção de gases como o gás de síntese e o hidrogênio. A inclusão de termos como bio-óleo e *Life-cycle assessment (LCA)*, no português Análise de Ciclo de Vida reflete a tendência atual dos pesquisadores em avaliar os subprodutos da torrefação e analisar o ciclo de vida dos processos termoquímicos. Isso ressalta a importância de adotar ferramentas de simulação robustas, capazes de gerar resultados confiáveis. Essa abordagem é fundamental para orientar futuras pesquisas nesse campo dinâmico.



Na Tabela 1 está reunido alguns trabalhos da literatura que estudaram a torrefação utilizando o software Aspen Plus<sup>®</sup>. O sumário evidencia uma tendência para a simulação de processos de torrefação, enfocando três faixas de temperatura distintas: suave (200-240°C), moderada (240-260°C) e intensa (260-300°C) (BASU, 2018; CHEN; PENG; BI, 2015). A variação do tempo de residência situou-se entre 20 e 60 minutos. As análises dos estudos abordaram principalmente o rendimento em massa e energia, além da quantificação do Poder Calorífico Superior (PCS), juntamente com a caracterização da composição dos compostos voláteis. A abordagem cinética predominante nos trabalhos foi a proposição de DiBlasi e Lanzetta (DI BLASI; LANZETTA, 1997; LANZETTA; DI BLASI, 1998), a qual considera uma sequência de duas etapas. ARTEAGA-PÉREZ et al. (2015) adotou uma abordagem cinética de duas etapas de decomposição, utilizando um esquema de reações em paralelo/consecutivo proposto por Bryden, e adicionalmente explorou a análise exérgica da biomassa.

Embora os estudos se concentrem principalmente nas propriedades e características da biomassa torrefada (produto sólido), é importante notar que há um potencial significativo ainda pouco explorado relacionado aos compostos voláteis liberados durante o processo de torrefação. Um exemplo é o bio-óleo que apresenta potencialidades para ser um produto de valor agregado atraente (NADDEO; TAHERZADEH, 2021).

Tabela 1 - Sumário de trabalhos anteriores.

Matéria-Prima	Cinética	Temperatura de torrefação / Tempo de residência	Respostas
Resíduos de milho <sup>a</sup>	Duas etapas	220 – 300°C / 20 min	Rendimento de sólidos e energético; Poder Calorífico Superior e Composição dos subprodutos voláteis.
Cavaco de madeira (Pinus) <sup>b</sup>	Duas etapas	230 – 290°C / 30 minutos	Rendimento de massa e energético; Poder Calorífico Superior e composições do gás de torrefação
Resíduos florestais <sup>c, d</sup>	Duas etapas	240 – 300 °C / 30 min	Rendimento de sólidos e energético; Poder Calorífico Superior; Composição dos subprodutos voláteis e Quantidade de C, H e O.
Casca e borra de café <sup>e</sup>	Duas etapas	200, 250 e 300 °C / 30 e 60 min	Rendimento mássico e energético; Poder Calorífico Superior.
Hardwood ( <i>E. globulus</i> ) e softwood ( <i>P. radiata</i> ) <sup>f</sup>	Duas etapas	250 – 280 °C / 30 min	Rendimento mássico, energético e exergético; Poder Calorífico Superior e Composição dos voláteis.

Fonte: <sup>a</sup>(ONSREE; JAROENKHAEMMEESUK; TIPPAYAWONG, 2020); <sup>b</sup>(MANOUCHEHRINEJAD; MANI, 2019); <sup>c</sup>(BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a); <sup>d</sup>(BACH; SKREIBERG; LEE, 2017b); <sup>e</sup>(MUKHERJEE et al., 2022); <sup>f</sup>(ARTEAGA-PÉREZ et al., 2015).

### 3.2 BIOMASSA COMO FONTE ENERGÉTICA

Ao avaliar a atual disponibilidade de fontes energéticas renováveis que já atingiram a maturidade tecnológica para utilização comercial, a biomassa se destaca pela sua notável flexibilidade em atender às demandas energéticas globais (BASU, 2018). Outras fontes de energia renovável, como a solar e a eólica, indubitavelmente oferecem opções excelentes. Entretanto, essas fontes frequentemente enfrentam flutuações e intermitências significativas na conversão energética devido à sua sensibilidade às condições climáticas. Isso resulta em uma dependência considerável de tecnologias de armazenamento de energia. Essa questão, entretanto, não afeta a bioenergia da mesma maneira. Além de sofrer menos com as variações climáticas, a bioenergia apresenta uma produção energética mais estável, o que simplifica a implementação de estratégias para o desenvolvimento de uma gestão sustentável dos resíduos, alinhada com os princípios da economia circular (ASCHER; WATSON; YOU, 2022; CHEN et al., 2021a). Além disso, sua natureza essencialmente neutra em relação ao carbono quando comparada com os combustíveis fósseis e sua ampla distribuição homogênea pelo globo acrescentam ainda mais valor a essa abordagem (BASU, 2018; DARMAWAN et al., 2022).

As biomassas lignocelulósicas se destacam por serem materiais de composição extremamente complexa, englobando extrativos, holocelulose (composta por hemicelulose e celulose), lignina e cinzas. A composição da biomassa influencia diretamente o seu processo de decomposição térmica pois os diferentes componentes degradam em diferentes proporções durante sua conversão. Como resultado, a composição torna-se um parâmetro crucial na determinação da tecnologia mais adequada para cada tipo específico de biomassa (BASU, 2018; DARMAWAN et al., 2022).

Os resíduos oriundos da biomassa lignocelulósica englobam uma variedade de materiais, que incluem subprodutos agroindustriais provenientes do processamento da biomassa, decorrente de atividades agrícolas e industriais, devido à alta demanda por alimentos e outras necessidades humanas. Adicionalmente, essa categoria abarca resíduos florestais urbanos e madeiras. Uma das vantagens notáveis associadas a esses resíduos é a sua capacidade de serem utilizados sem gerar conflito com as necessidades humanas essenciais, como alimentos e materiais básicos. Além disso, esses materiais também se destacam por serem economicamente acessíveis, alinhando-se com os requisitos financeiros. O uso dessas fontes não só oferece uma solução econômica, mas também desempenha um papel fundamental na mitigação dos impactos ambientais resultantes principalmente do descarte

inadequado, que pode desencadear alterações devastadoras em ecossistemas inteiros, acarretando prejuízos incalculáveis ao meio ambiente (CORDEIRO et al., 2020; DARMAWAN et al., 2022; GHESTI et al., 2022; LIN et al., 2019; MANATURA et al., 2023; MENEZES et al., 2022; SILVEIRA et al., 2021b, 2021c; SINGH et al., 2023).

A cidade de Brasília possui uma floresta urbana com mais de cinco milhões de árvores e, aliada ao seu planejado tráfego urbano, incentiva o fornecimento, a coleta e a gestão dos resíduos de florestas urbanas. A Figura 1 (imagens de satélite processadas da cidade de Brasília aplicando o Índice de Vegetação por Diferença Normalizada (*Normalized Difference Vegetation Index* – NDVI) (ROUSE, J. W. et al., 1974; TUCKER, 1979)) ilustra a floresta urbana de Brasília.

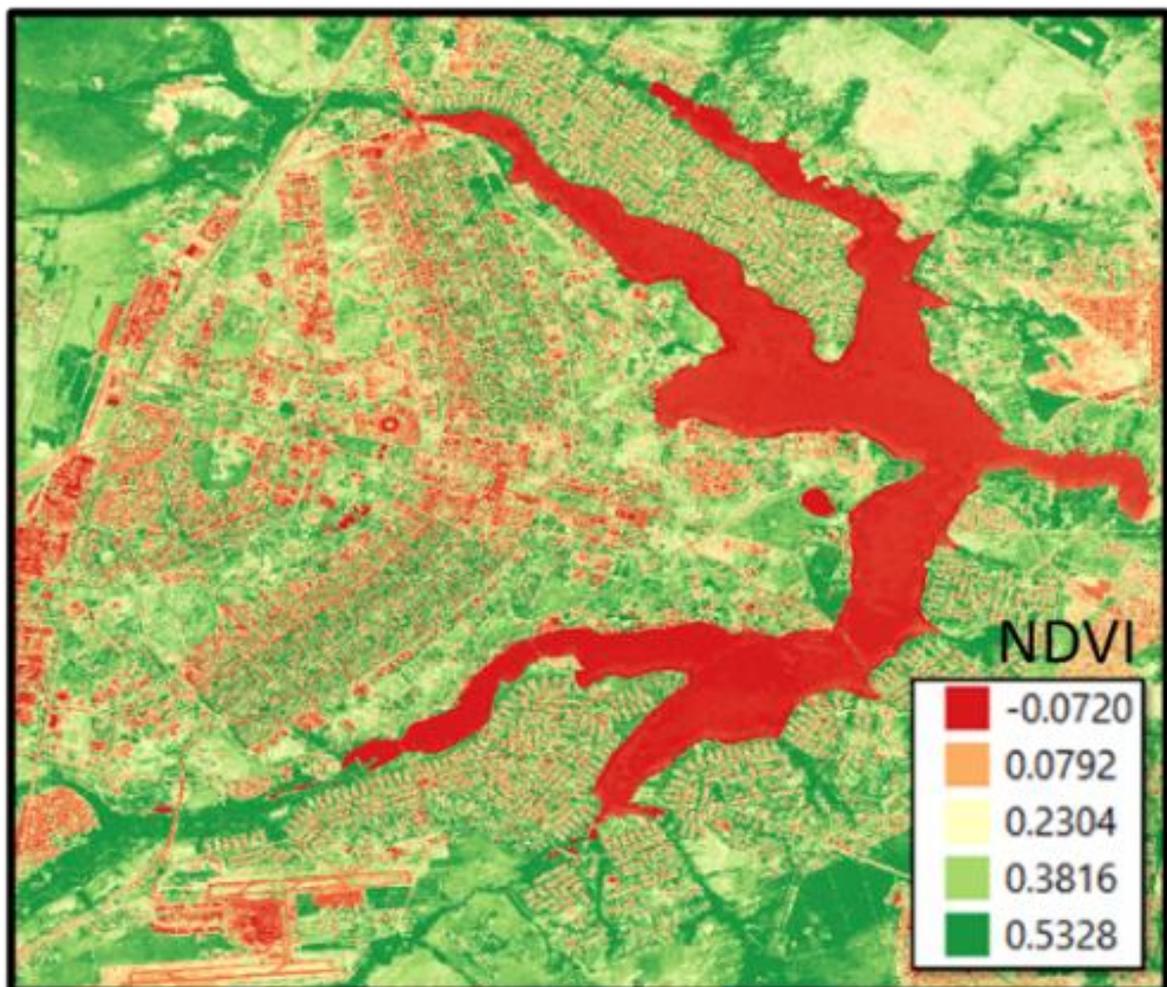


Figura 1 - Mapa de Brasília destacando sua floresta urbana (NDVI) obtido a partir do CBERS-4A em 2021, com imagens livres de nuvens. Website do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (<http://www2.dgi.inpe.br/>).  
Fonte: Adaptado de (SILVEIRA et al., 2023b).

O NDVI é um índice essencial em sensoriamento remoto e agricultura de precisão, calculado a partir de dados de satélite para monitorar a saúde das plantas e avaliar a cobertura vegetal. Ele utiliza uma escala de cores do verde (vegetação saudável, NDVI alto) ao vermelho (áreas menos vegetadas, NDVI baixo). Isso permite identificar rapidamente a saúde da vegetação em imagens de sensoriamento remoto. Na Figura 1 é possível ver uma grande presença de cobertura vegetal espalhada por toda a região do Plano do Piloto. Vale destacar que a grande forma alongada e sinuosa em vermelho é o Lago Paranoá, um lago artificial localizado em Brasília.

### **3.2.1 Caracterização da biomassa**

Para alcançar a máxima eficiência nos processos termoquímicos, é crucial realizar uma análise abrangente da matéria-prima. Essa abordagem é fundamental para adquirir o conhecimento essencial sobre diversas características da biomassa que são indispensáveis para otimizar o planejamento e a execução do projeto ou processo (BASU, 2018; PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2007).

Essas análises são conduzidas utilizando métodos confiáveis e referências robustas, a fim de fornecer dados abrangentes para a determinação da composição da biomassa. Durante a caracterização, é essencial quantificar os teores de Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre, obtidos por meio das análises elementares. Além disso, conjuntos de análises imediatas, mais simples e econômicas em comparação às análises elementares, são empregados para determinar outras características do material, como Umidade (U), Cinzas (Cz), Material Volátil (MV) e Carbono Fixo (CF).

A propriedade que identifica a qualidade dos combustíveis é o Poder Calorífico Superior, o qual pode ser calculado por equações de correlação ou medido utilizando dispositivos como a bomba calorimétrica (BASU, 2018). O PCS leva em consideração a energia liberada não apenas pela combustão da substância em questão, mas também a energia que seria necessária para condensar o vapor d'água formado durante a combustão. Em outras palavras, o PCS inclui a energia latente de vaporização da água resultante da queima (ÇENGEL; BOLES, 2013).

As primeiras etapas envolvem a redução do tamanho da amostra de biomassa, seguida por uma seleção representativa da amostra. Posteriormente, é iniciada uma sequência de testes para determinar diversas propriedades termofísicas da biomassa (BASU, 2018). A Figura 2

apresenta uma visão geral da abordagem adotada para interpretar os resíduos das florestas urbanas, que geralmente consistem em folhas, raízes, troncos e galhos. Essa interpretação é baseada nos resultados das análises elementares e imediatas.

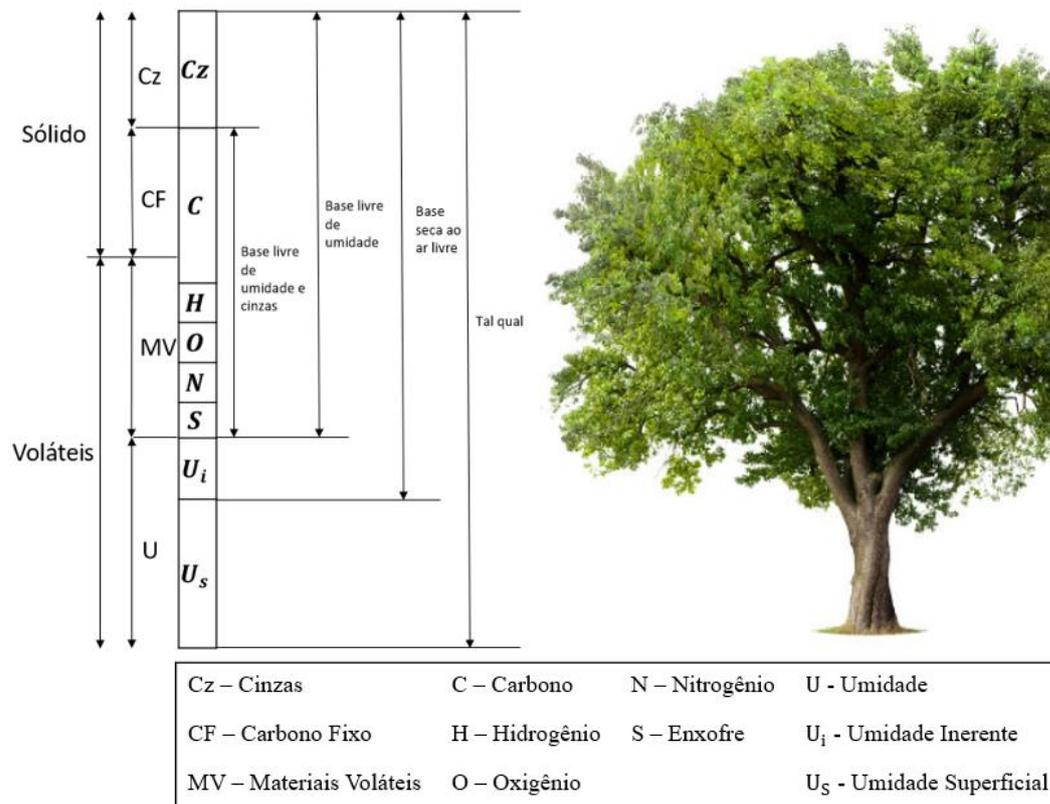


Figura 2 - Esquema da composição genérica da biomassa.

Fonte: Adaptado de (BASU, 2018).

Ao analisar a Figura 2, nota-se que os elementos Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre compõem o teor de Carbono Fixo e Materiais Voláteis da biomassa. Isso sugere que cada um desses elementos é afetado individualmente pelo teor de Carbono Fixo e Materiais Voláteis (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2007).

As análises elementares são cruciais, pois elas revelam a composição elementar (Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre) da biomassa destinada à produção de combustíveis. A partir desses dados, é possível fazer correlações para prever o valor do Poder Calorífico Superior, um parâmetro essencial para determinar o conteúdo energético da matéria-prima (BASU, 2018; PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2007).

Através dos resultados dessas análises, também é possível realizar uma avaliação das razões atômicas, considerando a relação livre de cinzas entre oxigênio e carbono (O/C) e entre

hidrogênio e carbono (H/C). Isso nos auxilia a compreender melhor algumas características caloríficas da biomassa, como o Poder Calorífico Superior. À medida que essas proporções atômicas aumentam, o PCS diminui. Isso é explicado pelo fato de que altos teores de oxigênio e hidrogênio resultam em altos rendimentos de voláteis e líquidos. O oxigênio, ao consumir parte do hidrogênio para formar água, não contribui de forma útil para as propriedades caloríficas e ainda atrapalha a conversão da biomassa em combustíveis líquidos. Portanto, altas razões H/C não se traduzem em altos rendimentos de gás (BASU, 2018; CHEN; PENG; BI, 2015).

As biomassas *in natura*, como os resíduos urbanos das podas e outras, possuem valores elevados para as razões O/C e H/C quando comparados aos combustíveis fósseis. A técnica da torrefação, como processo de pré-tratamento, tem como objetivo maximizar o rendimento energético e massa, reduzindo as relações O/C e H/C (BASU, 2018; CHEN; PENG; BI, 2015).

As análises imediatas oferecem a composição geral da biomassa por meio de métodos mais simples e econômicos do que as análises elementares. A umidade representa uma das características primordiais da biomassa, especialmente nas plantas, dado que a água desempenha um papel constante em todas as fases da vida vegetal. As raízes extraem umidade do solo e a transportam através dos vasos capilares até as folhas, o que é crucial para o crescimento e desenvolvimento da biomassa (BASU, 2018). O teor de umidade é a quantidade de água presente na biomassa e pode ser expresso em duas bases: úmida (bu) ou seca (bs). Isso pode ser calculado pela diferença entre os pesos de uma amostra antes e após a secagem. Existem duas formas de teor de umidade de interesse: a intrínseca (que reflete o teor de umidade do material sem considerar efeitos climáticos) e a extrínseca (que leva em conta as condições climáticas durante a colheita da biomassa) (BASU, 2018; MCKENDRY, 2002).

O teor de umidade na biomassa é reduzido através da torrefação; contudo, não é o caso das cinzas, que inclui na sua composição vários compostos minerais, como sais de potássio, cálcio, magnésio, entre outros. Durante a torrefação, as cinzas presentes na biomassa não são eliminadas, mesmo que a massa total do material seja reduzida. A quantidade total de cinzas na matéria-prima permanece constante, apesar da diminuição da massa total. Em resumo, a porcentagem de cinza sofre alterações após a torrefação, mas a quantidade absoluta de cinzas na biomassa não é afetada, apesar da redução da massa total (BASU, 2018).

Tipicamente, a biomassa é composta por aproximadamente 80% de materiais voláteis e 20% de carbono fixo em base seca (BASU, 2018). O teor de Materiais Voláteis diz respeito à

fração da biomassa que se converte em gás (condensável e não condensável) e é liberado durante o aquecimento do combustível. Para quantificar essa fração, mede-se a proporção da massa da biomassa que se evapora ao aquecer uma amostra padronizada e previamente seca em uma atmosfera inerte, até atingir aproximadamente 950°C. A presença de voláteis influencia a ignição, pois uma maior quantidade indica maior reatividade e, conseqüentemente, maior facilidade de ignição. Em resumo, o teor de voláteis determina o potencial de combustão da biomassa. Importante ressaltar que os valores de material volátil variam conforme o tipo de material lignocelulósicos (BASU, 2018; LEWANDOWSKI; KICHERER, 1997; MARTÍNEZ et al., 2020a, 2020b; MCKENDRY, 2002). Por fim, o teor de Carbono Fixo representa a massa que permanece após a evaporação dos compostos voláteis, excluindo as cinzas e a umidade (BASU, 2018; MCKENDRY, 2002).

### 3.3 O SOFTWARE ASPEN PLUS®

No mercado, há uma variedade de softwares para modelagem e simulação de processos. Essas ferramentas oferecem muitas informações através de bancos de dados abrangentes, permitindo explorar diferentes possibilidades, simulando o comportamento real do processo com dados termodinâmicos confiáveis e condições operacionais realistas. No entanto, é importante escolher um software com cuidado, pois suas características podem afetar sua adequação aos objetivos desejados. Muitos estudos utilizam ferramentas como ChenCAD, COCO Simulator, DWSIM, PRO/II, UniSim Design, BioWin, SimSci PRO/II, Visual Kinetix, VMGSim, Process Simulator, SuperPro Designer, Aspen Hysys e Aspen Plus®, além de outros.

O software comercial Aspen Plus® foi originalmente desenvolvido para avaliar tecnologias de combustíveis sintéticos no Instituto de Tecnologia de Massachusetts. Esse programa de simulação de processos, altamente robusto, permite a criação de fluxogramas e viabiliza a modelagem quantitativa de processos químicos. Isso possibilita a decomposição de processos complexos em blocos menores, que podem ser testados individualmente antes da integração. O software oferece uma representação visual dos passos simultâneos e sequenciais envolvidos nos processos estudados, desde o início até o término. Além disso, ele permite aos usuários a criação de códigos em Excel e Fortran para serem incorporados ao modelo (ASPEN TECHNOLOGY, 2021; DOHERTY; REYNOLDS; KENNEDY, 2009; MARTINS, 2021).

Uma característica notável desse software é a sua integração com banco de dados abrangentes, como os fornecidos pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*, Estados Unidos) que desempenha um papel crucial na predição de comportamentos de processo. Desde a formulação de modelos matemáticos até o fornecimento de valores e informações relevantes para o processo, como sequências de entradas e saídas de fluxos, balanços de massa e energia, propriedades termodinâmicas de massa, moléculas e energia. Além disso, o software permite a inclusão de estequiometria de reações, informações cinéticas reacionais, conversões químicas, definições de comportamento de fases de compostos, taxas de transferência de massa e calor, bem como restrições físicas impostas ao processo. Isso engloba operações unitárias, seleção de equipamentos adequados e recursos de operações e utilidades essenciais para um processo. Essas informações abrangentes não apenas servem como base para futuras operações e projetos, mas também frequentemente orientam a transição dos ensaios de simulação em software para plantas-piloto opcionais e, posteriormente, para um dimensionamento escalonado em direção a instalações industriais (ANUNCIATO et al., 2021; SANDLER, 2015).

Um ponto interessante do software Aspen Plus<sup>®</sup> é a possibilidade detalhada de caracterização da biomassa. Os componentes disponíveis para caracterizar a biomassa e carvão são acompanhados por conjuntos de atributos específicos, que desempenham um papel essencial na análise detalhada desses materiais. A seguir, há uma visão detalhada dos atributos de componentes à disposição para efetuar a caracterização de biomassa e carvão: (ASPEN TECHNOLOGY, 2021):

- ULTANAL:** Este conjunto de atributos se destaca ao utilizar os resultados das análises imediatas para a caracterização da biomassa e do carvão. Com informações cruciais sobre umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, o ULTANAL oferece uma visão completa da composição, possibilitando a compreensão das propriedades e comportamentos dos materiais ao longo do processo;
- PROXIMAL:** Este conjunto de atributos concentra-se na caracterização com base em análises elementares. Ao fornecer detalhes sobre a quantidade de carbono, hidrogênio, nitrogênio, cloro, enxofre e oxigênio presentes, o PROXIMAL oferece informações fundamentais para a modelagem de reações e o cálculo de balanços de massa com precisão;

•**SULFANAL:** Especialmente relevante para a caracterização de biomassa e carvão, o pacote SULFANAL foca na quantificação do enxofre contido nos materiais. Dado o papel crítico do enxofre nas emissões e reações químicas, esse atributo desempenha um papel central na modelagem precisa de processos envolvendo esses componentes.

A disponibilidade desses conjuntos de atributos proporciona abordagens flexíveis para caracterizar biomassa e carvão no contexto do software Aspen Plus<sup>®</sup>. Isso não apenas permite selecionar a metodologia mais adequada, seja com base em análises imediatas, elementares ou na necessidade de avaliar componentes específicos, como o enxofre, mas também estabelece um alicerce sólido para uma simulação precisa e detalhada dos processos que envolvem esses materiais.

### 3.4 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

A conversão da biomassa pode ocorrer através de três modalidades distintas de rotas. A primeira modalidade é a rota bioquímica, empregada principalmente na produção de etanol de primeira e segunda geração. Essa abordagem envolve uma série de etapas, como a digestão (tanto anaeróbica quanto aeróbica em compostagem), a fermentação, destilação e a hidrólise (que pode ocorrer por processos enzimáticos ou ácidos). A segunda modalidade é a rota físico-química, que abrange a compressão ou extração de óleos vegetais para a produção de biodiesel, por meio de um processo conhecido como transesterificação. A conversão termoquímica constitui a terceira e última modalidade, englobando um conjunto de cinco abordagens distintas. Essas técnicas encontram-se brevemente expostas a seguir. Cada uma dessas vias proporciona uma abordagem singular para a transformação da biomassa em energia e produtos resultantes (ARENA, 2012; BASU, 2018; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME, 2007; SEO et al., 2022).

•**Combustão:** ocorre em elevadas temperaturas, geralmente na faixa de 850–1200°C, à pressão atmosférica. Durante esse processo, ocorre a geração de gases, como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e vapor d'água (H<sub>2</sub>O);

•**Torrefação:** a biomassa é aquecida gradualmente a temperaturas na faixa de 200–300°C, com ausência ou mínima presença de oxigênio. Esse processo altera a estrutura

química da biomassa, elevando seu teor de carbono e simultaneamente reduzindo seu teor de oxigênio;

- **Pirólise:** em essência, trata-se de uma conversão que acontece em temperaturas inferiores às da combustão, geralmente na faixa de 500–800°C, e ocorre na ausência de um agente oxidante. Esse processo é desencadeado pelo transporte de calor proveniente do gás circulante para o material combustível, resultando em uma decomposição térmica. Isso leva à formação de uma variedade de produtos, incluindo gases como H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e vapores de hidrocarbonetos, bem como bio-óleo e resíduos sólidos conhecidos como char;

- **Gaseificação:** é conduzida em uma faixa de temperaturas que varia de 550°C a 1600°C, dependendo do agente gaseificante, pressão e outras condições do processo. Esse processo resulta principalmente na produção dos gases CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>;

- **Liquefação:** envolve a conversão da biomassa sólida em um combustível líquido, podendo ser realizado por meio de técnicas como pirolise, gaseificação e processo hidrotérmico. No último caso, conhecido como hidroliquefação, a biomassa entra em contato com água em temperaturas elevadas, geralmente na faixa de 300–350°C, e sob alta pressão, variando entre 12–20 MPa. Esse processo resulta na transformação da biomassa em um líquido oleoso.

Os processos de conversão térmica para geração de energia demonstram uma notável versatilidade e são aplicáveis a diversas matérias-primas, tornando-os uma das alternativas mais viáveis para produzir energia a partir de resíduos lignocelulósicos (EVARISTO et al., 2021; GHESTI et al., 2022; LAMAS et al., 2023; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME, 2007, 2022; SILVEIRA et al., 2023a).

Algumas tecnologias possuem uma longa história de aplicação, como a carbonização da biomassa para a produção de combustíveis sólidos (como carvão) e se encontram em uso comercial em larga escala. Um exemplo é a combustão direta, que é empregada para gerar calor e eletricidade. Outras técnicas demandam maior preparação e atenção. A gaseificação, por exemplo, difere da combustão ao ocorrer em um ambiente de baixa concentração de oxigênio, dando lugar a reações químicas distintas. Já a pirólise envolve o rápido aquecimento da biomassa em um ambiente completamente desprovido de oxigênio. A pirolise pode ser classificada como rápida e lenta. Para além das diferenças na taxa de aquecimento,

temperatura e tempo de residência, os produtos resultantes desses processos também são diferentes. A pirólise rápida é principalmente utilizada para a produção de gases e líquidos, enquanto a pirólise lenta é empregada no processo de fabricação de carvão vegetal. Esta última é subdividida em dois tipos: carbonização e torrefação. No caso da liquefação, a biomassa sólida, que contém moléculas de grande tamanho, é desintegrada em um líquido com moléculas menores na presença de um catalisador e a temperaturas mais amenas se comparadas às técnicas mencionadas anteriormente (BASU, 2018).

O processo de torrefação é amplamente reconhecido como um pré-tratamento. Isso se deve ao fato de que a torrefação tem o propósito de preparar a biomassa para uma utilização subsequente, aprimorando consideravelmente a eficiência de processos como gaseificação e pirólise. Em vez de ser usada diretamente em sua forma natural, a biomassa passa pelo processo de torrefação para otimizar suas propriedades. A torrefação da biomassa reduz as emissões de CO<sub>2</sub> em comparação com a queima direta de biomassa ou carvão devido a uma maior eficiência na produção de energia e à remoção de umidade e voláteis durante o processo. Esse desenvolvimento tem atraído significativamente a atenção das indústrias de energia, resultando em um aumento crescente de sua aplicação na produção de um substituto do carvão a partir de biomassa. Em resumo, a torrefação é considerada uma opção mais limpa para gerar energia a partir da biomassa (BASU, 2018; CHEN; PENG; BI, 2015; DA SILVA et al., 2018; DARMAWAN et al., 2022; SILVEIRA et al., 2018, 2021a, 2022, 2023a; SOKHANSANJ et al., 2015; USLU; FAAIJ; BERGMAN, 2008; XU et al., 2021).

### **3.4.1 Torrefação como pré-tratamento**

Como previamente abordado, a biomassa em sua forma natural apresenta certas limitações que dificultam sua aplicação direta como combustível sólido, como o volume considerável exigido para armazenamento e transporte, além de sua baixa densidade energética. Para superar essas barreiras, a implementação de técnicas de pré-tratamento surge como uma solução. Essas técnicas visam mitigar as deficiências inerentes à matéria-prima bruta, resultando na produção de um combustível sólido mais eficiente em termos energéticos e ambientalmente benéfico (BASU, 2018; CHEN; KUO, 2011; DARMAWAN et al., 2022; GRANADO et al., 2021; MARIA et al., 2023). No entanto, em comparação com formas gasosas e líquidas, esse combustível sólido ainda apresenta desafios em termos de manuseio, armazenamento e transporte. Embora as técnicas de pré-tratamento contribuam para a

melhoria da matéria-prima, os aspectos práticos da manipulação desses sólidos ainda requerem considerações específicas para facilitar uma transição eficaz para alternativas mais limpas e sustentáveis (BASU, 2018).

A torrefação, quando empregada como pré-tratamento, tem como objetivo aprimorar a biomassa, transformando-a de sua forma natural para combustíveis sólidos ricos em carbono. Para isso, a biomassa pode passar por dois tipos de processos: torrefação a seco e torrefação úmida. Na torrefação a seco, a biomassa é aquecida em ambientes secos, podendo ou não serem oxidativos, com temperaturas normalmente entre 200°C e 300°C (CHEN et al., 2021a; THENGANE et al., 2022). O nitrogênio é o gás de arraste inerte mais comumente utilizado em sistemas de pré-tratamento térmico, juntamente com o dióxido de carbono (ESELTINE et al., 2013; THANAPAL et al., 2014). Já na torrefação úmida, a biomassa é aprimorada com água e soluções ácidas diluídas a temperaturas de 180–260°C, muitas vezes a pressões elevadas na faixa de 15-250 bar. Além desses métodos, a biomassa também pode ser tratada com vapor para melhorar suas propriedades (CHEN et al., 2021a; THENGANE et al., 2022).

A biomassa, durante a torrefação não oxidativa, ou convencional, é aquecida gradualmente até atingir 200–300°C e mantida nessa temperatura por um tempo definido, podendo variar de 10 a 60 minutos (ÁLVAREZ et al., 2018; BASU, 2018; MARTÍN-LARA et al., 2017; SILVEIRA et al., 2023a; STRANDBERG et al., 2015). Isso resulta na quase completa decomposição de sua hemicelulose, enquanto maximiza a energia no produto sólido (BASU, 2018). Essa rápida e significativa decomposição da hemicelulose durante a torrefação é principalmente influenciada pela composição de açúcares, especialmente a presença de xilose e manose. Esta decomposição varia dependendo do tipo de biomassa. A proporção e combinação dos açúcares nas hemiceluloses, influenciam na sua degradação durante a torrefação. No entanto, a lignina e a celulose apresentam mudanças menos pronunciadas em sua composição, pois degradam em menor escala nas temperaturas de torrefação (MARTÍNEZ et al., 2020a, 2020b).

Durante a torrefação o oxigênio da biomassa diminui mais rapidamente do que o carbono, devido à rápida decomposição da hemicelulose. Isso resulta em uma maior densidade energética em comparação com a biomassa seca, tornando a biomassa torrefada mais semelhante ao carvão em densidade energética, em comparação com a biomassa bruta (BASU, 2018; YANG et al., 2019). A Figura 3 apresenta um resumo do processo de torrefação.

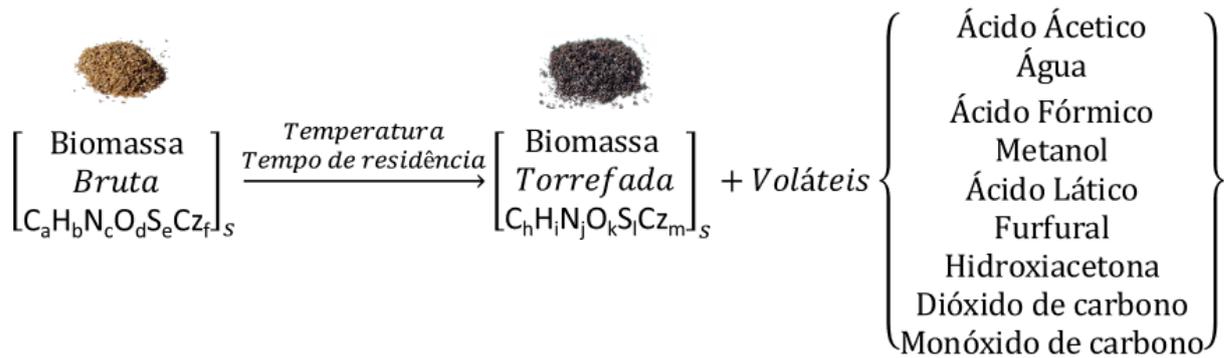


Figura 3 - Resumo da Torrefação.

Fonte: Adaptado de (BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a).

Na Figura 3, tanto a biomassa não tratada quanto a torrefada são sólidos compostos apenas por carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), enxofre (S) e cinzas (Cz) e as letras subscritas são calculadas a partir da análise elementares do combustível e os voláteis são divididos em nove componentes, classificados como condensáveis e não condensáveis. Os condensáveis incluem ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ácido lático ( $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$ ), furfural ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{OCHO}$ ), hidroxiacetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ ), enquanto os não condensáveis são dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), produzidos durante a desoxigenação e despolimerização parcial por meio das reações de descarboxilação (liberação de  $\text{CO}_2$ ) e decarbonilação (liberação de  $\text{CO}$ ) da hemicelulose, celulose e lignina (BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a; BATES; GHONIEM, 2012).

A diversidade de biomassa influencia a formação de substâncias voláteis durante a torrefação, mesmo quando as espécies de biomassa são semelhantes do ponto de vista biológico. Além disso, as propriedades dos componentes macromoleculares da biomassa, especialmente a composição de açúcares, têm um forte impacto em como esses componentes se comportam durante a torrefação. Assim, o tipo de biomassa e sua composição molecular são aspectos essenciais para descrever a liberação de voláteis durante a torrefação, semelhante ao que acontece na cinética de perda de massa sólida (MARTÍNEZ et al., 2022).

Como discutido anteriormente, a faixa de temperatura comum para esse processo varia entre 200 e 300°C. A torrefação realizada em torno de 200°C resulta em um impacto mínimo na biomassa, liberando principalmente umidade e voláteis leves. À medida que a temperatura se aproxima dos 250°C, a degradação da hemicelulose se intensifica, com efeitos leves sobre a celulose e a lignina. Ao atingir cerca de 300°C, quantidades significativas de hemicelulose e

celulose são destruídas, resultando em uma elevada perda de massa (BASU, 2018; CHEN; PENG; BI, 2015; DARMAWAN et al., 2022).

A torrefação acima de 300°C resulta em desvolatilização extensiva, carbonização dos polímeros e perda significativa de lignina, o que é indesejado, dificultando, por exemplo a formação de pellets a partir dos produtos torrefados. Além disso, a formação de alcatrão se inicia entre 300–320°C. Por esses motivos, estabelece-se o limite superior de temperatura para torrefação em 300°C, restringindo a faixa ideal de temperatura a 200–300°C (BASU, 2018).

Embora a carbonização e a torrefação compartilhem semelhanças em vários aspectos, existem diferenças significativas entre elas. Por exemplo, a carbonização ocorre em presença de oxigênio para gerar calor por meio da combustão, resultando na remoção da maioria dos compostos voláteis. Em contraste, a torrefação busca evitar tanto o contato com oxigênio quanto a combustão, mantendo a maior parte dos compostos voláteis, e eliminando apenas compostos de baixa densidade energética e a umidade quimicamente ligadas. Isso significa que, durante o processo de torrefação, é necessário evitar reações que levem à remoção total dos compostos voláteis (BASU, 2018).

Um ponto a considerar é que, dependendo da biomassa utilizada, antes de iniciar o processo de torrefação pode ser necessário realizar uma etapa prévia de secagem devido ao teor de umidade. Nesse contexto, a secagem uniforme da biomassa desempenha um papel crucial, pois a presença desigual de umidade pode resultar em distribuição irregular de calor durante o processo de torrefação. Isso leva a áreas aquecidas de maneira desigual, impactando a consistência do procedimento. A variação de temperatura decorrente dessas irregularidades pode ter um impacto significativo na qualidade do biocarvão, gerando propriedades variáveis, como densidade e poder calorífico. Essas diferenças, por sua vez, afetam não apenas a eficiência da biomassa torrefada como combustível, mas também sua aplicabilidade em diversas áreas industriais (BASU, 2018; SOKHANSANJ et al., 2015).

### 3.5 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO

#### 3.5.1 As cinéticas da torrefação

A torrefação é essencialmente uma forma suave de pirólise, realizada a temperaturas abaixo de 327 °C. Devido a essa semelhança, alguns dos modelos cinéticos desenvolvidos para a pirólise podem ser aplicados à torrefação (CHEN; PENG; BI, 2015). A cinética de

pirólise, amplamente estudada e documentada, tem sido tema de vários trabalhos de revisão que exploram os mecanismos de reação e os modelos cinéticos aplicados à queima controlada de biomassa. Na torrefação, a ênfase está na transformação da biomassa com uma liberação controlada de compostos voláteis, resultando em um material mais estável e com propriedades energéticas otimizadas, em que a análise termogravimétrica costumeiramente é utilizada para obter informações sobre a evolução da massa sólida versus tempo e temperatura (MARTÍNEZ et al., 2022; NOCQUET et al., 2014; SILVEIRA et al., 2023a).

Os esquemas de modelagem propostos para a pirólise e torrefação têm sido fundamentados em reações únicas ou múltiplas, sejam elas consecutivas ou paralelas, aplicáveis tanto à biomassa quanto aos seus componentes macromoleculares (MARTÍNEZ et al., 2020b). Em seu estudo MARTÍNEZ et al. (2020b) realizou uma revisão da evolução dos principais modelos de pirólise aplicáveis à torrefação. No início, os modelos de pirólise focaram na celulose, tentando compreender a “celulose ativa”, cuja natureza ainda permanece controversa. A celulose ativa é produzida pela despolimerização da celulose, resultando na redução do grau de polimerização, sem a liberação de voláteis. A celulose ativa, caracterizada por um baixo grau de polimerização, pode ser decomposta por meio de duas reações competitivas: uma mais lenta, resultando em carvão e gases, e uma principal, gerando alcatrão com levoglucosana e outros açúcares (ANCA-COUCÉ, 2016). Estudos recentes sugerem que a ativação da celulose cristalina está associada à formação de grupos terminais redutores. O primeiro modelo de pirólise de biomassa, de 1977, descreveu três reações paralelas para gás, líquidos (alcatrão) e carvão. Esse modelo foi refinado posteriormente para incluir um mecanismo intermediário na formação de espécies condensáveis e gasosas (MARTÍNEZ et al., 2020b).

O modelo cinético mais simples para a torrefação da madeira e seus componentes é o modelo de uma etapa. Esse modelo descreve a reação de torrefação em uma única etapa. Os valores das constantes cinéticas desse modelo variam amplamente, com a energia de ativação variando de 88 a 174 kJ/mol. Essa variação ocorre devido a diferentes condições de aquecimento e características das amostras, como tamanho, massa e espécies de madeira. Além disso, diferentes métodos matemáticos podem ser aplicados para tratar os dados experimentais. O modelo cinético de uma etapa é eficaz para prever a reação de torrefação em situações de longa duração, mas tem um desempenho inadequado em cenários de curta duração, especialmente quando a perda de peso durante a torrefação é baixa. (CHEN; PENG; BI, 2015).

O modelo cinético de múltiplas etapas foi utilizado para a pirólise de biomassa a fim de prever as taxas de reação e os rendimentos dos produtos (CHEN; PENG; BI, 2015). Estudos voltados para a torrefação da madeira assumiram que a perda de massa da biomassa durante a etapa da torrefação decorria principalmente da decomposição das hemiceluloses (PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a). O modelo empregado para a degradação da hemicelulose é caracterizado por um mecanismo competitivo de reação de primeira ordem, dividido em dois estágios (conforme ilustrado na Figura 4) (DI BLASI; LANZETTA, 1997; LANZETTA; DI BLASI, 1998).

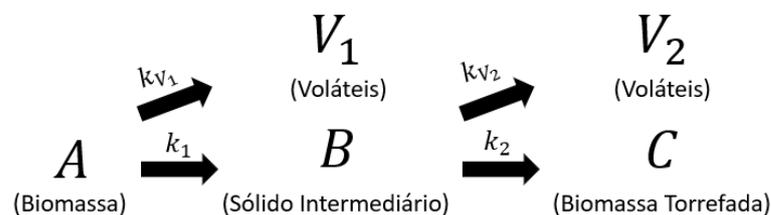


Figura 4 - Representação do modelo cinético.  
 Fonte: adaptado de (BATES; GHONIEM, 2012).

Conforme o modelo proposto, na primeira etapa,  $A$  representa a biomassa original submetida a pré-tratamento, resultando na formação de um produto intermediário sólido chamado  $B$ , bem como a liberação de gases voláteis  $V_1$ . Na etapa subsequente, a segunda fase envolve a decomposição de  $B$ , gerando um produto sólido residual  $C$ , juntamente com outra fração de voláteis denominada  $V_2$  (CHEN et al., 2021b; PRINS, 2005). Os termos  $k_1$ ,  $k_{V_1}$ ,  $k_2$  e  $k_{V_2}$  representam os quatro parâmetros cinéticos de Arrhenius, os quais podem ser determinados pelo ajuste das curvas das análises termogravimétricas (TG) experimentais (perda de massa) e dados numéricos previstos. Esse conjunto de reações segue o modelo de primeira ordem (BATES; GHONIEM, 2012; DI BLASI; LANZETTA, 1997; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a, 2006b). Ao final do processo, a composição final do sólido torrefado produzido consiste na soma das massas de  $A$ ,  $B$  e  $C$ , enquanto a massa total de voláteis resulta da soma de  $V_1$  e  $V_2$  (DI BLASI; LANZETTA, 1997).

Esse modelo descreve a evolução temporal da perda de massa ao longo do tratamento. Essa abordagem tem sido amplamente empregada em diversos estudos subsequentes para descrever a cinética da torrefação, permitindo a modelagem da decomposição da biomassa (BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a, 2017b; BATES; GHONIEM, 2012; CHEN et al., 2021b;

FARIA et al., 2021; HASELI, 2018; MANOUCHEHRINEJAD; MANI, 2019; MUKHERJEE et al., 2022; NIKOLOPOULOS et al., 2013; ONSREE; JAROENKHASEMMEESUK; TIPPAYAWONG, 2020; SILVEIRA et al., 2021a, 2023a).

A cinética multicomponente da torrefação refere-se ao estudo das taxas de reação envolvidas na transformação de diferentes componentes da biomassa durante o processo de torrefação. Esses componentes incluem principalmente a hemicelulose, celulose, lignina. Esse tipo de estudo investiga como cada componente da biomassa reage em diferentes faixas de temperatura e condições durante a torrefação. Geralmente, são desenvolvidos modelos cinéticos que descrevem as taxas de decomposição ou conversão de cada componente ao longo do tempo e em diferentes etapas de temperatura durante a torrefação e a taxa de reação global é expressa como uma combinação linear das reações desses componentes (CHEN; PENG; BI, 2015).

### **3.5.2 Abordagens de Simulação em Aspen Plus® para Torrefação de Biomassa**

Vários estudos na literatura, utilizando o software Aspen Plus®, empregaram diferentes blocos como estratégia para simular o reator responsável pelo processo de torrefação. No geral, os estudos consideram a biomassa como um componente não-convencional, utilizando os modelos HCOALGEN e DCOALIGT para estimar entalpia e densidade da biomassa lignocelulósica, resultando em uma boa aproximação para essas propriedades. Detalhes sobre esses modelos serão discutidos posteriormente. A diferença crucial em cada abordagem reside nos blocos específico usado para simular o reator de torrefação, uma vez que nenhum dos reatores pré-definidos no Aspen Plus® é capaz de modelar adequadamente esse processo complexo (BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a).

Os trabalhos de MUKHERJEE et al. (2022), ONSREE et al. (2020) e ARTEAGA-PÉREZ et al. (2015) tiveram configurações parecidas, utilizando dois reatores de rendimento (RYield) com separadores. Nos trabalhos de Mukherjee e Onsree o primeiro reator auxilia na simulação da decomposição da biomassa em voláteis e um sólido intermediários e o segundo reator ajuda a simular a decomposição do sólido intermediário em voláteis e biomassa torrefada. Já no trabalho de Arteaga-Pérez, no primeiro reator há o fracionamento da madeira em seus três principais componentes (hemicelulose, celulose e lignina) e no segundo reator ocorre a produção de voláteis e sólidos torrefados. Para os três trabalhos os separadores separam os produtos voláteis dos produtos sólidos torrefados. O reator RYield é utilizado

quando os rendimentos de reação para cada componente são conhecidos. Sua utilidade se destaca em situações em que a estequiometria e cinética da reação são desconhecidas, mas existem dados de distribuição de rendimento ou correlações disponíveis (ASPEN TECHNOLOGY, 2021; HAYDARY, 2019; SANDLER, 2015).

Bach e colaboradores propuseram a utilização de um bloco de hierarquia para estimar as composições do material torrefado e a fração em peso dos componentes conhecidos na corrente de gás em diferentes temperaturas e tempos de reação. Para isso, desenvolveram um código em Fortran, que integrou os dados cinéticos da torrefação de salgueiro e a composição do produto voláteis proposta por PRINS et al. (2006a). Esse código permitiu a estimativa do rendimento em massa, rendimento energético, composições do produto e valor calorífico superior da torrefação da bétula norueguesa em uma faixa de temperatura de 240 a 300 °C (BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a, 2017b). O bloco hierárquico no Aspen Plus otimiza a organização de processos complexos, simplificando a visualização do fluxograma de processo. Ele permite agrupar diversos blocos de processo, como reatores e trocadores de calor, facilitando a gestão de processos químicos complexos com várias etapas ou unidades repetidas. Essa funcionalidade mantém o fluxograma organizado, facilitando a compreensão e análise do processo. Além disso, o uso de blocos hierárquicos facilita a reutilização eficiente de partes do processo em diferentes projetos ou simulações (ASPEN TECHNOLOGY, 2021).

O estudo de MANOUCHEHRINEJAD e MANI (2019) investigou a torrefação em um reator de forno rotativo aquecido indiretamente, simulado por meio de uma série de reatores RPlug (Reatores Tubulares Contínuos) com o auxílio de uma bloco calculadora. Para conduzir a pesquisa, além dos parâmetros tradicionais, como temperatura e tempo de residência, também foram fornecidos o diâmetro e a velocidade de rotação do forno de torrefação. O RPlug modela de forma rigorosa reatores de escoamento pistonado ideal, permitindo a inclusão opcional de uma corrente de resfriamento ao redor do reator. Além disso, é possível utilizá-lo para simular reatores com correntes de refrigerante em cocorrente e contracorrente. Vale ressaltar que o RPlug é especialmente eficaz para lidar com reações cinéticas baseadas em taxas (ASPEN TECHNOLOGY, 2021; HAYDARY, 2019; SANDLER, 2015).

### 3.6 EXERGIA

A exergia é uma parcela da energia que possui a capacidade de ser convertida em trabalho. Basicamente, ela representa o valor máximo de trabalho que um sistema pode

realizar dentro de um ambiente de referência predefinido. A relevância desse conceito se destaca na Segunda Lei da Termodinâmica, a qual se concentra na qualidade da energia e aborda a degradação energética durante processos, a geração de entropia e as oportunidades perdidas para a realização de trabalho. A exergia, decorrente dessa lei fundamental, desempenha um papel vital na análise de sistemas e processos energéticos, quantificando o trabalho máximo que um sistema pode realizar em um ambiente de referência ideal. Esse ambiente de referência é concebido como infinito e em estado de equilíbrio, abrangendo todos os sistemas (ÇENGEL; BOLES, 2013; DINCER; ROSEN, 2013).

Além de se aplicar ao sistema, a exergia também engloba o ambiente de referência. O modelo exérgico considera dois tipos de equilíbrio termodinâmico entre o sistema e o ambiente: o equilíbrio restrito, conhecido como estado ambiental, e o equilíbrio irrestrito, também chamado de estado morto (KOTAS; RAICHURA; MAYHEW, 1995).

•**Equilíbrio restrito:** é um estado onde o sistema atinge um equilíbrio térmico e mecânico com o ambiente circundante. Nesse cenário, a pressão e a temperatura de referência do sistema espelham os valores-padrão do ambiente, conhecidos como  $P_0$  e  $T_0$ , respectivamente. Normalmente, consideramos  $P_0$  como 1 bar e  $T_0$  como 298,15K. Essa definição de equilíbrio restrito parte da premissa de que há uma barreira física fictícia, como uma membrana, que separa o sistema do ambiente. Isso impede qualquer mistura ou interação química entre eles. Como resultado, a composição do ambiente não é fator no cálculo, e o estado do ambiente é adequadamente caracterizado por sua pressão e temperatura (KOTAS; RAICHURA; MAYHEW, 1995; PTASINSKI; PRINS; PIERIK, 2007).

•**Equilíbrio irrestrito (estado morto):** surge quando o sistema alcança um equilíbrio completo com o ambiente de referência, envolvendo aspectos térmicos, mecânicos e químicos. Nesse caso, a composição das substâncias no sistema e no ambiente deve ser idêntica, caracterizando esse estado de equilíbrio irrestrito. Normalmente, usamos como pontos de referência a composição dos gases presentes na atmosfera, a composição padrão da água do mar e a composição da litosfera (PTASINSKI; PRINS; PIERIK, 2007).

A exergia é invariavelmente destruída, com a única ressalva sendo a existência dos processos reversíveis. No entanto, é importante frisar que os processos reversíveis são construções teóricas empregadas para delinear os limites da eficiência. Na análise exérgica, uma porção da exergia é inevitavelmente dissipada devido às irreversibilidades inerentes a qualquer processo real (Equação 1). Em outras palavras, as imperfeições termodinâmicas presentes em sistemas, como aquelas encontradas em usinas de energia, podem ser quantificadas como perdas de exergia. Essas perdas atuam como indicadores da diminuição da qualidade ou utilidade da energia ao longo do processo (ÇENGEL; BOLES, 2013; DINCER; ROSEN, 2013; WIRANARONGKORN et al., 2021).

$$Ex_{ent} = Ex_{sai} + Ex_{destruida} \quad (1)$$

Onde  $Ex_{ent}$  e  $Ex_{sai}$  representam a exergia dentro de um sistema nos estados inicial e final de um processo em kJ. A parte perdida,  $Ex_{destruida}$ , está ligada à entropia gerada devido as irreversibilidades do processo ( $I$ ), ou seja,  $Ex_{destruida} = I$  [kJ] (KOTAS; RAICHURA; MAYHEW, 1995).

A exergia, assim como a energia, pode ser transferida entre sistemas. A análise exérgica considera diferentes valores termodinâmicos de várias formas de energia, como trabalho e calor. A transferência de exergia por trabalho de eixo equivale ao próprio trabalho de eixo, enquanto a transferência de exergia por calor depende da diferença de temperatura em relação ao ambiente (DINCER; ROSEN, 2013).

A exergia possui várias características essenciais (DINCER; ROSEN, 2013):

- Equilíbrio e Desequilíbrio:** Um sistema em equilíbrio total com seu ambiente não tem exergia, pois não há impulso para processos ocorrerem. A exergia aumenta à medida que um sistema se desvia do ambiente.
- Destruição de Exergia:** Quando a energia perde qualidade, a exergia é destruída. A exergia é valiosa, representando energia útil.
- Dependência do Ambiente:** A exergia não depende apenas do estado do sistema, mas também do ambiente.
- Eficiência Exérgica:** Eficiências exérgicas indicam a abordagem à idealidade. Ao contrário das eficiências energéticas, elas consideram as perdas reais.

- **Valor:** A exergia é valiosa. Energia com alta exergia é mais valiosa que aquela com baixa exergia.
- **Engenharia e Sustentabilidade:** A análise exérgica auxilia na otimização de sistemas, identificação de perdas, melhorias de eficiência e avaliação do impacto ambiental.

A análise exérgica é uma ferramenta poderosa na engenharia, ajudando a maximizar a eficiência técnica e econômica dos sistemas, considerando fatores éticos, ecológicos e sociais, contribuindo para o desenvolvimento sustentável (ÇENGEL; BOLES, 2013; DINCER; ROSEN, 2013). Na análise exérgica de um volume de controle, várias contribuições exérgicas são consideradas. Entre elas, destacam-se a exergia relacionada à vazão mássica, a exergia ligada à transferência de calor e a exergia do trabalho. A exergia total vinculada à vazão mássica de uma substância pode ser dividida em quatro componentes: exergia física, exergia química, exergia cinética e exergia potencial. No entanto, para processos industriais, os efeitos das exergias cinética e potencial geralmente são negligenciados, devido à sua magnitude insignificante quando comparada aos outros componentes (DINCER; ROSEN, 2013; KOTAS; RAICHURA; MAYHEW, 1995). A Equação 2 e 3 representam a exergia física [kJ] e química [kJ], levando em conta a ausência de efeitos das exergia cinética e potencial.

$$Ex_f = [(h - h_0) - T_0(s - s_0)] \quad (2)$$

$$Ex_q = \left[ \sum_i n_i (\mu_i - \mu_{i0}) \right] \quad (3)$$

Onde  $h$  representa a entalpia [kJ],  $s$  a entropia [kJ.K<sup>-1</sup>],  $\mu_i$  o potencial químico da espécie [kJ.mol<sup>-1</sup>] e  $n_i$  o número de mols da espécie [mol]. Os subíndices  $i$  e  $0$  são referentes aos estados iniciais e do ambiente de referência, ou seja, no estado morto (DINCER; ROSEN, 2013).

A exergia física corresponde ao máximo trabalho que pode ser extraído do sistema ao levá-lo, de maneira reversível, do seu estado inicial (com temperatura  $T$  e pressão  $P$ ) para um estado de equilíbrio restrito com o ambiente. Esse estado é definido por  $T_0$  e  $P_0$ , enquanto a composição se mantém constante e igual a  $\mu_i$ . A exergia química representa o trabalho

máximo alcançável quando a substância considerada atinge o equilíbrio químico com o ambiente através de processos reversíveis. Isso ocorre sob temperatura e pressão constantes,  $T_0$  e  $P_0$ . Em essência, o sistema evolui de um estado de equilíbrio restrito até alcançar o estado morto. A exergia ligada à transferência de trabalho ( $Ex_w$ ) tem a mesma magnitude e direção da própria transferência de trabalho ( $W$ ) em kJ e a quantidade de exergia térmica transferida, que está relacionada à troca de calor  $Q_Y$  entre o sistema e sua vizinhança  $Y$ , mantendo uma temperatura constante  $T_0$  de referência e  $T_{Torr}$  de torrefação, é definida pela Equação 4 [kJ] (ARTEAGA-PÉREZ et al., 2015; ÇENGEL; BOLES, 2013; DINCER; ROSEN, 2013; KOTAS; RAICHURA; MAYHEW, 1995; PTASINSKI; PRINS; PIERIK, 2007; WIRANARONGKORN et al., 2021). A exergia total é representada pelo somatório das exergia física, química e as relacionadas ao trabalho e ao calor.

$$Ex_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T_{Torr}}\right) Q_Y \quad (4)$$

## 4 METODOLOGIA

Neste tópico, será abordada uma descrição detalhada da metodologia utilizada para a simulação do processo de torrefação por meio do software Aspen Plus® Versão 12.1. Será realizada uma descrição minuciosa do processo de montagem dentro da plataforma, detalhando cada etapa do procedimento, conforme visualizado de forma resumida na Figura 5, no qual as informações dentro da área pontilhada são provenientes da literatura, enquanto as demais são específicas deste trabalho.



Figura 5 - Resumo gráfico da metodologia aplicada para o trabalho.

Fonte: Próprio autor.

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS FLORESTAIS URBANOS

Na literatura, uma das abordagens mais comuns para caracterizar e definir as propriedades da biomassa e do carvão é por meio dos resultados das análises imediatas e elementares (BASU, 2018; PATROCÍNIO, 2017). Na Tabela 2, apresentam-se os dados das composições imediata e elementar de RFU utilizadas como entrada para a simulação. Eles foram adaptados a partir dos resultados obtidos na literatura (SILVEIRA et al., 2023a). Esses dados consideram a base livre de umidade, levando em consideração a presença das cinzas.

Os dados são referentes a uma mistura de seis tipos distintos de árvores presentes no ecossistema florestal da cidade de Brasília-DF, nomeadamente *Mangifera indica*, *Ficus benjamina*, *Pelthophorum dubium*, *Persea ameri cana*, *Anadenanthera colubrina* e *Tapirira guianensis* (SILVEIRA et al., 2023a).

Tabela 2 - Composições imediata e elementar de Resíduos Florestais Urbanos.

Análises	Resultados biomassa <i>in natura</i>
Umidade [%]	30,00
Carbono Fixo [%]	17,90
Materiais voláteis [%]	77,61
Cinzas [%]	4,49
Carbono [%]	44,91
Hidrogênio [%]	7,25
Nitrogênio [%]	0,64
Cloro [%]	0,00
Enxofre [%]	0,00
Oxigênio* [%]	42,71
Pirítico [%]	0,00
Sulfato [%]	0,00
Orgânico [%]	0,00

\*O=100–C–H–N–Cz

Fonte: Adaptado de (SILVEIRA et al., 2023a).

Os resultados das análises elementar e imediata são utilizados como entrada de dados para os modelos utilizados nas simulações, conforme será aprofundado adiante. Neste momento, é relevante entender que tais análises são incorporadas ao software por meio dos atributos do componente. Esses atributos constituem formas de representar a composição do componente, levando em consideração um ou mais conjuntos de constituintes (ASPEN TECHNOLOGY, 2021).

Dentro do software, os conjuntos de atributos ULTANAL e PROXIMAL são amplamente indicados. O primeiro utiliza os resultados das análises imediatas, enquanto o segundo emprega os resultados das análises elementares, ambos em condições de base seca (conforme demonstrado na Tabela 3). Vale ressaltar que pacote SULFANAL também desempenha um papel relevante, estando diretamente relacionado ao conjunto ULTANAL, visto que a soma dos resultados deste último conjunto deve igualar o valor do enxofre (ASPEN TECHNOLOGY, 2021).

Tabela 3 - Descrição dos atributos de componentes para caracterizar biomassa e carvão.

Atributos do componente	Descrição	Elemento
PROXIMAL	Análises Imediatas*	Umidade
		Carbono Fixo
		Materiais Voláteis
		Cinzas
ULTANAL	Análises Elementares*	Cinzas
		Carbono
		Hidrogênio
		Nitrogênio
		Cloro
		Enxofre
		Oxigênio
SULFANAL	Análises dos tipos de enxofre*	Pirítico
		Sulfato
		Orgânico

\*(% em peso) em base seca

Fonte: adaptado de (ASPEN TECHNOLOGY, 2021).

## 4.2 SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO

### 4.2.1 Predição dos rendimentos mássicos

Para calcular os rendimentos em massa da biomassa torrefada e dos materiais voláteis liberados durante o processo, é necessário adotar um modelo cinético. Neste contexto, optou-se por adotar o modelo de reação em duas etapas, proposto inicialmente por DiBlasi e Lanzetta. As Equações 5 a 9 descrevem o consumo e a formação dos componentes (DI BLASI; LANZETTA, 1997):

$$\frac{dm_A}{dt} = r_A = -(k_1 + k_{V_1})m_A \quad (5)$$

$$\frac{dm_B}{dt} = r_B = (k_1)m_A - (k_2 + k_{V_2})m_B \quad (6)$$

$$\frac{dm_{V_1}}{dt} = r_{V_1} = (k_{V_1})m_A \quad (7)$$

$$\frac{dm_C}{dt} = r_C = (k_2)m_B \quad (8)$$

$$\frac{dm_{V_2}}{dt} = r_{V_2} = (k_{V_2})m_B \quad (9)$$

As Equações 10 a 14, que governam os rendimentos em massa da biomassa torrefada a uma temperatura e tempo de residência específicos, podem ser derivadas através da integração das Equações 5 a 9 (DI BLASI; LANZETTA, 1997; HASELI, 2018).

$$Y_A = e^{[-(k_1+k_{V_1})t]} \quad (10)$$

$$Y_B = \frac{k_1}{(k_2 + k_{V_2}) - (k_1 + k_{V_1})} \left[ e^{[-(k_1+k_{V_1})t]} - e^{[-(k_2+k_{V_2})t]} \right] \quad (11)$$

$$Y_{V_1} = \frac{k_{V_1}}{(k_1 + k_{V_1})} \left[ 1 - e^{[-(k_1+k_{V_1})t]} \right] \quad (12)$$

$$Y_C = \frac{k_1 k_2}{(k_2 + k_{V_2}) - (k_1 + k_{V_1})} \left[ \frac{e^{[-(k_2+k_{V_2})t]}}{(k_2 + k_{V_2})} - \frac{e^{[-(k_1+k_{V_1})t]}}{(k_1 + k_{V_1})} \right] + \frac{k_1 k_2}{(k_2 + k_{V_2})(k_1 + k_{V_1})} \quad (13)$$

$$Y_{V_2} = \frac{k_1 k_{V_2}}{(k_2 + k_{V_2}) - (k_1 + k_{V_1})} \left[ \frac{e^{[-(k_2+k_{V_2})t]}}{(k_2 + k_{V_2})} - \frac{e^{[-(k_1+k_{V_1})t]}}{(k_1 + k_{V_1})} \right] + \frac{k_1 k_{V_2}}{(k_2 + k_{V_2})(k_1 + k_{V_1})} \quad (14)$$

Onde,  $Y_A$ ,  $Y_B$ ,  $Y_C$ ,  $Y_{V_1}$  e  $Y_{V_2}$  representam os rendimentos em fração mássica de  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $V_1$  e  $V_2$ . A equação de Arrhenius (Equação 15) descreve a relação entre o fator pré-exponencial ( $A_{0_i}$ ), a energia de ativação ( $E_{a_i}$ ), a temperatura  $T$  (em K) e a constante universal dos gases, indicada como  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

$$k_i = A_{0_i} e^{\left(\frac{-E_{a_i}}{RT}\right)} \quad (15)$$

Os parâmetros cinéticos (Tabela 4) foram determinados em estudos anteriores (SILVEIRA et al., 2023a), nos quais os parâmetros foram calculados aplicando a modelagem cinética da torrefação descrita em (SILVEIRA et al., 2021a) aos dados experimentais de TG da matéria-prima (Tabela 2) (SILVEIRA et al., 2023a).

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos.

<b>i</b>	<b>A<sub>0i</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ea<sub>i</sub> (J.mol<sup>-1</sup>)</b>
1	2,78 x 10 <sup>9</sup>	1,25 x 10 <sup>5</sup>
V <sub>1</sub>	1,46 x 10 <sup>7</sup>	1,13 x 10 <sup>5</sup>
2	5,35 x 10 <sup>0</sup>	5,03 x 10 <sup>4</sup>
V <sub>2</sub>	6,08 x 10 <sup>5</sup>	1,04 x 10 <sup>5</sup>

Fonte: adaptado de (SILVEIRA et al., 2023a).

Ao concluir o processo, a composição final dos sólidos é determinada pela soma das massas *A*, *B* e *C*, enquanto a massa total dos voláteis é constituída pela soma de *V*<sub>1</sub> e *V*<sub>2</sub>. As Equações 16 e 17 descrevem o rendimento em fração mássica total dos sólidos (*Y*<sub>ST</sub>) e dos voláteis (*Y*<sub>VT</sub>) (HASELI, 2018).

$$Y_{ST} = Y_A + Y_B + Y_C \quad (16)$$

$$Y_{VT} = 1 - Y_{ST} \quad (17)$$

O rendimento em massa *Y*<sub>VT</sub> pode ser dividido com base na proporção de cada um dos nove componentes presentes em *V*<sub>1</sub> e *V*<sub>2</sub> (Equação 18). Os voláteis são principalmente compostos por ácido acético (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O), ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), metanol (CH<sub>4</sub>O), ácido láctico (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>), furfural (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), hidroxiacetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO) (BATES; GHONIEM, 2012; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a, 2006b).

$$Y_{VT}^i = V_1^i Y_{V_1} + V_2^i Y_{V_2} \quad (18)$$

Onde, *Y*<sub>VT</sub><sup>*i*</sup> corresponde à corrente de cada um dos *i* componentes dos voláteis *V*<sub>1</sub> e *V*<sub>2</sub>.

#### 4.2.2 Predição da composição dos voláteis

BATES e GHONIEM (2012) estudaram a modelagem e evolução dos produtos voláteis da torrefação de salgueiro, onde a composição dos voláteis liberados durante a torrefação foi analisada qualitativa e quantitativamente (Tabela 5). Esses valores serviram como base para a

composição dos voláteis do presente trabalho. Em  $V_1$ , espécies altamente oxigenadas, como água, dióxido de carbono e ácido acético, são encontradas, enquanto  $V_2$  é principalmente composto por voláteis condensáveis, como ácido lático, metanol, ácido acético, água, ácido fórmico e hidroxiacetona (BATES; GHONIEM, 2012).

Tabela 5 - Composição dos voláteis.

Voláteis	Componente i								
	$C_2H_4O_2$	$H_2O$	$CH_2O_2$	$CH_4O$	$C_3H_6O_3$	$C_5H_4O_2$	$C_3H_6O_2$	$CO_2$	$CO$
$V_1^i$	14,8	48,1	5,3	4,2	1,3	1,1	0,6	20,4	4,2
$V_2^i$	16,1	7,6	5,1	30,1	31,3	0,0	9,7	0,0	0,1

Fonte: adaptado de (BATES; GHONIEM, 2012).

#### 4.2.3 Predição da composição imediata

SILVEIRA et al. (2023a) estabeleceram uma correlação linear entre a temperatura de torrefação e as propriedades imediatas (com equações apresentando  $R^2$  de aproximadamente 0,98). Essas Equações 19 e 20 foram incorporadas ao modelo do Aspen Plus<sup>®</sup> para calcular o teor [%] de carbono fixo (CF) e matéria volátil (MV) do produto sólido torrefado. O teor [%] de cinzas foi calculado por diferença, conforme demonstrado na Equação 21.

$$CF_{ST} = -56,633Y_{ST} + 73,534 \quad (19)$$

$$MV_{ST} = 61,629Y_{ST} + 16,905 \quad (20)$$

$$CZ_{ST} = 100 - CF_{ST} + MV_{ST} \quad (21)$$

#### 4.2.4 Cálculo da Exergia Química dos compostos voláteis e da Biomassa

A exergia química da mistura dos materiais voláteis exige uma análise um pouco mais aprofundada. Neste estudo, o ambiente de referência utilizado para calcular a exergia química padrão dos compostos foi a atmosfera. A exergia química padrão de uma substância que não está presente no ambiente  $ex_q^0$  pode ser determinada através da Equação 22, conhecendo o valor da energia de Gibbs padrão de formação ( $\Delta g_r^0$ ), e a exergia química padrão dos elementos constituintes ( $ex_{q,elemento}^0$ ), para os quais o valor da propriedade é tabelado ( $ex_{q,c}^0$

= 410,26 [kJ.mol<sup>-1</sup>],  $ex_{q,H_2}^0 = 236,1$  [kJ.mol<sup>-1</sup>] e  $ex_{q,O_2}^0 = 3,97$  [kJ.mol<sup>-1</sup>]) (DINCER; ROSEN, 2013; MORAN et al., 2018; MORRIS; SZARGUT, 1986; SILVA et al., 2021).

$$ex_q^0 = \Delta g_r^0 + \sum_{elemento} v_{elemento} ex_{q,elemento}^0 \quad (22)$$

Onde,  $\Delta g_r^0$  representa a variação padrão de energia de Gibbs da reação,  $v_{elemento}$  e  $ex_{q,elemento}^0$  representam respectivamente o coeficiente estequiométrico e a exergia química padrão do componente presente no ambiente de referência padrão. Na Tabela 6, pode-se encontrar os valores da exergia padrão química de todos os nove componentes que constituem o fluxo de materiais voláteis liberados durante a torrefação, além da exergia química padrão do Nitrogênio (N<sub>2</sub>) e Água Líquida, informando se o valor utilizado foi o calculado ou o tabelado.

Tabela 6 - Exergia química padrão.

Elemento	Valor utilizado	Calculado	Literatura	Tabelado / Calculado
$ex_q^0$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]				
Água (l)	0,90 <sup>a</sup>	-	0,90 <sup>a</sup>	Tabelado
Nitrogênio	0,72 <sup>a</sup>	-	0,72 <sup>a</sup>	Tabelado
Ácido Acético	920,30	920,30	919,0 <sup>b</sup>	Calculado
Água (g)	9,50 <sup>a</sup>	-	9,50 <sup>a</sup>	Tabelado
Ácido Fórmico	298,00	298,00	301,3 <sup>b</sup>	Calculado
Metanol (g)	722,30 <sup>a</sup>	-	722,30 <sup>a</sup>	Tabelado
Ácido Lático	1444,20	1444,20	1545,78 <sup>c</sup>	Calculado
Furfural	2422,20	2422,20	2407,54 <sup>d</sup>	Calculado
Hidroxiacetona	1655,40	1655,40	-	Calculado
Dióxido de Carbono	19,87 <sup>a</sup>	-	19,87 <sup>a</sup>	Tabelado
Monóxido de Carbono	275,10 <sup>a</sup>	-	275,10 <sup>a</sup>	Tabelado

Fonte: <sup>a</sup>(MORAN et al., 2018); <sup>b</sup>(MORRIS; SZARGUT, 1986); <sup>c</sup>(AGHBASHLO et al., 2018); <sup>d</sup>(WIRANARONGKORN et al., 2021).

Os valores da exergia química padrão para nitrogênio, água (em estado líquido e vapor), metanol gasoso, dióxido de carbono e monóxido de carbono foram obtidos a partir de dados tabulados na literatura (MORAN et al., 2018). Para os demais elementos, a exergia padrão química foi calculada usando a Equação 22. Esses valores foram comparados com resultados da literatura para validar a abordagem. Por exemplo, os valores da exergia química padrão para ácido acético, ácido fórmico, ácido láctico e furfural foram consistentes com trabalhos anteriores (AGHBASHLO et al., 2018; MORRIS; SZARGUT, 1986; WIRANARONGKORN et al., 2021), o que confirma a utilização apropriada da exergia química padrão para a hidroxiacetona.

Sob uma perspectiva termodinâmica, a mistura é um processo real e irreversível que resulta na geração de entropia e na perda de exergia. Dessa forma, para sistemas contendo múltiplas substâncias, o efeito da mistura é incorporado na exergia química padrão. A exergia química de uma mistura do N<sub>2</sub> e o voláteis ( $ex_{q,mistura}^j$ ) é expressa conforme apresentado na Equação 23 (DINCER; ROSEN, 2013; PTASINSKI; PRINS; PIERIK, 2007; SILVA et al., 2021; WIRANARONGKORN et al., 2021).

$$ex_{q,mistura}^j = \sum_i x_i ex_{q,i}^0 + RT_0 \sum_i x_i \ln x_i \quad (23)$$

Onde,  $j$  representa a mistura dos voláteis com o N<sub>2</sub>,  $x_i$  representa a fração molar da substância pura  $i$ ,  $R$  representa a constante dos gases (8,314 J·K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) e  $T_0$  é a temperatura do ambiente de referência [K].

Calcular a Exergia Química da Biomassa, seja em seu estado bruto ou torrefado, é um desafio devido à complexidade de sua estrutura como um combustível sólido à base de carbono. A diversidade de espécies na biomassa, suas ligações complexas e propriedades termodinâmicas desconhecidas dificultam a aplicação da abordagem básica de cálculo (SONG; SHEN; XIAO, 2011; ZHENG; HOU, 2009).

Na literatura há algumas correlações, a muito tempo bastante utilizadas, que estimam a exergia química da biomassa utilizando o Poder Calorífico Inferior (PCI) e um fator de correlação da biomassa ( $\beta$ ) que muitas vezes é calculado utilizando os dados das análises elementares (ARTEAGA-PÉREZ et al., 2015; EVARISTO et al., 2021; FENG; VAN DER KOOI; DE SWAAN ARONS, 2004; LAMAS et al., 2023; RODRIGUES et al., 2022;

ZHONG; PETERS; DE SWAAN ARONS, 2002). SONG et al. (2011) desenvolveram um método prático para estimar a exergia química específica da biomassa em base seca (bs) usando dados de análise básica. O método foi aplicado a 86 tipos diferentes de biomassa, resultando em uma razão média de exergia química específica para PCS de 1,047 para biomassa seca. Através da Equação 24, torna-se viável estimar de maneira simples a exergia química específica da biomassa seca (bruta ou torrefada) com base no PCS. Isso se revela uma ferramenta de grande utilidade na modelagem e análise exérgica de sistemas integrados que se fundamentam em biomassa. Esse método ganha ainda mais destaque ao ser aplicado em softwares de simulação renomados, como o Aspen Plus® (SONG; SHEN; XIAO, 2011).

$$ex_{q,biomassaseca}^k = 1,047 PCS \quad (24)$$

Onde, k representa a biomassa bruta ou torrefada.

### 4.3 SIMULAÇÃO EM ASPEN PLUS® DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO

Nesta seção, serão abordadas as considerações que orientaram a seleção dos parâmetros disponíveis no software Aspen Plus®, juntamente com uma descrição detalhada de cada etapa para a replicação da configuração da planta.

#### 4.3.1 Definição dos componentes e parâmetros no Software Aspen Plus®

##### 4.3.1.1 Componentes convencionais

Para começar a simulação de maneira eficiente, é essencial escolher os componentes do processo antecipadamente. Isso proporciona uma visão clara da estrutura do modelo a ser estudado. A seleção e categorização cuidadosas desses componentes têm um papel fundamental: elas afetam a precisão e a relevância dos resultados alcançados (Figura 6). Isso, por sua vez, influencia diretamente os dados de entrada e os resultados finais da simulação, determinando o êxito do estudo (HAYDARY, 2019; SANDLER, 2015).

No software Aspen Plus® há muitas opções para categorizar os componentes que usará na simulação. Isso é feito na seção "*Properties*" e "*Components >> Specifications*". Normalmente, começa-se classificando os componentes como puros ou convencionais.

Contudo o software permite outras classificações, como não-convencionais, sólidos, pseudocomponentes, blends, polímeros e até componentes hipotéticos. Isso oferece flexibilidade na escolha de como definir seus componentes.

Os compostos convencionais utilizados estão listados na Figura 6. Eles estão acompanhados de seus números CAS (*Chemical Abstracts Service*), que são sequências numéricas únicas. Esses números não estão ligados à composição química, mas sim à identidade das substâncias. Isso significa que formas diferentes da mesma substância, como isômeros, possuem números CAS distintos. Essa codificação é amplamente utilizada em bancos de dados químicos e literatura científica para garantir uma identificação inequívoca de substâncias. Trata-se de uma ferramenta essencial para pesquisadores, reguladores e profissionais da indústria ao referenciar substâncias de maneira precisa e universal.

Component ID	Type	Component name	Alias	CAS number
BIOMASSA	Nonconventional			
CHARTORR	Nonconventional			
ASH	Nonconventional			
C	Solid	CARBON-GRAPHITE	C	7440-44-0
H2	Conventional	HYDROGEN	H2	1333-74-0
N2	Conventional	NITROGEN	N2	7727-37-9
CL2	Conventional	CHLORINE	CL2	7782-50-5
S	Conventional	SULFUR	S	7704-34-9
O2	Conventional	OXYGEN	O2	7782-44-7
ACETI-01	Conventional	ACETIC-ACID	C2H4O2-1	64-19-7
H2O	Conventional	WATER	H2O	7732-18-5
FORMI-01	Conventional	FORMIC-ACID	CH2O2	64-18-6
METHA-01	Conventional	METHANOL	CH4O	67-56-1
LACTI-01	Conventional	LACTIC-ACID	C3H6O3-D1	50-21-5
FURFU-01	Conventional	FURFURAL	C5H4O2	98-01-1
ACETO-01	Conventional	ACETOL	C3H6O2-D1	116-09-6
DIOCARBO	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2	124-38-9
MONCARBO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO	630-08-0

Figura 6 - Seleção no Aspen Plus<sup>®</sup> dos componentes e sua tipagem.

Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.1.2 Componentes não-convencionais e parâmetros termodinâmicos

A biomassa é uma mistura complexa, dificultando a definição de uma fórmula molecular precisa. O manual do software usa exemplos como polpa de madeira e carvão,

classificados como sólidos não-convencionais (ASPEN TECHNOLOGY, 2021). Isso está em linha com pesquisas anteriores sobre conversão de biomassa por processos termoquímicos, que também a trataram como um sólido não-convencional (ASPEN TECHNOLOGY, 2021; BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a; JIAO et al., 2022; MANOUCHEHRINEJAD; MANI, 2019; MUKHERJEE et al., 2022; ONSREE; JAROENKHASEMMEESUK; TIPPAYAWONG, 2020; PUIG-GAMERO et al., 2021).

Essa classificação exige a seleção do modelo ideal para calcular as propriedades do material. Quando a categorização não-convencional é escolhida, o software trata o componente como um sólido sem uma fórmula molecular específica. Embora seja uma mistura complexa, ele é tratado como um componente puro. Para esse tipo de componente, é necessário recorrer a fatores empíricos conhecidos como "atributos de componentes", que representam sua composição por um ou mais constituintes. Nesse caso, as únicas propriedades calculadas são entalpia e densidade (ASPEN TECHNOLOGY, 2021).

Para calcular a entalpia há vários modelos: HCOALGEN, HCJ1BOIE, HCOAL-R8 e HBOIE-R8. Quanto à densidade, as opções são DCOALIGT e DCHARIGT. Esses modelos empregam várias correlações para calcular diversas propriedades (ASPEN TECHNOLOGY, 2021).

No modelo HCOALGEN, como destacado na Tabela 7, são fornecidos diferentes códigos para diferentes métodos de predição da entalpia. O modelo HCJ1BOIE, por sua vez, já pré-seleciona o código 1 para cálculos de calor de combustão, calor de formação e estado de referência entálpico. Ele deixa somente a opção da capacidade calorífica para escolha. Já os modelos HCOAL-R8 e HBOIE-R8 são versões mais antigas do HCOALGEN e HCJ1BOIE, respectivamente. Eles são mantidos para compatibilidade com versões anteriores do software, mas não são recomendados para novas simulações (ASPEN TECHNOLOGY, 2021).

Os modelos DCOALIGT e DCHARIGT usam a correlação do IGT (Institute of Gas Technology) para calcular a densidade, requerendo o pacote ULTANAL em ambos os casos (ASPEN TECHNOLOGY, 2021; PUIG-GAMERO et al., 2021). Ambos os modelos possuem equações distintas. O DCOALIGT é mais abrangente e, portanto, mais atrativo. De acordo com a documentação do software, ele é adequado para uma ampla gama de teores de hidrogênio, incluindo materiais a altas temperaturas. Já o DCHARIGT não é tão preciso em altas temperaturas devido aos dados usados no desenvolvimento da correlação (ASPEN TECHNOLOGY, 2021).

Conforme mencionado anteriormente, o software oferece várias opções, tornando crucial a escolha dos modelos de correlação a serem utilizados. Optou-se pelos modelos HCOALGEN e DCOALIGT, uma vez que estão alinhados com a proposta e foram selecionados por outros pesquisadores em contextos similares (MANOUCHEHRINEJAD; MANI, 2019; MUKHERJEE et al., 2022; ONSREE; JAROENKHAEMMEESUK; TIPPAYAWONG, 2020; PATROCÍNIO, 2017; PUIG-GAMERO et al., 2021).

Tabela 7 - Códigos para os diferentes métodos de predição no modelo HCOALGEN.

Código	Método de Cálculo	Pacotes de atributos do componente
<b>Calor de Combustão</b>		
1	Correlação de Boie	ULTANAL, SULFANAL e
2	Correlação de Dulong	PROXIMAL
3	Correlação de Grummel e Davis	
4	Correlação de Mott e Spoone	
5	Correlação IGT	ULTANAL e PROXIMAL
6	Valor de utilizador	
7	Correlação IGT revista	
<b>Calor de Formação</b>		
1	Correlação baseada no calor de combustão	ULTANAL e PROXIMAL
2	Correlação direta	ULTANAL, SULFANAL, PROXIMAL e COALMISC
<b>Capacidade Calorífica</b>		
1	Correlação de Kirov	PROXIMAL
2	Equação cúbica da temperatura	-
<b>Estado de referência entálpico</b>		
1	Elementos no estado padrão (298,15K e 1 atm)	-
2	Componente a 298,15K	-

Fonte: adaptado de (ASPEN TECHNOLOGY, 2021).

A entrada do modelo para calcular as propriedades de entalpia e densidade pode ser feita de duas maneiras no software, ambas dentro da seção *Properties*. A primeira opção é em *Components >> Specifications >> User Defined*, e a segunda é em *Components >> Methods*

>> *NC Props.* Ambas as abordagens levarão à tela ilustrada na Figura 7. Para o modelo HCOALGEN, o código 1 (conforme Tabela 7) foi selecionado para todos os quatro métodos de cálculo (MANOUCHEHRINEJAD; MANI, 2019; PATROCÍNIO, 2017). Essa escolha também permitiria a seleção do modelo HCJIBOIE, bastando definir a opção 1 para o cálculo da Capacidade Calorífica. A escolha desse método é vantajosa por sua abrangência, oferecendo a flexibilidade de alterar a base de cálculo das propriedades.

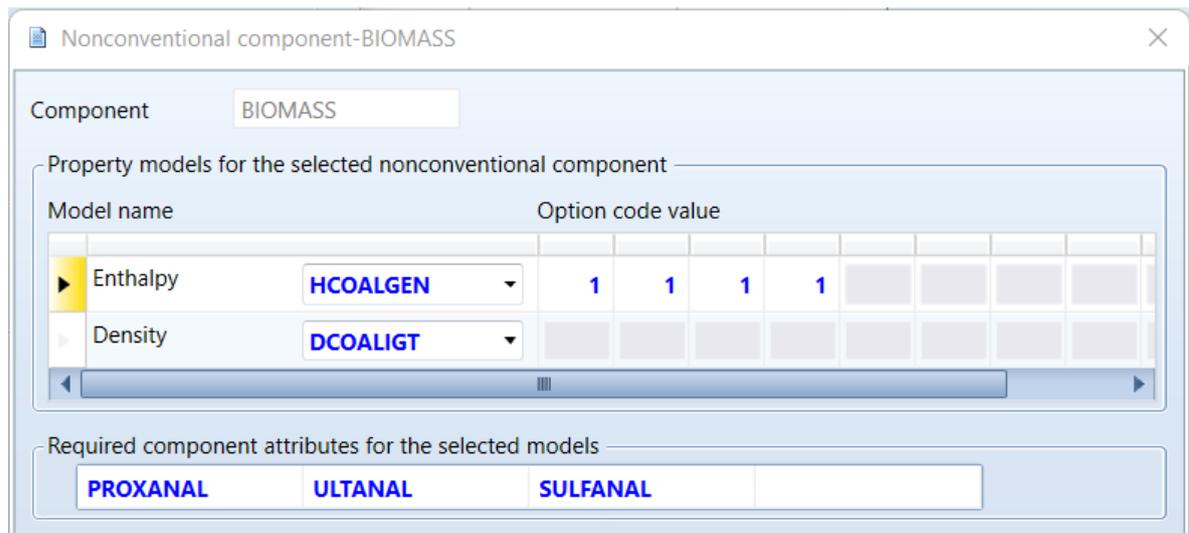


Figura 7 - Definição dos modelos e códigos para propriedades de componentes não-convencionais.

Fonte: Próprio autor.

A Correlação de Boie é ideal para calcular o calor de combustão, pois é genérica e derivada das propriedades de hidrocarbonetos. Suas predições para o Poder Calorífico Superior (PCS) têm uma precisão geralmente de até 1,8% (CHANNIWALA; PARIKH, 2002). O método de correlação de Kirov foi selecionado para calcular a capacidade calorífica. Ele trata o sólido não-convencional como uma mistura de umidade, cinzas, carbono fixo e material volátil, calculando a propriedade pela soma ponderada das capacidades térmicas de seus componentes (ASPEN TECHNOLOGY, 2021; PATROCÍNIO, 2017).

A Equação Cúbica de Estado de Peng-Robinson com a função alfa de Boston-Mathias (PR-BM) foi selecionada para descrever o equilíbrio entre as fases vapor e líquida. Manouchehrinejad e Jiao também empregaram essa equação cúbica de estado em suas investigações sobre a torrefação de cavacos de madeira (pinho) e resíduos de plantas, respectivamente (JIAO et al., 2022; MANOUCHEHRINEJAD; MANI, 2019). Outra equação

cúbica de estado amplamente abordada em estudos prévios é a Equação Cúbica de Estado de Redlich-Kwong-Soave (RK-SOAVE), que foi empregada para analisar a torrefação de resíduos de milho, materiais provenientes de florestas (*Pinus radiata* e *Eucalyptus globulus*), bem como cascas e borras de café (ARTEAGA-PÉREZ et al., 2015; BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a; MUKHERJEE et al., 2022; ONSREE; JAROENKHAEMMEESUK; TIPPAYAWONG, 2020). Entretanto, é importante notar que a preferência frequente pela equação PR-BM ocorre principalmente em contextos de estudos voltados para a pirolise e gaseificação de biomassa, madeira e resíduos florestais (ASPEN TECHNOLOGY, 2021; PUIG-GAMERO et al., 2021; VIKRAM et al., 2022). Portanto, a opção pela equação PR-BM é altamente justificada, uma vez que a etapa de torrefação desempenha um papel fundamental como preparação para a posterior utilização do material torrefado nas fases subsequentes de pirolise e gaseificação.

#### **4.3.2 O processo de torrefação em Aspen Plus®**

Na literatura alguns autores simularam o processo de torrefação com uma etapa prévia de secagem. A secagem é a etapa que mais consome energia em todo o processo de torrefação (BASU, 2018). Alguns trabalhos na literatura evidenciaram que a etapa de secagem é responsável pelo consumo de 76–81% de toda a demanda de calor exigida pelo processo (BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a, 2017b; GONZALES et al., 2023; MANOUCHEHRINEJAD; MANI, 2019). O foco da simulação será apenas na torrefação, com a biomassa bruta com vários níveis de umidade variando de 0 – 30%. Um ponto chave ao considerar o efeito da umidade é que, em certos sistemas, a energia dos gases de torrefação pode ser suficiente para sustentar tanto a secagem quanto a torrefação. Isso depende da umidade inicial da biomassa (necessidade de calor latente) e do grau necessário de torrefação (perda de massa e presença de voláteis combustíveis). Portanto, dependendo do sistema é vital secar a biomassa antes de entrar no reator de torrefação, pois a umidade resultaria em gases de torrefação mais úmidos, diminuindo a temperatura adiabática da chama e pode não haver energia suficiente no gás para atingir uma temperatura de combustão completa. Por isso, a umidade da biomassa na entrada do reator normalmente não deve ultrapassar cerca de 15%. Contudo, em algumas situações e com diferentes abordagens de torrefação, um teor de umidade maior pode ser benéfico (BASU, 2018; SOKHANSANJ et al., 2015).

A simulação do processo de torrefação foi realizada usando o Aspen Plus® de acordo com a Figura 8, assumindo os seguintes pressupostos fundamentais:

- o processo é isotérmico e em estado estacionário;
- o efeito do tamanho das partículas e as transferências de calor e massa intrapartícula foi desconsiderado;
- a equação de estado de Peng-Robinson com a função alfa de Boston-Mathias (PR-BM) foi utilizada para descrever o equilíbrio vapor-líquido;
- a biomassa bruta e torrefada e as cinzas produzidos foram considerados componentes não convencionais, e sua entalpia e densidade foram previstas pelos modelos de entalpia geral do carvão (HCOALGEN) e densidade do carvão (DCOALIGT) do Aspen Plus®, respectivamente;
- para simular um ambiente inerte durante a torrefação, nitrogênio foi adicionado; e
- o Estado de Referência para os cálculos das Exergia foi definido como  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  e  $P_0 = 1,0 \text{ atm}$ .

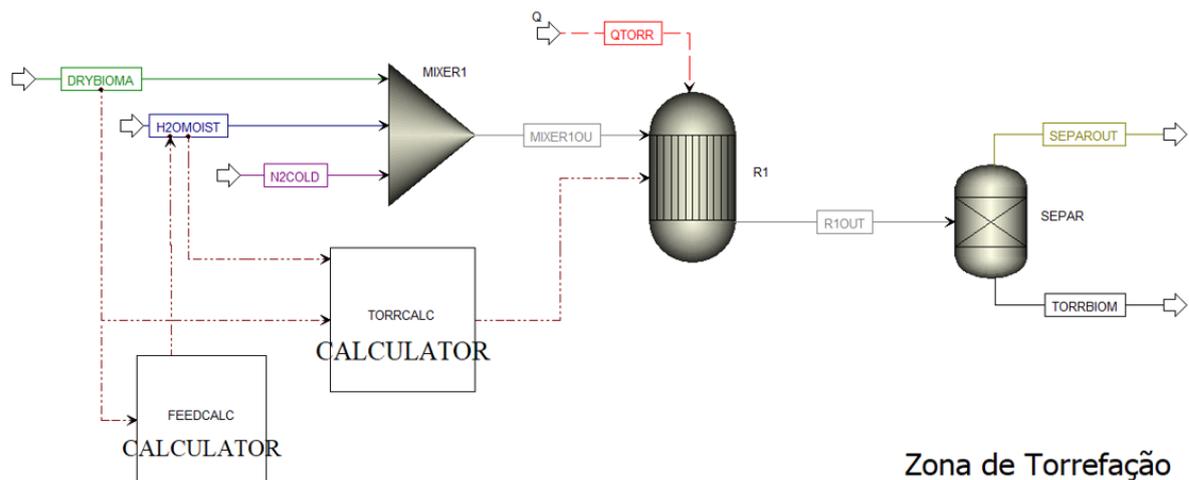


Figura 8 - O processo de torrefação no Aspen Plus®.

Fonte: Próprio autor.

Antes de iniciar o processo, é importante definir as correntes de entrada. A primeira corrente, representada em verde e denominada "DRYBIOMA" é composta pela biomassa bruta com as especificações das propriedades das análises imediatas e elementares de acordo com a Tabela 2. A corrente em azul (H2OMOIST) é constituída por água e simula a umidade

da biomassa bruta. Essa corrente é calculada por meio do bloco CALCULATOR (FEEDCALC). A corrente em roxo (N2COLD) representa a entrada de nitrogênio para simular um ambiente inerte. As três correntes convergem no bloco Mixer (MIXER1), resultando na corrente em tons de cinza denominada MIXER1OU.

A Zona de Torrefação foi simulada combinando os modelos de um reator de rendimento RYield (R1), um bloco CALCULATOR denominado TORRCALC e um bloco separado (SEP), chamado SEPAR. O R1 calcula as taxas de fluxo do produto com base nas estequiometrias de reação e distribuições de rendimento especificados no bloco CALCULATOR. O TORRCALC realiza os cálculos integrados dos rendimentos para a formação de sólidos e voláteis de acordo com as Equações 10 – 21 e os parâmetros de cinética (listados na Tabela 4), definindo apenas as condições de trabalho, como temperatura de torrefação, tempo de residência e pressão. Por fim, o SEPAR separa o material volátil na corrente beje (SEPAROUT) do sólido torrefado, Biochar, na corrente preta (TORRBIOM). Na literatura, alguns trabalhos que utilizaram o Aspen Plus® para estudar a torrefação. Por exemplo, Onsree e colaboradores utilizaram duas sequências de blocos RYield seguidos por um FLASH2 (ONSREE; JAROENKHASEMMESUK; TIPPAYAWONG, 2020), e MUKHERJEE et al. (2022) utilizaram dois blocos RYield seguidos por um FLASH2, o que é uma característica distintiva do fluxograma proposto, que utiliza apenas um bloco RYield seguido por um SEP. A Tabela 8 apresenta a descrição das entradas nas correntes de entrada e nos blocos.

Tabela 8 - Descrição dos Fluxos e Blocos.

<b>Corrente/Bloco</b>	<b>Descrição</b>
<b>Fluxo</b>	
DRYBIOMA	T = 25°C; P = 1,0 atm; Fluxo = 1 kg.h <sup>-1</sup>
H2OMOIST	T = 25°C; P = 1,0 atm; Fluxo = 0 – 0,43 kg.h <sup>-1</sup>
N2COLD	T = 25°C; P = 1,0 atm; Fluxo = 1,2 mL.min <sup>-1</sup> de N <sub>2</sub> para cada 100 mg de material para torrefação (IBRAHIM et al., 2013)
<b>Identificação / Bloco do Aspen Plus®</b>	
MIXER1 / Mixer	P = 1,0 atm
R1 / RYield	T = 225 – 275°C; P = 1,0 atm; Tempo de residência = 30 – 60 Min.
SEPAR / SEP	T = 225 – 275°C; P = 1,0 atm

Fonte: Próprio autor.

A corrente em vermelho, designada como "QTORR", representa a quantidade de calor necessária para o processo de torrefação. Esse calor é calculado a partir da diferença de entalpia entre as correntes de cinzas R1OUT e MIXER1OU. Um ponto importante a ser destacado é a dispensa da necessidade de fornecer os calores de reação, uma vez que o Aspen Plus<sup>®</sup> utiliza o estado de referência de entalpia elemental para determinar o calor de formação de cada componente. Como resultado, os calores de reação são levados em conta nos cálculos de entalpia da mistura, tanto para os reagentes quanto para os produtos (ASPEN TECHNOLOGY, 2021).

Para a análise da exergia, adotou-se um estado de referência com pressão igual a 1 atm e temperatura de 25°C. A exergia física dos componentes convencionais é calculada pelo software Aspen Plus<sup>®</sup> utilizando a propriedade EXERGYFL (ASPEN TECHNOLOGY, 2021). Para a biomassa bruta e torrefada (componentes não-convencionais), que são sólidos, a exergia física foi negligenciada (SINGH et al., 2020). Entretanto, é importante destacar que o software não efetua o cálculo da exergia química. Os cálculos foram conduzidos de forma externa ao programa. Para a mistura de gases voláteis, as Equações 22 e 23 foram empregadas, enquanto a Equação 24 foi utilizada para a biomassa (DINCER; ROSEN, 2013; MORAN et al., 2018; MORRIS; SZARGUT, 1986; PTASINSKI; PRINS; PIERIK, 2007; SILVA et al., 2021; SONG; SHEN; XIAO, 2011).

A escolha de usar o bloco RYield em conjunto com o bloco CALCULATOR foi motivada pela viabilidade de empregar as Equações 10 a 14 para calcular os rendimentos em massa de  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $V_1$  e  $V_2$ , com base em suas cinéticas descritas nas Equações 5 a 9. Essa abordagem segue a mesma metodologia de um estudo conduzido por PUIG-GAMERO et al. (2021), que empregou equações de rendimento em massa para simular a pirólise usando um reator RYield em combinação com um bloco CALCULATOR.

A validação do modelo da simulação em software Aspen Plus<sup>®</sup> da torrefação de materiais lignocelulósicos, foi realizada selecionando as temperaturas de tratamento de 225, 250 e 275°C, abrangendo assim os três níveis de torrefação (suave, moderado e intensa). O tempo de residência foi mantido em 60 minutos e ausência de umidade. Esses parâmetros coincidem com os empregados por Silveira em sua pesquisa (SILVEIRA et al., 2023a), garantindo que as predições do software se alinhem aos resultados experimentais, tornando-o confiável para aplicações reais.

## 4.4 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO

### 4.4.1 Sólido torrefado

A avaliação do desempenho energético do produto torrefado envolveu a aplicação de diversos parâmetros para qualificação do material torrefado (CHEN; PENG; BI, 2015): o Poder Calorífico Superior da biomassa ( $PCS_{Biomassa}$ ) [ $MJ.kg^{-1}$ ], o Fator de Aprimoramento (EF), o Rendimento Energético (EY) [%], o Índice de coeficiente energético-massa (EMCI) e o Índice de enriquecimento de carbono (EC) [%], no qual  $C_i$  representa o conteúdo de carbono no sólido torrefado e biomassa bruta em uma base seca e livre de cinzas. O PCS foi determinado com base na correlação de Channiwala e Parikh (Equação 25) (CHANNIWALA; PARIKH, 2002). Os valores de EY, EF, EMCI e ExY foram obtidos por meio das Equações (26–29), respectivamente.

$$PCS_{Biomassa} = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N \quad (25)$$

$$EY = EF \cdot Y_{TS} \quad (26)$$

$$EF = \frac{PCS_{torrefado}}{PCS_{bruto}} \quad (27)$$

$$EMCI = EY - Y_{TS} \quad (28)$$

$$EC = \left( \frac{C_{torrefado}}{C_{bruto}} - 1 \right) \cdot 100 \quad (29)$$

### 4.4.2 Voláteis: Bio-óleo e gás de torrefação

A mistura dos componentes voláteis condensáveis foi denominada "bio-óleo", enquanto a mistura dos componentes não condensáveis foi chamada de "Gás de Torrefação" (torrgás). Para calcular o Poder Calorífico Superior [ $MJ.kg^{-1}$ ] da mistura de bio-óleo e Gases de Torrefação, considerou-se uma mistura de uma solução ideal. O PCS de cada componente foi calculado como a quantidade de energia térmica liberada durante a queima de cada substância nas condições padrão de 25°C e 1 atm (Tabela 9). Para a Água e o Dióxido de Carbono o valor do PCS foi considerado zero, ou seja, ambos não liberam energia quando queimados, pois já são o produto da combustão do hidrogênio e carbono, respectivamente.

O Poder Calorífico Superior dos voláteis e de suas frações (bio-óleo e gás de torrefação) foi determinado em conformidade com a proporção correspondente de cada componente contido na corrente denominada SEPAROUT (Figura 8). O PCS foi calculado através da soma dos valores listados na Tabela 9, multiplicados pela fração de massa correspondente de cada uma das substâncias químicas presentes nessa corrente.

Tabela 9 - PCS dos voláteis produzidos durante o processo de torrefação.

Substância	Poder Calorífico Superior (PCS) [MJ.kg <sup>-1</sup> ]
Ácido Acético	14,46
Ácido Fórmico	5,72
Metanol	22,05
Ácido Lático	14,91
Furfural	24,31
Hidroxiacetona	21,46
Monóxido de Carbono	10,18

Fonte: Próprio autor.

#### 4.4.3 Análise Estatística

Após validar o modelo e predizer as propriedades associadas, foram realizadas simulações dos balanços de massa, energia e exergia, levando em consideração diferentes condições.

Para esse estudo foram definidas 19 respostas conforme apresentado no Quadro 1 e com auxílio do software Stat-Ease Design-Expert – version-13, foram desenhado dois Planejamento de Experimentos (DOE), empregando uma abordagem rigorosa baseada na Metodologia de Superfície de Resposta (RSM). Especificamente, foi utilizado o Planejamento Composto Central (CCD), também conhecido como Planejamento de Box-Wilson, do tipo face centrada como parte do estudo.

Quadro 1 - Respostas do RSM.

R1	$Y_{ST}$	R11	PCS do Biochar seco
R2	CF – Biochar	R12	PCS do Bio-óleo seco
R3	MV – Biochar	R13	PCS do Gás de torrefação seco
R4	Cz – Biochar	R14	EF do Biochar
R5	C – Biochar	R15	EY do Biochar
R6	H – Biochar	R16	EMCI do Biochar
R7	N – Biochar	R17	EC do Biochar
R8	O – Biochar	R18	QTORR
R9	H/C – Biochar	R19	Irreversibilidade do processo
R10	O/C – Biochar		

Fonte: Próprio autor.

O CCD é uma estratégia que permite a obtenção de informações valiosas sobre o processo com um número mínimo interações (MUJTABA et al., 2020). Os parâmetros independentes e suas faixas de variação foram: Temperatura de Torrefação (225°C, 250°C e 275°C), Tempo de residência (20 a 60 minutos, com incrementos de 20 minutos) e o Teor Inicial de Umidade da Biomassa (5%, 17,5% e 30%). Esses parâmetros foram codificados como +1 para os níveis mais altos, -1 para os níveis mais baixos e 0 para os níveis ao centro. Com a aplicação dessa abordagem, foi avaliado como as variáveis de entrada afetam as variáveis de saída (variáveis operacionais) apresentadas no Quadro 1.

As respostas de R1 a R17 foram obtidas mediante um planejamento que variou os parâmetros independentes Temperatura de Torrefação e Tempo de Residência. Em contrapartida, para as respostas R18 e R19, expandiu-se o planejamento incluindo a variação do parâmetro Teor Inicial de Umidade da Biomassa. Essa distinção decorre do fato de que o modelo cinético proposto, juntamente com as equações que determinam os rendimentos de  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $V_1$  e  $V_2$ , consideram primariamente apenas a temperatura de torrefação e o tempo de residência como variáveis. A sensibilidade da variável Teor Inicial de Umidade da Biomassa torna-se relevante no estudo das variáveis QTORR (R18) e Irreversibilidade do processo (R19).

Tabela 10 - Parâmetros independentes do RSM - Planejamento Composto Central do tipo face centrada (Parâmetros Reais / Parâmetros codificados).

R1 a R17		R18 e R19		
X (°C)	Y (min)	X (°C)	Y (min)	Z (%)
225 / -1	20 / -1	275 / +1	20 / -1	30,0 / +1
250 / 0	40 / 0	225 / -1	40 / 0	17,5 / 0
275 / +1	40 / 0	250 / 0	40 / 0	17,5 / 0
250 / 0	20 / -1	250 / 0	40 / 0	5,0 / -1
225 / -1	40 / 0	225 / -1	20 / -1	30,0 / +1
250 / 0	60 / +1	275 / +1	60 / +1	5,0 / -1
275 / +1	60 / +1	225 / -1	60 / +1	30,0 / +1
275 / +1	20 / -1	275 / +1	20 / -1	5,0 / -1
225 / -1	60 / +1	275 / +1	60 / +1	30,0 / +1
		250 / 0	60 / +1	17,5 / 0
		225 / -1	20 / -1	5,0 / -1
		225 / -1	60 / +1	5,0 / -1
		275 / +1	40 / 0	17,5 / 0
		250 / 0	20 / -1	17,5 / 0
		250 / 0	40 / 0	30,0 / +1

X – Temperatura em °C; Y – Tempo em minutos; e Z – Umidade em %.

Fonte: Próprio autor.

Com os dados das respostas R1 a R19 foi gerado a análise de variância (ANOVA) para cada uma das respostas. A ANOVA traz alguns elementos como a Soma de Quadrados (SQ), os Graus de Liberdade (gl), o Quadrados Médios (QM), o F calculado (Fcalc) e o p-valor.

O foco foi dado para o p-valor que é um parâmetro estatístico que indica se as diferenças entre grupos são estatisticamente significativas ou simplesmente aleatórias. O nível de significância escolhido foi 0,05, ou seja, um p-valor < 0,05 indica que a diferença entre os grupos é estatisticamente significativa.

Com as respostas das 19 variáveis de saída foi calculado também o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) que é uma medida de quão bem o modelo se ajusta aos dados e o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2$  ajustado) que verifica o quão fortes ou eficazes as variáveis independentes são para explicar a variável dependente.

Os dados do modelo foram usados para criar um modelo matemático, considerando um grau polinomial quadrático (Equação 30), sem *aliasing*, com o objetivo de prever a resposta para determinados níveis de cada fator. Nesse contexto, R representa as variáveis respostas

desejadas (Quadro 1) em função das variáveis estudadas X, Y e Z (parâmetros independentes) de acordo com a codificação -1, 0 e +1 e  $\varphi$  são os coeficientes de regressão constante.

$$R = \varphi_0 + \varphi_1X + \varphi_2Y + \varphi_3Z + \varphi_{12}XY + \varphi_{13}XZ + \varphi_{23}YZ + \varphi_{11}X^2 + \varphi_{22}Y^2 + \varphi_{33}Z^2 \quad (30)$$

Para compor o modelo matemático, foram consideradas apenas as variáveis estatisticamente significativas. A exclusão dos parâmetros estatisticamente não significativos (p-valor  $\geq 0,05$ ) pouco impacta a resposta, isso ocorre porque no modelo obtido a partir das variáveis codificadas, esses coeficientes têm valores próximos de zero, então quando multiplicamos pelos valores codificados não possuem relevância sobre a resposta (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 VALIDAÇÃO

A primeira etapa do trabalho foi avaliar a confiabilidade da simulação para prever o processo de torrefação de biomassa. Para tal, os dados preditos foram comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura (SILVEIRA et al., 2023a). A Tabela 11 apresenta os valores experimentais e os preditos neste trabalho. Os desvios absolutos são apresentados na Figura 9.

A simulação demonstrou pequenos desvios para todos os parâmetros analisados, abrangendo rendimento sólido, composição imediata e elementar, além de índices de energia (calculados conforme as Equações 25 a 29). Esses resultados mostraram-se adequados para as três temperaturas analisadas. As maiores discrepâncias foram identificadas em temperaturas mais elevadas, possivelmente devido às complexidades experimentais nessas condições.

Considerando o teor de carbono (C%), a planta de torrefação proposta tende a prever valores inferiores aos encontrados experimentalmente por SILVEIRA et al. (2023a). Por outro lado, para Hidrogênio (H%) e Oxigênio (O%), os valores experimentais são menores do que aqueles apresentados pelo modelo proposto, e essa diferença aumenta com a intensidade do processo de torrefação. Esses resultados estão diretamente relacionados com a proporção de voláteis estabelecida no trabalho de Bates e Ghoniem (BATES; GHONIEM, 2012) e considerada como entrada de dados para as simulações. Essa proporção de voláteis, já reproduzida para modelar outras biomassas lignocelulósicas na literatura de torrefação (CHAI et al., 2021), foi obtida através da investigação da biomassa de salgueiro. No entanto, sabe-se que a proporção de voláteis dos nove principais componentes depende da espécie da biomassa, das condições climáticas e do crescimento da planta. Dessa forma, sugere-se que a composição dos voláteis seja uma variável dependente da biomassa. Essa limitação será explorada mais detalhadamente em pesquisas futuras.

Tabela 11 - Resultados da simulação no Aspen Plus® para rendimento sólido, análises elementares e imediatas e índices energéticos.

	(SILVEIRA et al., 2023a)				Simulação		
	Biomassa Bruta	Temperatura do tratamento de torrefação (°C)			225	250	275
		225	250	275			
<b>Rendimento Sólido<sup>a</sup></b>							
$Y_{ST}$	100,00	94,00	86,00	78,00	94,21	87,10	75,27
<b>Análises Imediatas<sup>a</sup></b>							
CF	17,90	19,88	24,31	30,20	20,37	24,40	31,10
MV	77,61	75,56	70,68	64,25	74,97	70,58	63,29
Cz	4,49	4,56	5,01	5,55	4,66	5,02	5,61
<b>Análises Elementares<sup>a</sup></b>							
C	44,91	48,63	50,52	53,3	46,42	47,77	49,41
H	7,25	6,56	6,31	5,90	7,23	7,14	6,87
N	0,64	0,76	0,78	0,81	0,68	0,73	0,85
O	42,71	39,49	37,38	34,44	40,9	39,19	36,91
H/C	1,92	1,61	1,49	1,32	1,86	1,78	1,66
O/C	0,71	0,61	0,56	0,49	0,66	0,62	0,56
<b>Índices Energéticos e Exergéticos</b>							
$PCS_{Biomassa}^b$	19,79	20,64	21,19	21,99	20,49	21,03	21,51
EF	-	1,04	1,07	1,11	1,04	1,06	1,09
EY <sup>a</sup>	-	97,99	92,08	86,63	97,53	92,54	81,80
EMCI	-	3,99	6,08	8,63	3,31	5,44	6,53
EC <sup>a</sup>	-	8,28	12,49	18,68	3,37	6,37	10,02
$PCS_{Voláteis}^b$	-	-	-	-	5,95	9,30	12,81
<b>Energia e Exergia</b>							
QTORR <sup>c</sup>	-	-	-	-	368	441	561
$ex_{q,biomassaseca}^{sólido}^b$	20,73	21,61	22,19	23,02	21,45	22,02	22,52
$I^c$	-	-	-	-	621	1582	3439

<sup>a</sup> (%); <sup>b</sup> MJ.kg<sup>-1</sup>; <sup>c</sup> kJ.h<sup>-1</sup>

Fonte: Próprio autor.

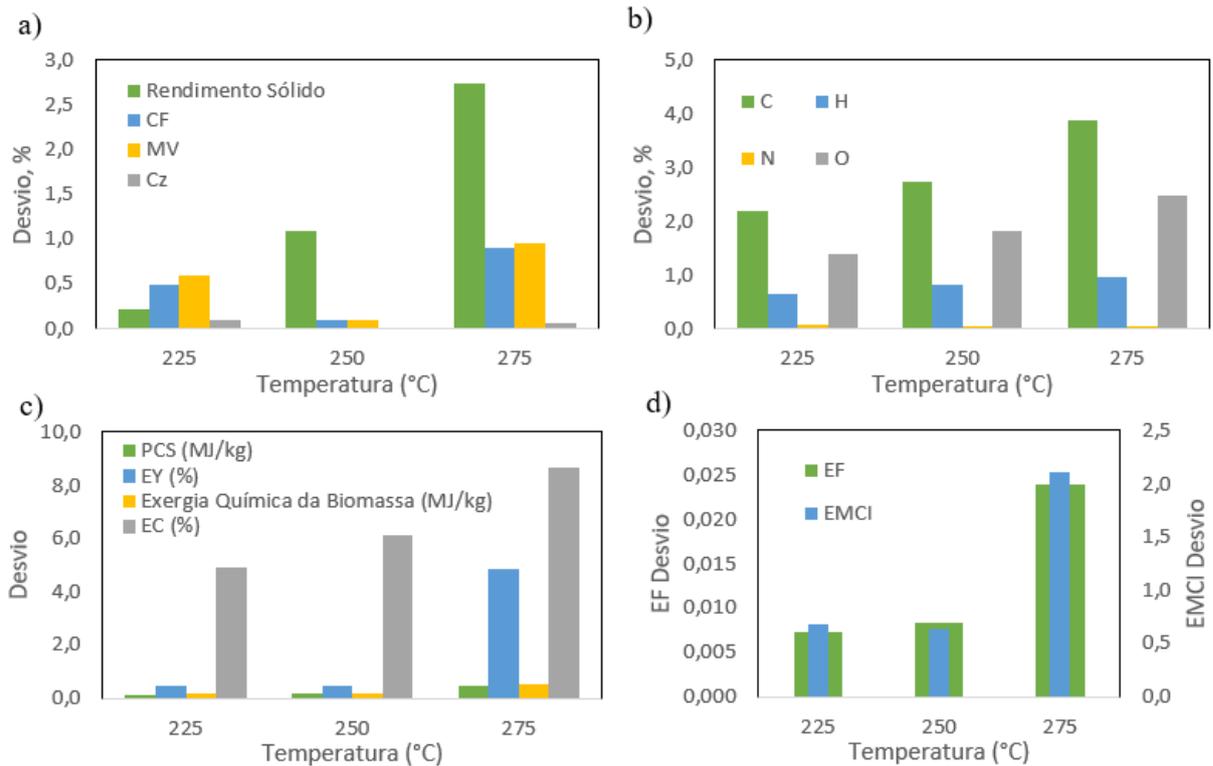


Figura 9 - Resultados de Simulação versus Dados Experimentais em Desvio Absoluto a) Rendimento Sólido e Análise Imediatas; b) Análise Elementares; c) PCS, EY e ExY e d) EF e EMCI.

Fonte: Próprio autor.

A predição do  $PCS_{Biomassa}$ , EF, EY, EMCI, EC e Exergia Química da Biomassa apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais (desvio absoluto < 9,0%), com aumento dos desvios com o aumento da temperatura de torrefação. Essas propriedades são calculadas a partir de equações que consideram a composição de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio da biomassa. A diferença está intimamente relacionada com a propagação das discrepâncias nas respostas de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e nitrogênio (N), o que reforça a necessidade de investigar a composição dos voláteis para obter maior precisão.

Estudos prévios disponíveis na literatura abordaram a simulação do processo de torrefação de bétula norueguesa (BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a), resíduos agrícolas (ONSREE; JAROENKHAEMMEESUK; TIPPAYAWONG, 2020) e casca de café juntamente com borra de café usada (MUKHERJEE et al., 2022). No caso da bétula norueguesa (BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a), a simulação resultou em valores superiores aos resultados experimentais em termos de rendimento sólido (com diferenças de até 11,1%),

quando considerada a torrefação a 240°C. A análise da torrefação de pellets provenientes de resíduos agrícolas (ONSREE; JAROENKHASEMMEESUK; TIPPAYAWONG, 2020) demonstrou desvios de cerca de 5% a 12% ao comparar os dados numéricos e experimentais para as temperaturas de torrefação de 260°C e 300°C. Além disso, MUKHERJEE et al. (2022) obtiveram uma correlação bem-sucedida entre os dados de seu modelo e os dados experimentais para a torrefação da casca de café e borra de café usada, porém somente para a temperatura de 200°C. Para temperaturas acima desse ponto, o modelo resultou em desvios positivos para ambos os tipos de matéria-prima.

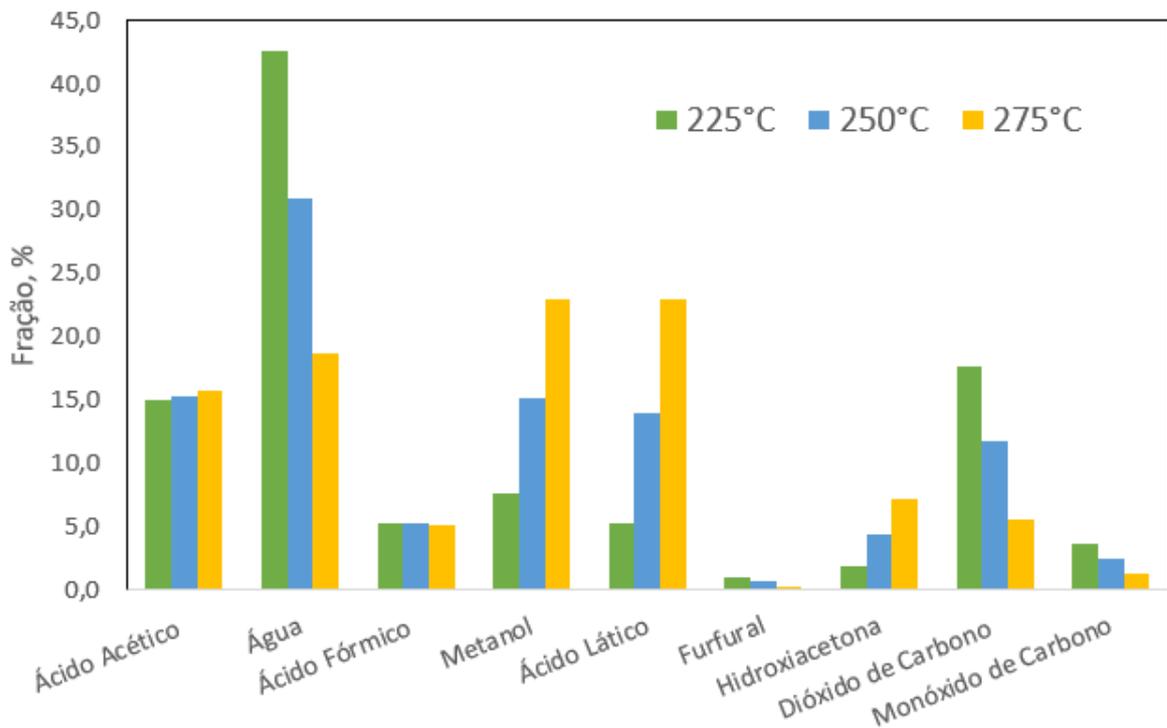
Após validar os rendimentos mássicos, as composições elementares e imediatas, bem como as propriedades de desempenho energético dos produtos torrefados nas temperaturas de 225°C, 250°C e 275°C com base em dados experimentais da literatura (SILVEIRA et al., 2023a), calculou-se as composições dos voláteis, o calor consumido e a irreversibilidade do processo para essas temperaturas.

### 5.1.1 Composição dos materiais voláteis

A composição dos elementos encontrados nos voláteis liberados após a simulação da torrefação é apresentada no Gráfico 2. Esses dados foram obtidos através da utilização da Equações 12, 14 e 17 para definir os rendimentos de formação dos voláteis e depois distribuídos de acordo com as proporções da Tabela 5 usando a Equação 18.

No tratamento a 225 °C, há uma concentração maior de espécies como água, dióxido de carbono e ácido acético, indicando uma formação mais significativa do  $V_1$ , que representa cerca de 87% do  $Y_{VT}$ , o que indica o começo da degradação química da biomassa com um predomínio maior da remoção de água. À medida que a temperatura da torrefação aumenta, há uma preferência pela formação de voláteis condensáveis, como ácido lático, metanol, ácido acético, ácido fórmico, hidroxiacetona e água, o que evidencia uma degradação química mais severa da biomassa. Isso aponta para uma maior presença do  $V_2$ , compreendendo aproximadamente 72% do  $Y_{VT}$  na composição dos voláteis a 275 °C, em concordância com CHAI et al. (2021).

Gráfico 2 - Composição dos voláteis para a torrefação a 225, 250 e 275 °C



Fonte: Próprio autor.

Com base nas proporções dos materiais voláteis do Gráfico 2 e nos PCS da Tabela 9, foi possível quantificar o PCS dos voláteis (condensáveis e não condensáveis) produzidos após a simulação da torrefação. Os resultados apresentaram valores de  $5,95 \text{ MJ.kg}^{-1}$  a  $225 \text{ °C}$ ,  $9,30 \text{ MJ.kg}^{-1}$  a  $250 \text{ °C}$  e  $12,81 \text{ MJ.kg}^{-1}$  a  $275 \text{ °C}$ . Um estudo prévio conduzido por ARTEAGA-PÉREZ et al. (2015) quantificou o PCS dos voláteis provenientes da torrefação de biomassa, pinheiro e eucalipto a  $250 \text{ °C}$  e  $280 \text{ °C}$ , revelando valores de  $5,52$  e  $5,70 \text{ MJ.kg}^{-1}$  para o pinheiro, e  $5,69$  e  $8,45 \text{ MJ.kg}^{-1}$  para o eucalipto, respectivamente (ARTEAGA-PÉREZ et al., 2015). Os resultados do modelo proposto demonstraram concordância com os dados de Arteaga-Perez, refletindo valores próximos. Uma possível explicação para a diferença é a composição dos voláteis liberadas durante a torrefação, no modelo atual foi considerada a composição proposta por BATES e GHONIEM (2012). Entretanto, os gases liberados estão intimamente relacionados com a composição elementar e o tipo da biomassa. O grupo de pesquisa está investigando modelos capazes de prever essa relação.

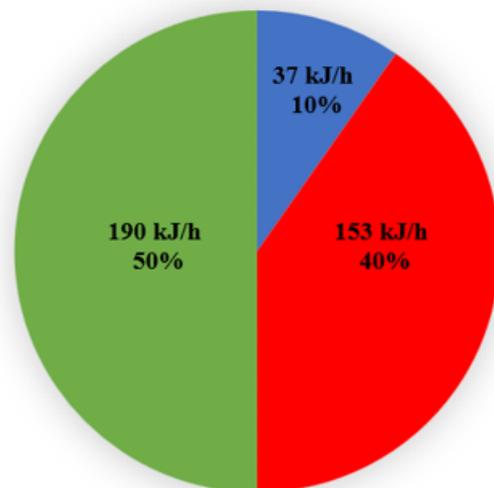
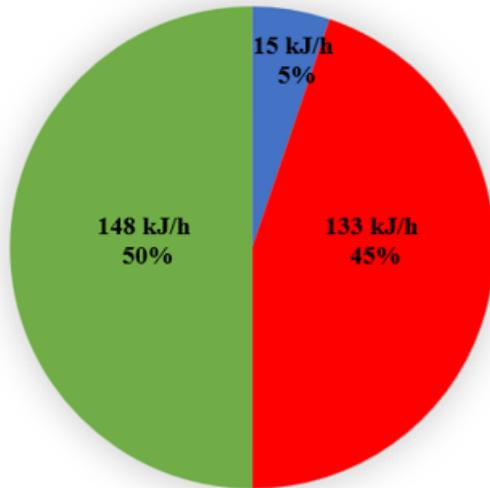
### 5.1.2 Consumo energético e a análise exérgica

A quantidade de calor (QTORR) consumida para a torrefação de  $1 \text{ kg.h}^{-1}$  de biomassa a temperaturas de  $225^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  e  $275^\circ\text{C}$  foi de  $368 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ,  $441 \text{ kJ.kg}^{-1}$  e  $561 \text{ kJ.kg}^{-1}$ , respectivamente, durante 60 minutos e em condições secas. Esses valores estão em linha com várias pesquisas anteriores. Por exemplo, Onsree e colaboradores empregaram  $380 \text{ kJ.kg}^{-1}$  para torrefação de pellets por 20 minutos a  $260^\circ\text{C}$  (ONSREE; JAROENKHASEMMEESUK; TIPPAYAWONG, 2020). MANOUCHEHRINEJAD e MANI (2019) utilizaram cerca de  $537 \text{ kJ.kg}^{-1}$  ao torrefar cavacos de madeira com 10% de umidade por 30 minutos a  $270^\circ\text{C}$ . Além disso, Bach e colaboradores conduziram um estudo no qual realizaram a torrefação da bétula norueguesa com um teor de umidade de 10%, utilizando uma faixa de calor entre 415 e  $532 \text{ kJ.kg}^{-1}$  (BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a, 2017b). Esse processo ocorreu ao longo de 30 minutos, nas temperaturas de torrefação variando entre  $240^\circ\text{C}$  e  $270^\circ\text{C}$ . Apesar de estarem na mesma ordem de grandeza, há variações na quantidade de calor necessária para torrefação em diferentes tipos de biomassa. Esses desvios podem ser atribuídos às variações na composição da biomassa, que impactam diretamente o calor específico da matéria-prima e, conseqüentemente, influenciam o consumo de calor durante a etapa de torrefação.

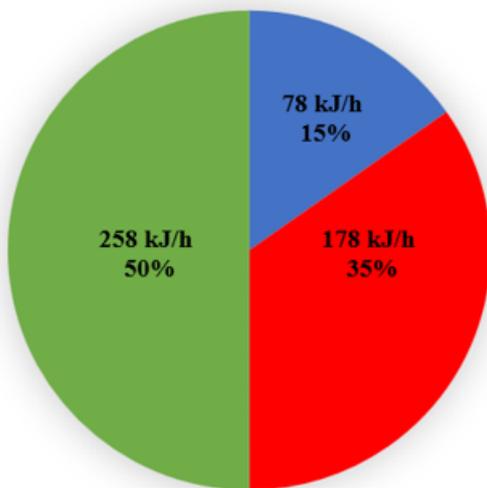
A análise energética, baseada na lei da conservação de energia, não é capaz de prever a perda de qualidade da energia no processo. Em contraste, a análise exérgica aborda essa questão considerando não apenas a quantidade total de energia, mas também sua qualidade e sua capacidade de gerar trabalho útil. Essa visão, considerando qualidade da energia, é fundamental para a análise de eficiência e otimização dos processos.

Observando a irreversibilidade para cada temperatura de pré-tratamento, temos  $621 \text{ kJ.h}^{-1}$  ( $225^\circ\text{C}$ ),  $1582 \text{ kJ.h}^{-1}$  ( $250^\circ\text{C}$ ) e  $3439 \text{ kJ.h}^{-1}$  ( $275^\circ\text{C}$ ) de energia ou trabalho que não foi de alguma maneira aproveitado no processo. A Figura 10 apresenta a distribuição da Exergia Termodinâmica (soma da exergia física, exergia do calor e do trabalho), a irreversibilidade ou exergia destruída corresponde de 35% a 40% da exergia termodinâmica do sistema, um valor alto, considerando que estamos estudando apenas o reator de torrefação e uma biomassa que está entrando com ausência de umidade.

a) Temperatura de torrefação de 225 °C    b) Temperatura de torrefação de 250 °C



c) Temperatura de torrefação de 275 °C



■ Exergia Termodinâmica de Saída (kJ/h)  
 ■ Irreversibilidade (kJ/h)  
 ■ Exergia Termodinâmica de Entrada (kJ/h)

Figura 10 - Distribuição da exergia termodinâmica em R1 para as Temperatura de tratamento de (a) 225 °C; (b) 250 °C e (c) 275 °C

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 10, observa-se um aumento quantitativo na irreversibilidade, no entanto, é notável que a eficiência exergética também aumenta. Isso sugere um aproveitamento mais eficiente da exergia de entrada. Essa melhoria pode ser atribuída a alteração na composição dos fluxos de saída. Especificamente, observa-se uma transferência proporcionalmente maior de exergia para a corrente dos voláteis.

Para completar a análise da irreversibilidade é necessário computar também a irreversibilidade atribuída a Exergia Química que ocorre no Bloco R1 durante o processo de torrefação. A destruição da exergia química para o tratamento a 225 °C foi de  $488 \text{ kJ.h}^{-1}$ , para

250 °C foi de 1429 kJ.h<sup>-1</sup> e para 275 °C foi de 3262 kJ.h<sup>-1</sup>. Essa perda exergética acontece durante a conversão da biomassa bruta em biomassa torrefada com a liberação dos voláteis.

À medida que a severidade da torrefação aumenta, a destruição de exergia total também aumenta. Esse fenômeno ocorre devido às irreversibilidades significativas relacionadas à reação química e à transferência de calor, que se intensificam à medida que a temperatura de torrefação aumenta. A destruição de exergia na torrefação está intrinsecamente ligada à natureza do processo em questão. Para reduzir essa destruição de exergia de maneira significativa, é necessário buscar melhorias na eficiência e considerar alternativas de sistemas. Uma vez que a reação química é uma das principais causas da alta taxa de destruição de exergia no processo de torrefação, é crucial compreender como a exergia física e química na saída do reator variam de acordo com os parâmetros de operação e design. O controle adequado da temperatura de torrefação e o tempo de residência, combinado com a utilização eficiente dos subprodutos resultantes, como o bio-óleo e o gás de torrefação, permite otimizar as reações químicas e reduzir as perdas energéticas e exergéticas de maneira eficaz.

### **5.1.3 Fluxograma das principais entradas e saídas do modelo proposto**

A Figura 11 apresenta um resumo do balanço de massa, energia e exergia para o tratamento térmico de uma corrente de 1 kg.h<sup>-1</sup> de biomassa sem umidade, com um tempo de residência de 60 minutos. Esse esquema fornece dados quantitativos sobre os diversos componentes voláteis gerados durante o pré-tratamento, o que aprofunda nossa compreensão do processo. Essas informações são cruciais para pesquisas futuras, que podem se concentrar na recuperação dos voláteis, incluindo a condensação do bio-óleo composto por elementos condensáveis, bem como na exploração da queima do gás de torrefação, que inclui os não condensáveis (monóxido e dióxido de carbono).

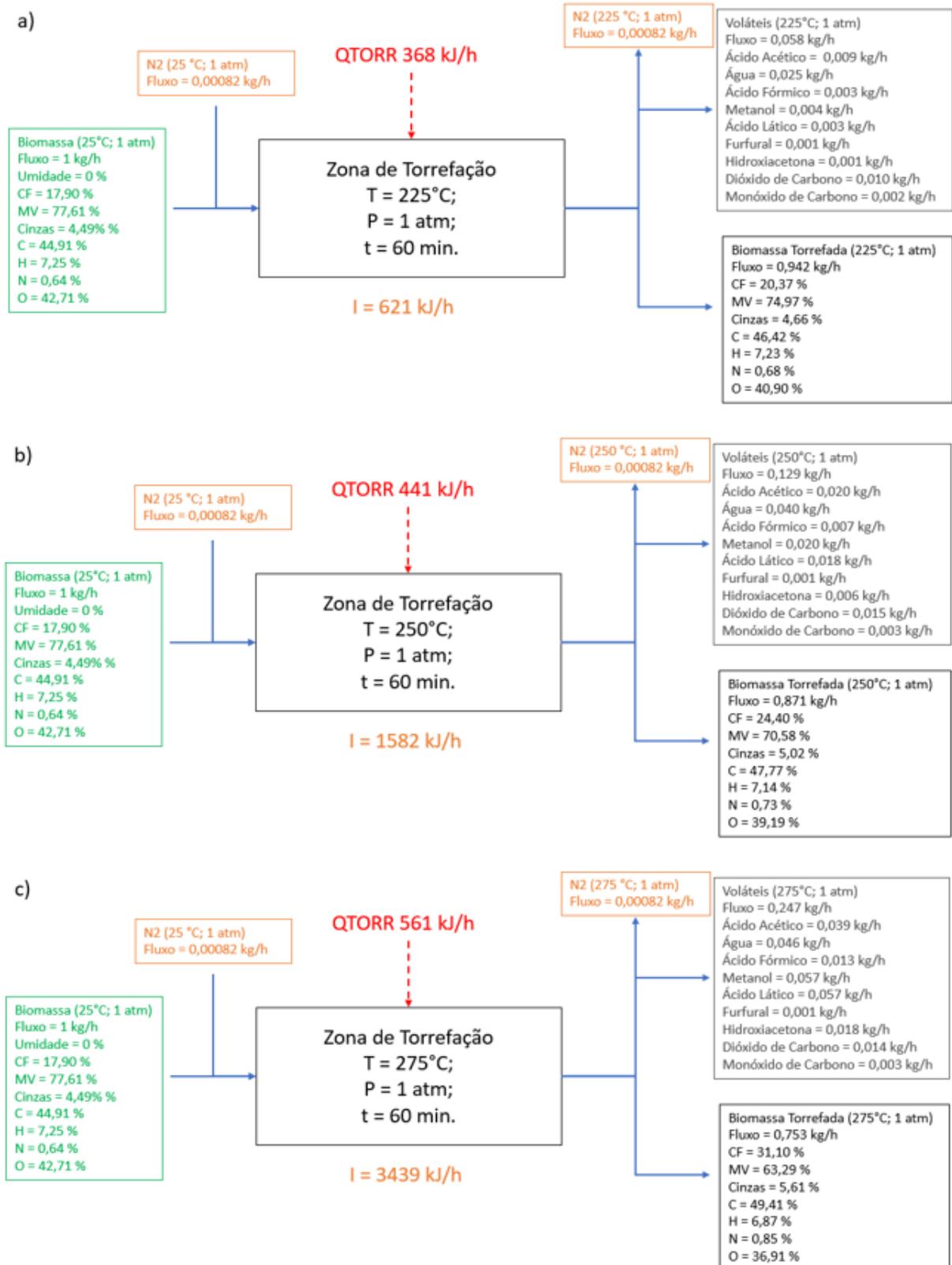


Figura 11 - Fluxo mássico, energético e exerético para torrefação a) Suave; b) Moderada e c) Intensa.

Fonte: Próprio autor.

## 5.2 AVALIAÇÃO COM A METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Neste tópico, será apresentado o estudo estatístico das variáveis de saída R1 a R19 (Quadro 1). Os valores foram obtidos após aplicar as condições de entrada para os parâmetros independentes X, Y e Z (Tabela 10) no modelo proposto no trabalho (Figura 8).

### 5.2.1 Avaliação das variáveis respostas R1 – R10

A Tabela 12 exibe os resultados para as respostas R1 a R10 referentes ao rendimento sólido, propriedades imediatas e elementares da biomassa, incluindo as razões atômicas, para cada combinação das variáveis X e Y. Os Quadros 2 a 4 apresentam as ANOVA, o  $R^2$  e o  $R^2$  ajustado para as respostas apresentadas na Tabela 12, enquanto a Tabela 13 exibe os coeficientes de regressão em termos de fatores codificados ( $\phi$ ) para a predição das respostas R1 a R10, considerando a significância estatística pelo p-valor.

Tabela 12 – Respostas para o Rendimento Sólido, Propriedades Imediatas e Elementares da Biomassa e Razões atômicas

<b>X</b> (°C)	<b>Y</b> (min)	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>	<b>R5</b>	<b>R6</b>	<b>R7</b>	<b>R8</b>	<b>R9</b>	<b>R10</b>
----- (%) -----											
<b>225</b>	<b>20</b>	97,73	18,38	77,14	4,49	45,52	7,25	0,65	41,98	1,90	0,69
<b>250</b>	<b>40</b>	89,82	22,85	72,26	4,88	47,32	7,19	0,71	39,78	1,81	0,63
<b>275</b>	<b>40</b>	80,68	28,04	66,62	5,34	48,53	7,00	0,79	38,11	1,72	0,59
<b>250</b>	<b>20</b>	93,54	20,75	74,55	4,70	46,56	7,23	0,68	40,72	1,85	0,66
<b>225</b>	<b>40</b>	95,83	19,45	75,96	4,58	46,02	7,24	0,67	41,39	1,88	0,68
<b>250</b>	<b>60</b>	87,10	24,40	70,58	5,02	47,77	7,14	0,73	39,19	1,78	0,62
<b>275</b>	<b>60</b>	75,27	31,10	63,29	5,61	49,41	6,87	0,85	36,91	1,66	0,56
<b>275</b>	<b>20</b>	87,29	24,29	70,70	5,01	47,59	7,14	0,73	39,39	1,79	0,62
<b>225</b>	<b>60</b>	94,21	20,37	74,97	4,66	46,42	7,23	0,68	40,90	1,86	0,66

R1:  $Y_{ST}$ ; R2: CF – Biochar; R3: MV – Biochar; R4: Cz – Biochar; R5: C – Biochar; R6: H – Biochar; R7: N – Biochar; R8: O – Biochar; R9: H/C – Biochar; e R10: O/C – Biochar. X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 2 - ANOVA, R<sup>2</sup> e R<sup>2</sup> ajustado para modelo quadrático das respostas R1 – R4.

	<b>R1: Y<sub>ST</sub></b>							<b>R2: CF – Biochar</b>						
	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>
<b>Modelo</b>	436,66	5	8733	917,04	< 0,0001	0,9985	0,9974	140,05	5	28,01	917,04	< 0,0001	0,9985	0,9974
<b>X</b>	330,70	1	330,70	3472,56	< 0,0001			106,07	1	106,07	3472,56	< 0,0001		
<b>Y</b>	80,47	1	80,47	844,99	< 0,0001			25,81	1	25,81	844,99	< 0,0001		
<b>XY</b>	18,04	1	18,04	189,45	< 0,0001			5,79	1	5,79	189,45	< 0,0001		
<b>X<sup>2</sup></b>	7,33	1	7,33	77,00	< 0,0001			2,35	1	2,35	77,00	< 0,0001		
<b>Y<sup>2</sup></b>	0,5224	1	0,5224	5,49	0,0517			0,1676	1	0,1676	5,49	0,0517		
	<b>R3: MV – Biochar</b>							<b>R4: Cz – Biochar</b>						
	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>
<b>Modelo</b>	165,85	5	33,17	917,04	< 0,0001	0,9985	0,9974	1,09	5	0,2180	917,04	< 0,0001	0,9985	0,9974
<b>X</b>	125,60	1	125,60	3472,56	< 0,0001			0,8254	1	0,8254	3472,56	< 0,0001		
<b>Y</b>	30,56	1	30,56	844,99	< 0,0001			0,2009	1	0,2009	844,99	< 0,0001		
<b>XY</b>	6,85	1	6,85	189,45	< 0,0001			0,0450	1	0,0450	189,45	< 0,0001		
<b>X<sup>2</sup></b>	2,79	1	2,79	77,00	< 0,0001			0,0183	1	0,0183	77,00	< 0,0001		
<b>Y<sup>2</sup></b>	0,1984	1	0,1984	5,49	0,0517			0,0013	1	0,0013	5,49	0,0517		

X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 3 - ANOVA, R<sup>2</sup> e R<sup>2</sup> ajustado para modelo quadrático das respostas R5 – R8

	<b>R5: C – Biochar</b>							<b>R6: H – Biochar</b>						
	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>
<b>Modelo</b>	12,38	5	2,48	1005,96	< 0,0001	0,9986	0,9976	0,1395	5	0,0279	165,15	< 0,0001	0,9916	0,9856
<b>X</b>	9,57	1	9,57	3887,96	< 0,0001			0,0864	1	0,0864	511,25	< 0,0001		
<b>Y</b>	2,57	1	2,57	1045,21	< 0,0001			0,0222	1	0,0222	131,62	< 0,0001		
<b>XY</b>	0,2085	1	0,2085	84,72	< 0,0001			0,0164	1	0,0164	96,95	< 0,0001		
<b>X<sup>2</sup></b>	0,0003	1	0,0003	0,1179	0,7414			0,0123	1	0,0123	72,99	< 0,0001		
<b>Y<sup>2</sup></b>	0,0269	1	0,0269	10,94	0,0130			7,80E-04	1	7,80E-04	0,0046	0,9477		
	<b>R7: N – Biochar</b>							<b>R8: O – Biochar</b>						
	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>
<b>Modelo</b>	0,0328	5	0,0066	333,14	< 0,0001	0,9958	0,9928	21,08	5	4,22	862,37	< 0,0001	0,9984	0,9972
<b>X</b>	0,0234	1	0,0234	1189,65	< 0,0001			16,21	1	16,21	3314,73	< 0,0001		
<b>Y</b>	0,0061	1	0,0061	312,48	< 0,0001			4,34	1	4,34	887,64	< 0,0001		
<b>XY</b>	0,0021	1	0,0021	108,86	< 0,0001			0,4894	1	0,4894	100,11	< 0,0001		
<b>X<sup>2</sup></b>	0,0010	1	0,0010	50,42	0,0002			0,0251	1	0,0251	5,14	0,0578		
<b>Y<sup>2</sup></b>	0,0000	1	0,0000	0,6234	0,4557			0,0373	1	0,0373	7,62	0,0280		

X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 4 - ANOVA, R<sup>2</sup> e R<sup>2</sup> ajustado para modelo quadrático das respostas R9 e R10

Modelo	R9: H/C – Biochar							R10: O/C – Biochar						
	SQ	gl	QM	Fcalc	p-valor	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> ajustado	SQ	gl	QM	Fcalc	p-valor	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> ajustado
<b>X</b>	0,0486	5	0,0097	562,41	< 0,0001	0,9975	0,9957	0,0142	5	0,0028	1117,23	< 0,0001	0,9987	0,9979
<b>Y</b>	0,0365	1	0,0365	2109,82	< 0,0001			0,0110	1	0,0110	4339,21	< 0,0001		
<b>XY</b>	0,0095	1	0,0095	547,85	< 0,0001			0,0029	1	0,0029	1146,90	< 0,0001		
<b>X<sup>2</sup></b>	0,0020	1	0,0020	117,90	< 0,0001			0,0002	1	0,0002	85,89	< 0,0001		
<b>Y<sup>2</sup></b>	0,0006	1	0,0006	36,05	0,0005			5,83E-04	1	5,83E-04	0,2290	0,6468		
	0,0000	1	0,0000	2,84	0,1357			0,0000	1	0,0000	13,18	0,0084		

X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 13 - Coeficientes de regressão em termos de fatores codificados para a equação de predição das respostas R1 – R10 do modelo em termos das variáveis de entrada.

$\varphi$	Variáveis independentes	Modelo Quadrático									
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
$\varphi_0$		89,84	22,84	72,27	4,88	47,31	7,19	0,7122	39,80	1,81	0,6316
$\varphi_1$	.X	-7,42	4,20	-4,58	0,3709	1,26	-0,1200	0,0625	-1,64	-0,0780	-0,0429
$\varphi_2$	.Y	-3,66	2,07	-2,26	0,1830	0,6547	-0,0609	0,0320	-0,8505	-0,0397	-0,0221
$\varphi_{12}$	.XY	-2,12	1,20	-1,31	0,1061	0,2283	-0,0640	0,0231	-0,3498	-0,0226	-0,0074
$\varphi_{11}$	.X <sup>2</sup>	-1,63	0,9228	-1,00	0,0814	*	-0,0668	0,0190	*	-0,0150	*
$\varphi_{22}$	.Y <sup>2</sup>	*	*	*	*	-0,0987	*	*	0,1162	*	0,0035

\*coeficientes de regressão estatisticamente não significativos (p-valor > 0,05);

X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

O modelo proposto demonstra boa concordância com os resultados experimentais, conforme evidenciado durante a validação. Todas as respostas são afetadas pelas variáveis independentes X e Y, demonstrado pela significância apresentada pelos seus respectivos termos lineares. Ao analisar os Quadros 2 – 4 para as respostas R1 a R10, nota-se que as regressões dos modelos foram altamente significativas ( $p$ -valor  $< 0,05$ ). Os valores de  $R^2$  e  $R^2$  ajustado foram próximos ou superiores a 0,99 para todas as respostas, sugerindo que esses modelos são adequados para avaliar o comportamento dessas respostas.

### 5.2.1.1 Rendimento sólido

Na Figura 12 é apresentados o gráfico tridimensional (3D) e de contorno do modelo da resposta R1 em função das variáveis de entrada X e Y.

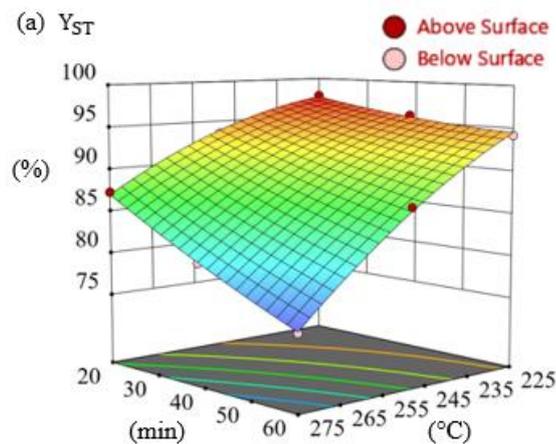


Figura 12 - Superfície de resposta para  $Y_{ST}$ . Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.  
Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 13, observamos que os valores de  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  têm um efeito negativo nas respostas  $Y_{ST}$  (-7,42 e -3,66). Esse comportamento indica que conforme avança a severidade da torrefação os valores do rendimento sólido vão diminuindo, com uma maior influência da temperatura em comparação com o tempo de residência (HELWANI et al., 2020; SILVEIRA et al., 2019, 2021a, 2023a; SINGH; SARKAR; CHAKRABORTY, 2020).

Na torrefação suave, há liberação de umidade e voláteis de baixo peso molecular. A hemicelulose é a parte mais ativa e é degradada termicamente, enquanto a celulose e a lignina

são afetadas minimamente. Isso resulta em uma pequena perda de peso da biomassa e um aumento leve na densidade de energia. Durante a torrefação moderada, a decomposição da hemicelulose e a liberação de voláteis são intensificadas. A hemicelulose é bastante reduzida, e a celulose também é afetada em certa medida. Já na torrefação severa, a hemicelulose é quase completamente esgotada e a celulose é consideravelmente degradada. A lignina é pouco afetada termicamente. Isso resulta em uma considerável redução no rendimento de energia e peso da biomassa, atrelado ao aumento na densidade de energia do combustível (BASU, 2018; CHEN; PENG; BI, 2015; SILVEIRA et al., 2019).

### 5.2.1.2 Composição Imediata

Na Figura 13, são apresentados os gráficos 3D e de contorno de cada modelo das respostas R2 – R4 em função das variáveis de entrada X e Y. Os valores de  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  (Tabela 13) para os Materiais voláteis (-4,58 e -2,26) apresentam um impacto negativos, assim como para a respostas  $Y_{ST}$ , enquanto exercem um impacto positivo sobre o Carbono Fixo (4,20 e 2,07) e Cinzas (0,3709 e 0,1830).

Os resultados revelam que a temperatura de torrefação exerce uma influência mais significativa do que o tempo de residência, como evidenciado na Tabela 13. Especificamente, a temperatura afeta consideravelmente a análise imediata da biomassa, especialmente os teores de material volátil e carbono fixo, ao passo que o tempo de torrefação tem um impacto menor nessas composições (CHEN et al., 2015). Notavelmente, as quatro propriedades exibem um comportamento esperado, com  $Y_{ST}$  e MV diminuindo proporcionalmente à medida que a severidade da biomassa aumenta e a densidade de carbono aumentando à medida que a porcentagem de CF se eleva. Além disso, a ausência de eliminação de Cinzas nos compostos voláteis liberados resulta em um consequente aumento na concentração do teor de cinzas (ARTEAGA-PÉREZ et al., 2015; BASU, 2018; SILVEIRA et al., 2023a; VASHISHTHA; PATIDAR, 2021).

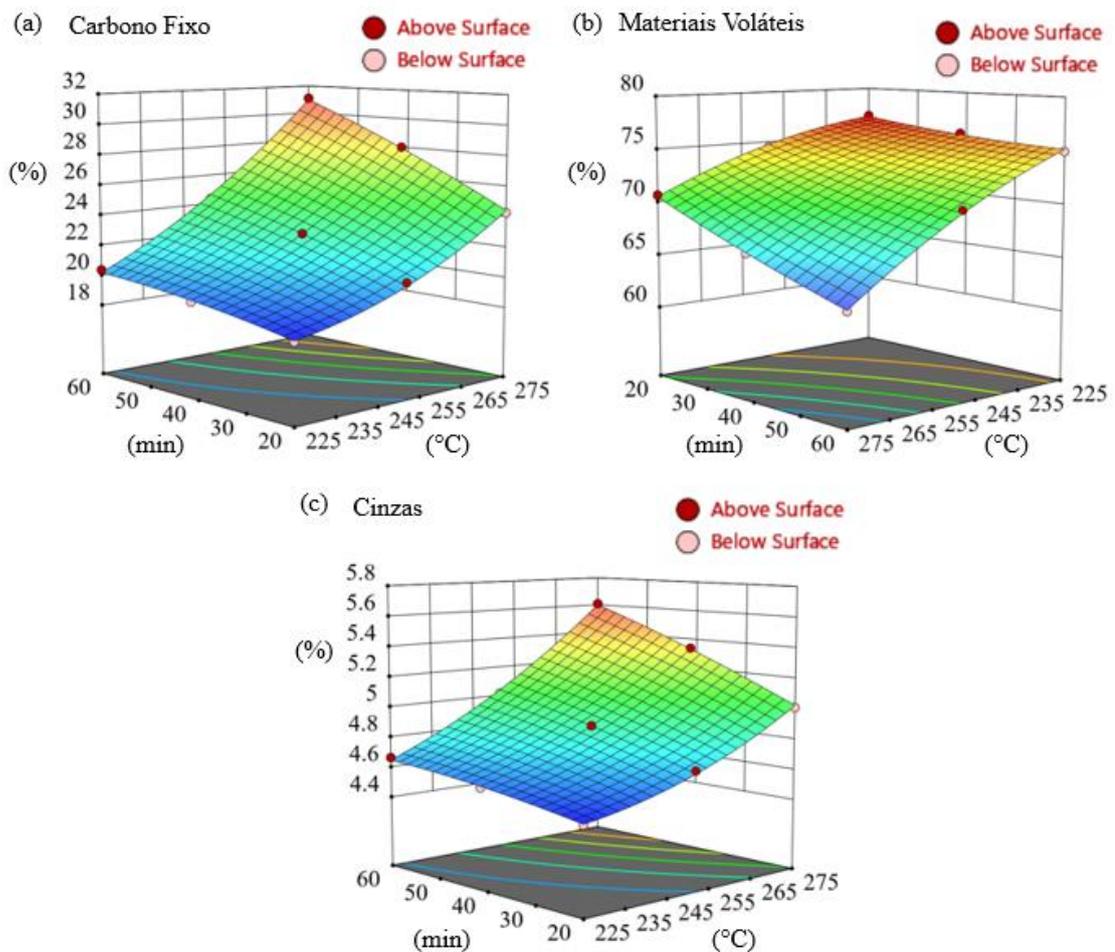


Figura 13 - Superfície de resposta para (a) Carbono Fixo; (b) Materiais voláteis e (c) Cinzas. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

### 5.2.1.3 Composição Elementar

Nas Figura 14 e 15, são exibidos os gráficos 3D e de contorno de cada modelo para as respostas R5 – R10 em relação às variáveis X e Y. Os valores de  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$ , conforme apresentados na Tabela 13, demonstram impactos negativo nas respostas relacionadas à composição elementar da biomassa, especificamente H – Biochar (-0,1200 e -0,0609), O – Biochar (-1,64 e -0,8505), H/C – Biochar (-0,0780 e -0,0397), e O/C – Biochar (-0,0429 e -0,0221). No entanto, esses mesmos parâmetros exercem efeitos positivos sobre as respostas C – Biochar (1,26 e 0,6547) e N – Biochar (0,0625 e 0,0320). Esses resultados sugerem, igualmente, uma maior influência da temperatura em comparação com o tempo de residência, conforme evidenciado nas Figuras 14 e 15.

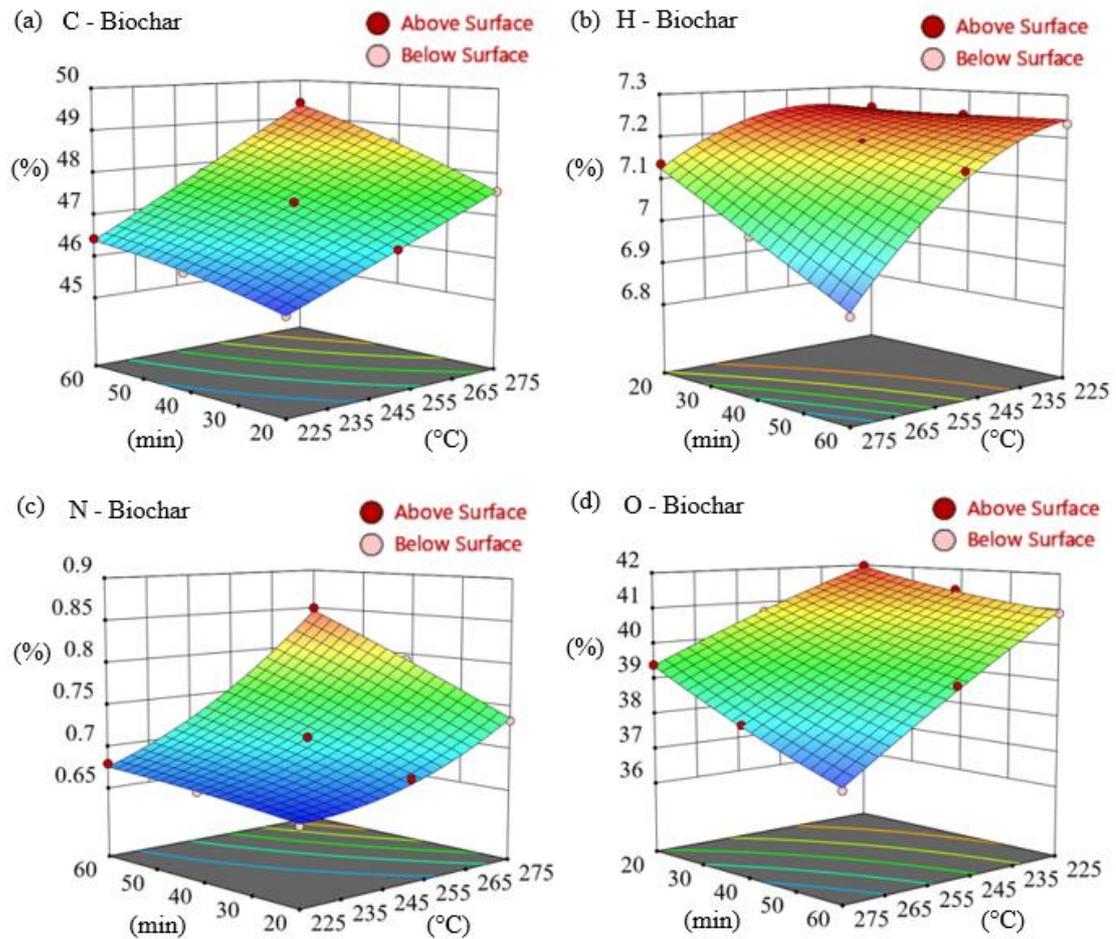


Figura 14 - Superfície de resposta para (a) C – Biomassa; (b) H – Biomassa; (c) N – Biomassa; (d) O – Biomassa. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

As propriedades elementares da biomassa seguem uma tendência, à medida que observamos um aumento nas proporções em massa de Carbono acompanhado de uma diminuição nas proporções de Oxigênio e Hidrogênio conforme aumenta a intensidade da torrefação (ARTEAGA-PÉREZ et al., 2015; BASU, 2018; CHEN; PENG; BI, 2015; LI et al., 2015; SILVEIRA et al., 2021a, 2023a). Esse comportamento está alinhado com o objetivo da etapa de torrefação.

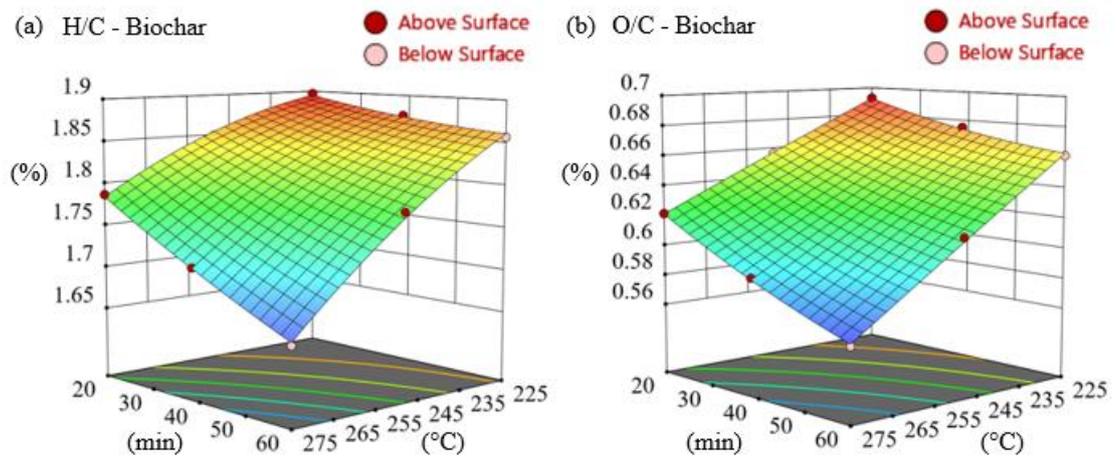


Figura 15 - Superfície de resposta para (a) H/C – Biomassa; (b) O/C – Biomassa. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

Vale destacar a Figuras 15, que justamente ilustra o comportamento das razões atômicas H/C e O/C na biomassa, elas apresentam uma tendência decrescente com o aumento da severidade da torrefação (HO et al., 2018; LI et al., 2015; SILVEIRA et al., 2023a), abrindo caminho para futuras investigações com o propósito de otimizar o processo de torrefação da biomassa. Na biomassa bruta, as proporções atômicas de O/C e H/C geralmente variam entre 0,4 – 0,8 e 1,2 – 2,0, respectivamente.

Após a torrefação, ocorre a remoção de umidade e voláteis leves, ricos em hidrogênio e oxigênio, enquanto mais carbono é preservado no material sólido. Isso resulta em uma leve ou moderada carbonização da biomassa, reduzindo as proporções de O/C para 0,1 a 0,7 e H/C para 0,7 a 1,6, respectivamente (CHEN; PENG; BI, 2015).

No modelo proposto para a razão atômica O/C, os resultados encontram-se dentro do intervalo geralmente esperado. No entanto, para a razão H/C, observou-se estar um pouco acima do geralmente esperado. Esta discrepância pode ser atribuída à proporção de voláteis utilizados. Como discutido na etapa de validação, essa diferença está intimamente relacionada à propagação das discrepâncias nas respostas de C, H, O e N. Isso reforça a necessidade de uma investigação mais aprofundada na composição dos voláteis para obter uma precisão ainda maior.

Reduzir as relações H/C e O/C torna a biomassa torrefada mais quebradiça, tornando-a um combustível mais adequado para pulverização em sistemas de combustão e reduzindo a

energia necessária para a moagem, em comparação com a biomassa não processada (CHEN; PENG; BI, 2015; LAU et al., 2018; OHLIGER; FÖRSTER; KNEER, 2013).

### 5.2.2 Avaliação das variáveis respostas R11 – R19

A Tabela 14 apresenta os resultados dos parâmetros de qualificação do material torrefado (R11 a R17) e a Tabela 15 os resultados das respostas QTORR e Irreversibilidade do processo (R18 a R19) para cada condição analisada. Os Quadros 5 a 8 detalham as análises de variância (ANOVA) para as respostas listadas nas Tabela 14 e 15. Já a Tabela 16 exibe  $\varphi$ , considerando a significância estatística avaliada pelo p-valor, para a predição das respostas R11 a R19.

A resposta R11 – PCS da biomassa foi calculada de acordo com a Equação 25, levando em consideração as propriedades elementares da biomassa torrefada. As respostas R12 e R13 (PCS do bio-óleo e do torrgás, respectivamente) foram calculadas utilizando as informações da Tabela 9. Diferentemente do cálculo PCS dos voláteis apresentado na etapa de validação, elas foram calculadas descontando a participação da fração de água, ou seja, considerando-as como secas. O intuito é avaliar a potencialidade desses materiais após a separação dos condensáveis e não condensáveis, e a eliminação da água, para futuras utilizações.

Tabela 14 - Respostas para as propriedades de desempenho energético do produto torrefado e seus subprodutos.

<b>X</b> (°C)	<b>Y</b> (min)	<b>R11</b> -----	<b>R12</b> (MJ.kg <sup>-1</sup> )	<b>R13</b> -----	<b>R14</b> -	<b>R15</b> (%)	<b>R16</b> -	<b>R17</b> (%)
<b>225</b>	<b>20</b>	20,08	14,91	1,74	99,13	1,01	1,40	1,36
<b>250</b>	<b>40</b>	20,87	16,23	1,75	94,68	1,05	4,86	5,37
<b>275</b>	<b>40</b>	21,24	16,95	1,80	86,55	1,07	5,88	8,07
<b>250</b>	<b>20</b>	20,55	15,68	1,75	97,11	1,04	3,57	3,68
<b>225</b>	<b>40</b>	20,31	15,23	1,74	98,31	1,03	2,48	2,47
<b>250</b>	<b>60</b>	21,03	16,52	1,76	92,54	1,06	5,44	6,37
<b>275</b>	<b>60</b>	21,51	17,05	1,83	81,80	1,09	6,53	10,02
<b>275</b>	<b>20</b>	20,94	16,63	1,77	92,33	1,06	5,04	5,97
<b>225</b>	<b>60</b>	20,49	15,48	1,74	97,53	1,04	3,31	3,37

R11: PCS do Biochar seco; R12: PCS do Bio-óleo seco; R13: PCS do Gás de torrefação seco; R14: EF do Biochar; R15: EY do Biochar; R16: EMCI do Biochar; e R17: EC do Biochar. X – Temperatura em °C; Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15 - Respostas para as propriedades energéticas e exergetica do processo.

<b>X</b> (°C)	<b>Y</b> (min)	<b>Z</b> (%)	<b>R18</b> ----- (kJ.h <sup>-1</sup> ) -----	<b>R19</b>
<b>275</b>	<b>20</b>	<b>30,0</b>	1795	1922
<b>225</b>	<b>40</b>	<b>17,5</b>	989	525
<b>250</b>	<b>40</b>	<b>17,5</b>	1060	1305
<b>250</b>	<b>40</b>	<b>5,0</b>	587	1238
<b>225</b>	<b>20</b>	<b>30,0</b>	1624	402
<b>275</b>	<b>60</b>	<b>5,0</b>	719	3626
<b>225</b>	<b>60</b>	<b>30,0</b>	1618	723
<b>275</b>	<b>20</b>	<b>5,0</b>	661	1728
<b>275</b>	<b>60</b>	<b>30,0</b>	1853	4025
<b>250</b>	<b>60</b>	<b>17,5</b>	1070	1735
<b>225</b>	<b>20</b>	<b>5,0</b>	527	331
<b>225</b>	<b>60</b>	<b>5,0</b>	522	645
<b>275</b>	<b>40</b>	<b>17,5</b>	1175	2963
<b>250</b>	<b>20</b>	<b>17,5</b>	1054	817
<b>250</b>	<b>40</b>	<b>30,0</b>	1702	1371

R18: QTORR; e R19: Irreversibilidade do processo. X – Temperatura em °C; Y – Tempo em minutos; e Z – Umidade em %.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 5 - ANOVA, R<sup>2</sup> e R<sup>2</sup> ajustado para modelo quadrático das respostas R11 – R13

	<b>R11: PCS do Biochar seco</b>							<b>R12: PCS do Bio-óleo seco</b>						
	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>
<b>Modelo</b>	1,71	5	0,3419	1019,54	< 0,0001	0,9986	0,9976	4,87	5	0,9738	153,99	< 0,0001	0,9910	0,9846
<b>X</b>	1,32	1	1,32	3925,49	< 0,0001			4,19	1	4,19	663,23	< 0,0001		
<b>Y</b>	0,3580	1	0,3580	1067,55	< 0,0001			0,5639	1	0,5639	89,17	< 0,0001		
<b>XY</b>	0,0064	1	0,0064	19,19	0,0032			0,0058	1	0,0058	0,9200	0,3694		
<b>X<sup>2</sup></b>	0,0119	1	0,0119	35,43	0,0006			0,0374	1	0,0374	5,91	0,0453		
<b>Y<sup>2</sup></b>	0,0061	1	0,0061	18,25	0,0037			0,0279	1	0,0279	4,41	0,0739		
	<b>R13: PCS do Gás de torrefação seco</b>													
	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>							
<b>Modelo</b>	0,0076	5	0,0015	165,80	< 0,0001	0,9916	0,9856							
<b>X</b>	0,0049	1	0,0049	535,91	< 0,0001									
<b>Y</b>	0,0011	1	0,0011	117,49	< 0,0001									
<b>XY</b>	0,0008	1	0,0008	83,12	< 0,0001									
<b>X<sup>2</sup></b>	0,0007	1	0,0007	80,84	< 0,0001									
<b>Y<sup>2</sup></b>	6,75E-04	1	6,75E-04	0,0737	0,7938									

X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 6 - ANOVA, R<sup>2</sup> e R<sup>2</sup> ajustado para modelo quadrático das respostas R14 – R17

	<b>R14: EF do Biochar</b>							<b>R15: EY do Biochar</b>						
	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>
<b>Modelo</b>	0,0044	5	0,0009	1019,54	< 0,0001	0,9986	0,9976	276,93	5	55,39	459,13	< 0,0001	0,9970	0,9948
<b>X</b>	0,0034	1	0,0034	3925,49	< 0,0001			195,95	1	195,95	1624,35	< 0,0001		
<b>Y</b>	0,0009	1	0,0009	1067,55	< 0,0001			46,53	1	46,53	385,70	< 0,0001		
<b>XY</b>	0,0000	1	0,0000	19,19	0,0032			19,90	1	19,90	165,00	< 0,0001		
<b>X<sup>2</sup></b>	0,0000	1	0,0000	35,43	0,0006			13,25	1	13,25	109,81	< 0,0001		
<b>Y<sup>2</sup></b>	0,0000	1	0,0000	18,25	0,0037			0,1100	1	0,1100	0,9121	0,3714		
	<b>R16: EMCI do Biochar</b>							<b>R17: EC do Biochar</b>						
	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>
<b>Modelo</b>	23,71	5	4,74	632,66	< 0,0001	0,9978	0,9962	61,37	5	12,27	1005,96	< 0,0001	0,9986	0,9976
<b>X</b>	17,53	1	17,53	2338,33	< 0,0001			47,44	1	47,44	3887,96	< 0,0001		
<b>Y</b>	4,62	1	4,62	616,25	< 0,0001			12,75	1	12,75	1045,21	< 0,0001		
<b>XY</b>	0,0457	1	0,0457	6,10	0,0428			1,03	1	1,03	84,72	< 0,0001		
<b>X<sup>2</sup></b>	0,8680	1	0,8680	115,78	< 0,0001			0,0014	1	0,0014	0,1179	0,7414		
<b>Y<sup>2</sup></b>	0,1529	1	0,1529	20,40	0,0027			0,1335	1	0,1335	10,94	0,0130		

X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 7 - ANOVA, R<sup>2</sup> e R<sup>2</sup> ajustado para modelo quadrático da resposta R18

<b>R18: QTORR</b>							
<b>Modelo</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>
<b>Modelo</b>	3,25E+09	9	3,61E+08	77909,07	< 0,0001	1,0000	1,0000
<b>X</b>	85446,78	1	85446,78	18452,14	< 0,0001		
<b>Y</b>	1517,83	1	1517,83	327,77	< 0,0001		
<b>Z</b>	3,11E+09	1	3,11E+09	6,72E+08	< 0,0001		
<b>XY</b>	2004,48	1	2004,48	432,87	< 0,0001		
<b>XZ</b>	690,36	1	690,36	149,08	< 0,0001		
<b>YZ</b>	7,97E-03	1	7,97E-03	1,72E-03	0,9990		
<b>X<sup>2</sup></b>	1180,38	1	1180,38	254,90	< 0,0001		
<b>Y<sup>2</sup></b>	2,59	1	2,59	0,5589	0,4719		
<b>Z<sup>2</sup></b>	18992,70	1	18992,70	4101,45	< 0,0001		

X – Temperatura em °C; Y – Tempo em minutos; e Z – Umidade em %.

Fonte: Próprio autor.

Quadro 8 - ANOVA, R<sup>2</sup> e R<sup>2</sup> ajustado para modelo quadrático da resposta R19.

<b>R19: Irreversibilidade do processo</b>							
<b>Modelo</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>Fcalc</b>	<b>p-valor</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>
<b>Modelo</b>	1,89E+10	9	2,10E+09	560,54	< 0,0001	0,9980	0,9962
<b>X</b>	1,36E+10	1	1,36E+10	3611,54	< 0,0001		
<b>Y</b>	3,09E+09	1	3,09E+09	822,51	< 0,0001		
<b>Z</b>	76444,31	1	76444,31	20,38	0,0011		
<b>XY</b>	1,42E+09	1	1,42E+09	377,59	< 0,0001		
<b>XZ</b>	24560,75	1	24560,75	6,55	0,0284		
<b>YZ</b>	5565,95	1	5565,95	1,48	0,2511		
<b>X<sup>2</sup></b>	4,96E+08	1	4,96E+08	132,17	< 0,0001		
<b>Y<sup>2</sup></b>	5071,05	1	5071,05	1,35	0,2719		
<b>Z<sup>2</sup></b>	606,72	1	606,72	0,1618	0,6960		

X – Temperatura em °C; Y – Tempo em minutos; e Z – Umidade em %.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 16 - Coeficientes de regressão em termos de fatores codificados para a equação de predição das respostas R11 – R19 do modelo em termos das variáveis de entrada.

$\varphi$	Variáveis independentes	Modelo Quadrático								
		R11	R12	R13	R14	R15	R16	R17	R18	R19
$\varphi_0$		20,86	16,22	1,75	1,05	94,67	4,82	5,33	1060,30	1310,69
$\varphi_1$	.X	0,4684	0,8361	0,0286	0,0237	-5,71	1,71	2,81	92,44	1163,84
$\varphi_2$	.Y	0,2443	0,3066	0,0134	0,0123	-2,78	0,8775	1,46	12,32	555,42
$\varphi_3$	.Z	-	-	-	-	-	-	-	557,65	87,43
$\varphi_{12}$	.XY	0,0401	*	0,0138	0,0020	-2,23	-0,1069	0,5083	15,83	420,74
$\varphi_{13}$	.XZ	-	-	-	-	-	-	-	9,29	55,41
$\varphi_{23}$	.YZ	-	-	-	-	-	-	-	*	*
$\varphi_{11}$	.X <sup>2</sup>	-0,0656	-0,1164	0,0164	-0,0033	-2,19	-0,5606	*	20,72	424,57
$\varphi_{22}$	.Y <sup>2</sup>	-0,0471	*	*	-0,0024	*	-0,2353	-0,2199	*	*
$\varphi_{33}$	.Z <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-	-	83,10	*

\*coeficientes de regressão estatisticamente não significativos (p-valor > 0,05);

X – Temperatura em °C; Y – Tempo em minutos; e Z – Umidade em %.

Fonte: Próprio autor.

As respostas de R11 a R17 são influenciadas pelas variáveis independentes X e Y, conforme demonstrado pela significância apresentada por seus respectivos termos lineares. As respostas R18 e R19, por estarem mais relacionadas ao processo, além de sofrerem influência das variáveis X e Y, elas também sofrem a influência do teor de umidade inicial da biomassa, o que pode ser observado pela significância apresentada pelo termo linear Z (Quadros 7 e 8).

Ao analisar os Quadros 5 a 8 para as respostas R11 a R19, observamos que as regressões dos modelos foram altamente significativas ( $p$ -valor  $< 0,05$ ). Os valores de  $R^2$  e  $R^2$  ajustado foram consistentemente próximos ou superiores a 0,99 para todas as respostas, indicando a adequação desses modelos para avaliar o comportamento das variáveis.

#### *5.2.2.1 Propriedades energéticas e parâmetros para qualificação do biochar*

Nas Figuras 16 e 17 estão apresentados os gráficos 3D e de contorno para cada um dos modelos das respostas R11 a R17 obtidos com a correlação alcançada na Tabela 16. A Figura 16 representam o gráfico de superfície de resposta R11 – R13 e a Figura 17 representam o gráfico de superfície de resposta R14 – R17, ambas em função das variáveis de entrada X e Y.

Os valores de  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$ , conforme apresentados na Tabela 16, demonstram impactos positivo nas respostas relacionadas a alguns dos parâmetros para qualificação do material torrefado, especificamente PCS do Biochar seco (0,4684 e 0,2443), PCS do Bio-óleo seco (0,8361 e 0,3066), PCS do Gás de torrefação seco (0,0286 e 0,0134), EF do Biochar (0,0237 e 0,0123), EMCI do Biochar (1,71 e 0,8775) e EC do Biochar (2,81 e 1,46). No entanto, esses mesmos parâmetros exercem efeitos negativo sobre a resposta EY do Biochar (-5,71 e -2,78).

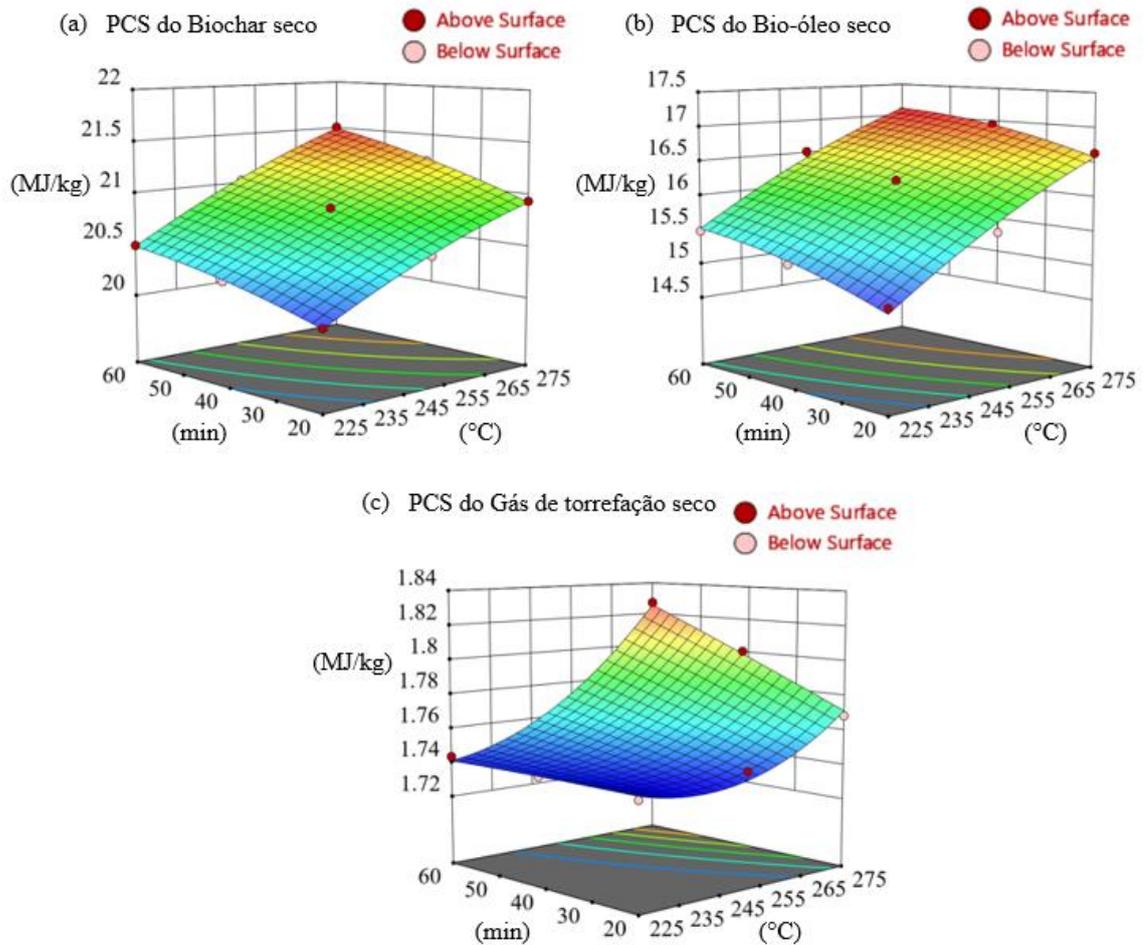


Figura 16 - Superfície de resposta para (a) PCS do Biochar seco; (b) PCS do Bio-óleo seco; (c) PCS do Gás de torrefação seco. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

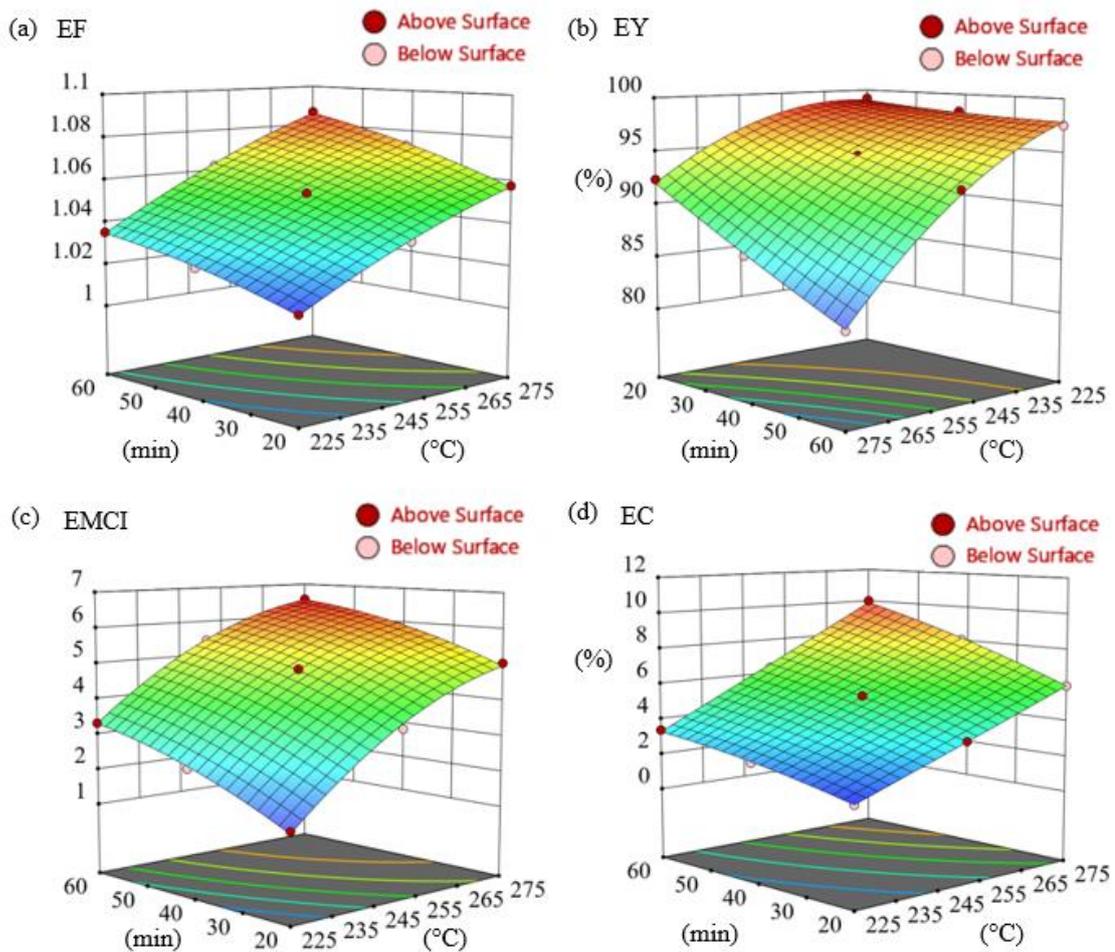


Figura 17 - Superfície de resposta para (a) EF do Biochar; (b) EY do Biochar; (c) EMCI do Biochar; (d) EC do Biochar. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C e Y – Tempo em minutos.

Fonte: Próprio autor.

O PCS da biomassa aumenta à medida que avança a severidade do tratamento (SILVEIRA et al., 2021a; SINGH; CHAKRABORTY; SARKAR, 2020; SINGH; SARKAR; CHAKRABORTY, 2020; VASHISHTHA; PATIDAR, 2021), assim como o Teor de Carbono Fixo, o Índice de Enriquecimento de Carbono (EC) e o Fator de Aprimoramento (EF). Esse aumento segue um processo esperado de densificação energética. Paralelamente, o tempo de residência teve um efeito ligeiramente positivo nessas propriedades. O EF é um índice de melhora relacionado ao valor do PCS da biomassa bruta e torrefada e o CE da biomassa torrefada, assim como o PCS também utiliza os dados da análise elementar para as biomassas e sólidos torrados. Quando tanto o EF quanto o EC têm valores maiores que 1,00, isso indica uma densificação energética após a torrefação (DA SILVA et al., 2020; ZHANG et al., 2018).

O índice de coeficiente energia-massa (EMCI) representa a possibilidade de otimização do material e aumenta com o incremento da temperatura (SILVEIRA et al., 2023b), conforme pode ser verificado pelos valores positivos para  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  (Tabela 16).

O EY representa o quanto de conteúdo energético permanece no produto torrefado. Valores elevados de rendimento energético indicam baixas perdas de massa ou um alto valor do fator de aprimoramento. O rendimento energético é definido pela multiplicação do rendimento sólido e EF (CHEN; PENG; BI, 2015). O valor de EY diminui com o avanço da severidade de torrefação, conforme pode ser observado pelos valores negativos para  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  (Tabela 16), esse aumento da temperatura do processo promove uma liberação de voláteis devido a liberação de água e a decomposição dos compostos de baixo peso molecular, principalmente a hemicelulose, na biomassa, reduzindo assim o  $Y_{ST}$  e conseqüentemente o EY também diminui linearmente, embora o fator de aprimoramento aumente (CHEN; PENG; BI, 2015; HELWANI et al., 2020; SILVEIRA et al., 2023b; SINGH; CHAKRABORTY; SARKAR, 2020; VASHISHTHA; PATIDAR, 2021).

O PCS do Bio-óleo seco (14,90 – 17,05 MJ.kg<sup>-1</sup>) e do Gás de torrefação seco (1,74 – 1,83 MJ.kg<sup>-1</sup>), aumentam conforme há a elevação da severidade do tratamento de torrefação. Quantificar esses valores é muito interessante, pois é possível buscar aplicações mais nobres ou deixar seu processo mais eficiente. Um exemplo de possibilidade é utilizar os gases de torrefação para sustentar tanto a secagem quanto a torrefação, sendo necessário ficar atento ao teor de umidade inicial da biomassa, que impacta diretamente na temperatura adiabática de chama (BASU, 2018; SOKHANSANJ et al., 2015), diminuindo custos dos insumos, energia e na destruição de exergia.

Outro exemplo é durante o processo de torrefação, geralmente é realizado em uma atmosfera de nitrogênio. No entanto, alguns estudos têm explorado os efeitos de usar CO<sub>2</sub> e nitrogênio no processo de torrefação. Normalmente, é observado que o uso de CO<sub>2</sub> como meio de torrefação pode acelerar a degradação térmica da biomassa e a quebra dos compostos voláteis liberados durante a torrefação. Foi observado que a biomassa torrefada com CO<sub>2</sub> exibiu um aumento mais significativo na área superficial, o que sugere a formação de poros nas amostras, em comparação com a biomassa torrefada em atmosfera de nitrogênio (CHEN et al., 2013; THANAPAL et al., 2014). A presença desses poros pode ser atribuída a diversos fatores, incluindo a remoção de compostos voláteis e a interação específica entre a biomassa e o dióxido de carbono. A formação de poros é um fenômeno de grande relevância, pois pode impactar diretamente as propriedades físicas e químicas da biomassa torrefada. Porosidade

adicional pode facilitar a acessibilidade de reagentes a sítios ativos durante processos subsequentes, como a pirólise, a gaseificação ou a combustão. É crucial continuar investigando as características microestruturais da biomassa torrefada em diferentes atmosferas para aprofundar nossa compreensão dos mecanismos subjacentes e otimizar os processos de conversão.

Além de poder ser queimado junto com o torregás, o bio-óleo recuperado da torrefação tem outras diversas aplicações. O ácido acético, por exemplo, é utilizado na produção de acetatos orgânicos e inorgânicos, como o acetato de celulose, que é empregado na indústria têxtil para a fabricação de fibras, bem como na indústria automobilística e aeronáutica para o revestimento de peças, entre outras aplicações. O metanol, outro composto liberado durante a torrefação, é um biocombustível relevante e é utilizado na limpeza de componentes eletrônicos na indústria eletrônica, destacando-se por sua versatilidade. O ácido láctico, também liberado durante o processo, é amplamente utilizado na indústria de cosméticos e de alimentos.

#### 5.2.2.2 *Parâmetros termodinâmicos*

Nas Figuras 18 e 19 estão apresentados os gráficos 3D e de contorno para os modelos das respostas R18 e R19, respectivamente, obtidos com a correlação alcançada na Tabela 16. Os gráficos de superfícies estão em função das variáveis de entrada X, Y e Z, combinando em cada gráfico duas variáveis de cada vez, deixando a terceira fixadas no ponto central.

Na Tabela 16, os valores de  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  e  $\varphi_3$ , demonstram impactos positivo nas respostas relacionadas aos parâmetros termodinâmicos QTORR (99,44, 12,32 e 557,65) e Irreversibilidade (1163,84, 555,42 e 87,43), isso significa que os valores dessas respostas aumentam conforme aumentar o teor de umidade inicial da biomassa e conforme avança a severidade da torrefação. O QTORR e a irreversibilidade são os únicos fatores significativamente impactados pelo teor de umidade inicial da biomassa. A influência direta desse teor sobre a quantidade de calor necessária para a torrefação e na irreversibilidade do processo sublinha o papel crítico da umidade inicial na dinâmica e eficiência do processo de torrefação.

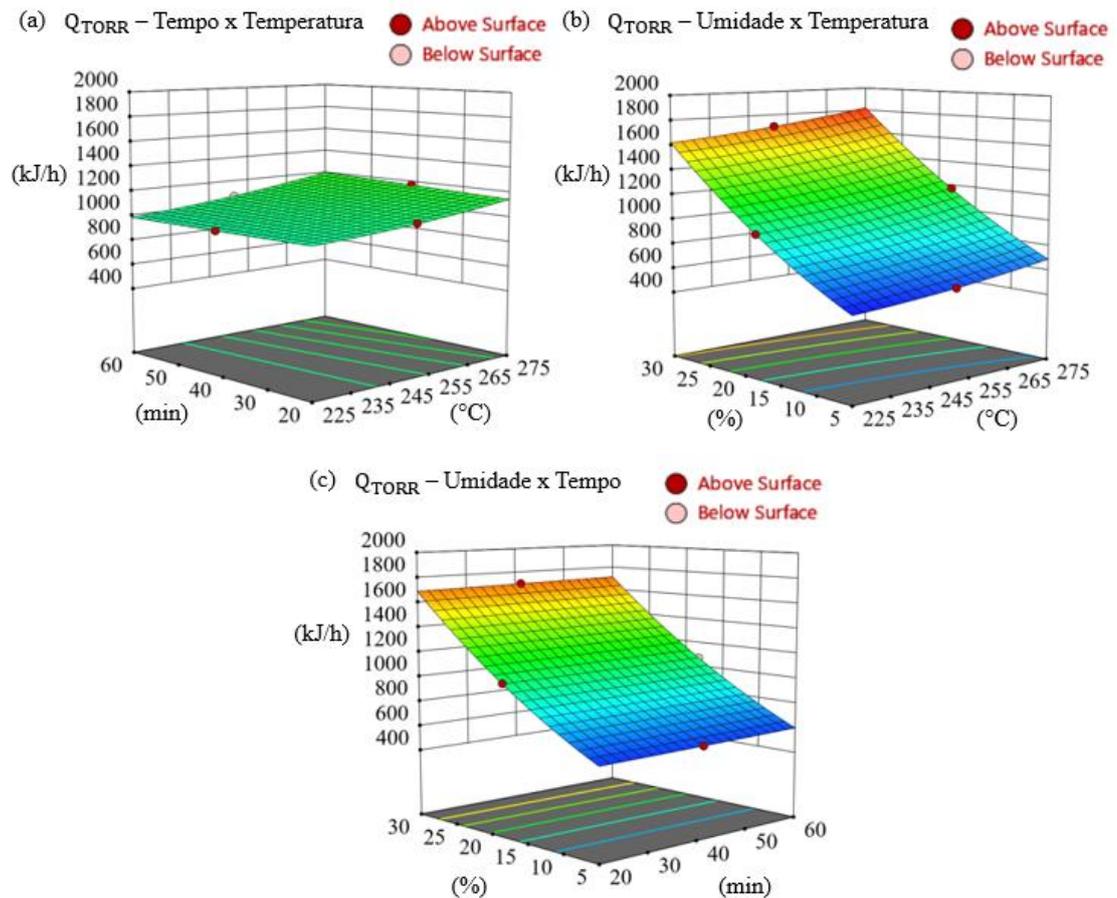


Figura 18 - Superfície de resposta para  $Q_{TORR}$  (a) em função de X e Y; (b) em função de X e Z; (c) em função de Y e Z. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C, Y – Tempo em minutos e Z – Umidade em %.

Fonte: Próprio autor.

Ao observar as Figuras 18 (b) e (c) e os dados da Tabela 16, fica evidente que para o  $Q_{TORR}$  o teor inicial de umidade da biomassa é o mais significativo. Isso é explicado pelo fato da necessidade da maior demanda de calor devido à necessidade de evaporar a água, elevando a temperatura, superar a resistência à vaporização e ao maior calor específico da água. Esses dados são pertinentes para avaliar a possibilidade de utilizar a biomassa úmida, pois conforme trabalhos anteriores destacaram, a etapa de secagem é a que mais consome energia, sendo responsável pelo consumo próximo de 76 – 81%, dependendo das condições iniciais da biomassa e das entradas do processo (BACH; SKREIBERG; LEE, 2017a, 2017b; BASU, 2018; GONZALES et al., 2023; MANOUCHEHRINEJAD; MANI, 2019).

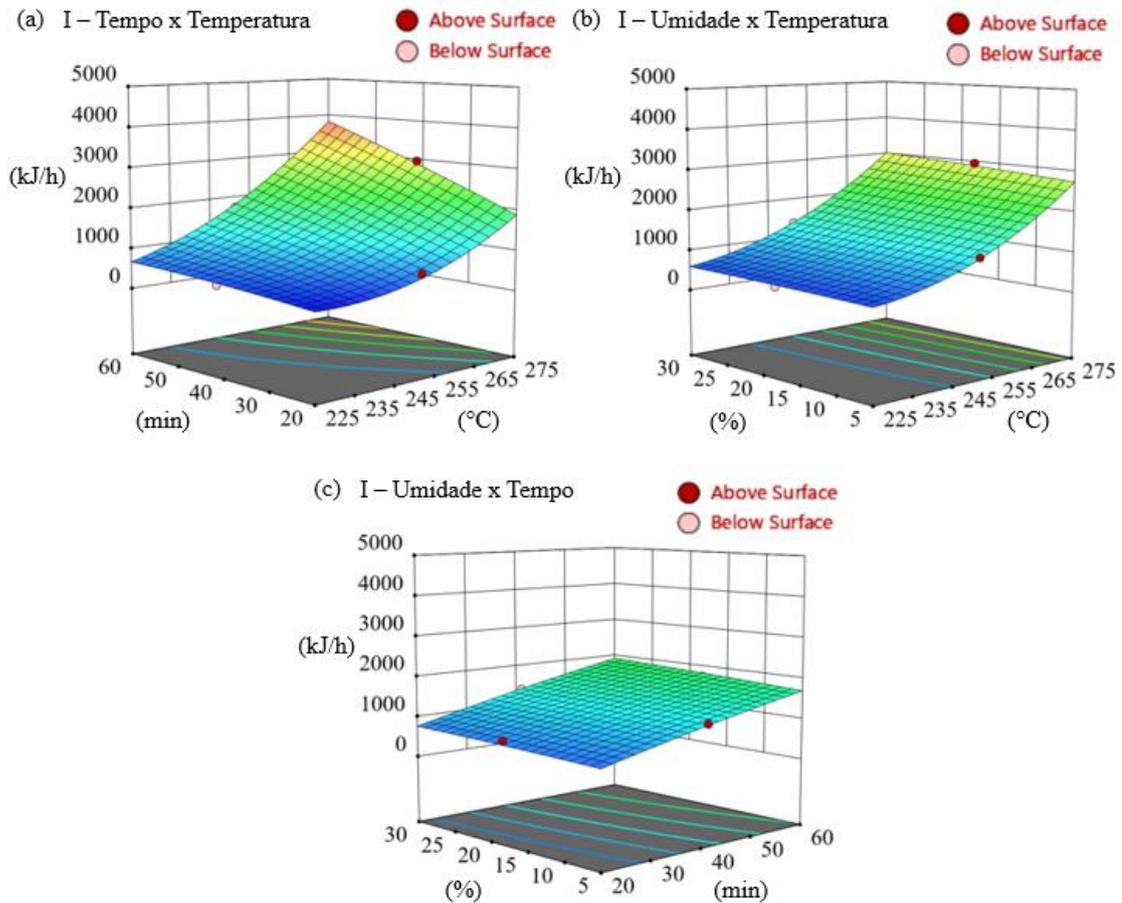


Figura 19 - Superfície de resposta para Irreversibilidade (a) em função de X e Y; (b) em função de X e Z; (c) em função de Y e Z. Parâmetros independentes do modelo: X – Temperatura em °C, Y – Tempo em minutos e Z – Umidade em %.

Fonte: Próprio autor.

Nas Figuras 19 (a) e (b), a temperatura de tratamento destaca-se como o fator mais significativo para a irreversibilidade, seguido pelo tempo de residência. Esse predomínio da temperatura e do tempo pode ser explicado pela maior contribuição da Irreversibilidade da reação de decomposição da biomassa. No entanto, a avaliação da irreversibilidade deve abranger todo o processo. O aumento da irreversibilidade relaciona-se também ao consumo de calor necessário para a torrefação, especialmente com o crescimento da demanda energética à medida que o teor de umidade inicial e a severidade do processo aumentam, como destacado nas Figuras 18 (b) e (c). A energia térmica, devido à Segunda Lei da Termodinâmica, é considerada de “baixa qualidade” pois não é capaz de ser completamente convertida em trabalho útil. Isso ocorre porque a entropia, ou desordem, de um sistema isolado aumenta com o tempo. Processos envolvendo transferência de energia térmica aumentam a entropia do sistema, tornando-os irreversíveis em escala macroscópica. Após a conversão da energia em

calor e sua dispersão, não é possível reunir esse calor e convertê-lo novamente em energia útil sem aumentar ainda mais a entropia do ambiente.

O estudo exergético adota a premissa de possibilitar uma avaliação mais aprofundada da eficiência em sistemas energéticos, indo além das análises convencionais baseadas em energia. Ao quantificar as irreversibilidades nos processos, aponta-se onde ocorrem perdas de exergia, proporcionando oportunidades para melhorias.

A umidade elevada na biomassa, como indicado na Figura 18, demanda energia extra para vaporização durante a torrefação. Isso afeta a eficiência energética do processo (SOKHANSANJ et al., 2015), resultando em aumento dos custos operacionais. Uma solução bastante utilizada é a etapa de secagem antes do processo de torrefação. Durante a etapa de secagem, a fonte de irreversibilidade está na transferência de calor necessária para evaporar a água da biomassa bruta. Isso resulta em uma destruição de exergia, que pode ser mais pronunciada, dependendo do teor de umidade inicial da biomassa.

Para evitar o desperdício desse potencial de exergia, que poderia ser convertido em trabalho útil, uma forma de reduzir essa irreversibilidade é considerar o uso de fontes externas de exergia, como a luz solar. A Terra é um sistema aberto que recebe um fluxo de exergia através da luz solar, mas grande parte dessa exergia é irradiada de volta para o universo. Reduzir a perda de exergia ao utilizar a luz solar na etapa de secagem pode ser uma alternativa para aprimorar o desempenho do sistema e minimizar a irreversibilidade associada a ele (AVELAR, 2013; ÇENGEL; BOLES, 2013).

### **5.2.3 Síntese dos resultados**

Por fim, as proporções e propriedades do sólido torrefado, bem como das espécies gasosas produzidas, dependem principalmente da temperatura e do tempo (LI et al., 2015; MARTÍNEZ et al., 2020b; NOCQUET et al., 2014; WANNAPEERA; FUNGTAMMASAN; WORASUWANNARAK, 2011). A temperatura de torrefação se revelou o fator mais significativo na influência sobre as propriedades da biomassa, bio-óleo e gás de torrefação. Enquanto isso, o tempo de residência demonstrou ser um parâmetro secundário nos processos de conversão, devido ao fato de que reações como descarboxilação e decarbonilação ocorrem de forma mais lenta em temperaturas mais baixas (DAI et al., 2019). Um ponto interessante a ser observado é que para todas as variáveis dependentes, o comportamento em relação ao tempo de residência e a temperatura de tratamento são semelhantes.

A temperatura de torrefação e o tempo de residência são dois fatores primordiais para o processo de torrefação, portanto a chave para otimizar o processo de torrefação reside na determinação da combinação ideal entre a temperatura de torrefação e o tempo de residência (DAI et al., 2019). A otimização do processo está diretamente vinculada à minimização da destruição de exergia, isso é particularmente relevante em sistemas termodinâmicos, no qual a gestão eficiente da exergia é crucial para otimizar o desempenho. Alguns cuidados e ações que podem contribuir para a redução da irreversibilidade do processo incluem:

- ajustar e controlar de forma adequada a temperatura de torrefação e tempo de residência para otimizar as reações químicas minimizando as perdas energéticas;
- implementar sistemas eficientes de geração e recuperação de calor, como por exemplo utilizar a energia solar ou recuperar o calor dos gases liberados para pré-aquecer a biomassa antes do processo;
- controlar o teor de umidade inicial da biomassa minimizando a quantidade de calor necessário para realizar o processo de torrefação;
- utilizar de forma eficiente os subprodutos (bio-óleo e gás de torrefação);
- investir em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias inovadoras e em sistemas de monitoramento e controle avançados que façam o acompanhamento em tempo real; e
- realizar uma análise exérgica detalhada.

## 6 CONCLUSÃO

Na presente dissertação um modelo de torrefação foi desenvolvido no software Aspen Plus® V12.1, permitindo simular a etapa desse pré-tratamento para diferentes condições. A simulação de processos envolvendo compostos não-convencionais, que não estão na base de dados padrão do software, é desafiadora.

Para o pré-tratamento de torrefação, empregou-se um reator RYield e validou-se os resultados da simulação comparando-os com dados da literatura, obtidos por meio de experimentos ou simulações similares.

Algumas conclusões importantes podem ser consideradas:

- A temperatura de tratamento mostrou-se mais influente que o tempo de residência para determinadas propriedades da biomassa e dos seus subprodutos, demonstrando que com o aumento da temperatura de torrefação há uma redução na massa e a um aumento no valor de PCS da biomassa tratada;
- Os resultados da simulação demonstram boa concordância com dados experimentais disponíveis na literatura, ou seja, modelo pode prever as distribuições da biomassa torrefada, do bio-óleo e do gás de torrefação;
- Os dados gerados são consistentes (desvio absoluto inferior a 9%) para o cálculo de diversos parâmetros que auxiliam na qualificação do material torrefado e todas as equações dos modelos matemáticos são estatisticamente significativas ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) apresentando um valor de  $R^2$  e  $R^2$  ajustado próximo ou superior a 0,99; no entanto, há espaço para melhorias na precisão das previsões; e
- Quantificou-se a quantidade calor necessário para o processo de torrefação e a Irreversibilidade do processo em diferentes condições de temperatura de tratamento, tempo de residência e teor de umidade inicial da biomassa bruta.

A análise exérgica apresentou-se como uma ferramenta útil de avaliação do sistema, quantificando o potencial para realizar trabalho (qualidade da energia), complementando a análise energética. A realização de uma análise exérgica detalhada pode identificar pontos específicos onde ocorrem perdas de exergia e orientar melhorias específicas no processo.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros:

- explorar a planta proposta para diferentes biomassas;
- explorar outras equações de estado para descrever o equilíbrio vapor-líquido;
- aprofundar a análise qualitativa e quantitativa da composição dos voláteis produzidos durante o processo de torrefação;
- aprofundar o estudo da recuperação do Bio-óleo proveniente da recuperação dos materiais voláteis utilizando destilação fracionada para refinar a recuperação dos materiais;
- estudar a cinética da torrefação avaliando as superfícies de respostas;
- estudar a influência da umidade e dimensão de partículas nas propriedades imediatas e elementares da biomassa;
- estudar a otimização do processo de torrefação, principalmente os aprimoramentos na planta para recuperação energética;
- desenvolver plantas de Pírolise, Gaseificação e Combustão, determinando o balanço mássico, energético e exergético de cada um dos processos produtivos; e
- utilizar os dados fornecidos para o desenvolvimento de Inventários de Avaliação do Ciclo de Vida para a biomassa estudada e para demais biomassas.

## 8 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- AGHBASHLO, M. et al. Exergy analysis of a lignocellulosic-based biorefinery annexed to a sugarcane mill for simultaneous lactic acid and electricity production. **Energy**, v. 149, p. 623–638, 2018.
- ÁLVAREZ, A. et al. Non-oxidative torrefaction of biomass to enhance its fuel properties. **Energy**, v. 158, p. 1–8, 1 set. 2018.
- ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, n. 2016, p. 41–79, 2016.
- ANUNCIATO, T. C. et al. Analysis of the energy feasibility of chemical recycling of plastic waste by simulating the pyrolysis process using Aspen Plus®. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 7, n. 2, p. 12578- 01- 19e, 25 maio 2021.
- ARENA, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. **Waste Management**, v. 32, n. 4, p. 625–639, 1 abr. 2012.
- 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, 1 dez. 2015.
- ASCHER, S.; WATSON, I.; YOU, S. Machine learning methods for modelling the gasification and pyrolysis of biomass and waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 155, 2022.
- ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen Plus Help**. V12.1 ed. Cambridge, MA: Aspen Technology, Inc., 2021.
- AVELAR, A. M. **Cálculo de disponibilidade em simulador de processos**. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos—Rio de Janeiro - RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- BACH, Q. V.; SKREIBERG, Ø.; LEE, C. J. Process modeling and optimization for torrefaction of forest residues. **Energy**, v. 138, p. 348–354, 2017a.
- BACH, Q. V.; SKREIBERG, Ø.; LEE, C. J. Process modeling for torrefaction of birch branches. **Energy Procedia**, v. 142, p. 395–400, 1 dez. 2017b.
- BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. 3. ed. London - UK: Elsevier Inc., 2018.
- BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 460–469, 2012.
- BISPO, L. F. P. et al. Valorizing urban forestry waste through the manufacture of toys. **Waste Management**, v. 126, p. 351–359, 1 maio 2021.
- CARNEIRO JUNIOR, J. A. DE M. Desenvolvimento de sistema contínuo para torrefação de biomassa para fins energéticos. 18 nov. 2022.
- ÇENGEL, Y. A.; BOLES, A. M. **Termodinâmica**. Tradução: Paulo Maurício Costa Gomes. 7. ed. Porto Alegre - RS: AMGH, 2013.
- CHAI, M. et al. Poplar wood torrefaction: Kinetics, thermochemistry and implications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 143, p. 110962, 1 jun. 2021.
- CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 1 maio 2002.
- 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. H. et al. Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities. **Bioresource Technology**, v. 146, n. x, p. 152–160, 2013.
- CHEN, W. H. et al. Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction. **Applied Energy**, v. 160, p. 829–835, 15 dez. 2015.
- CHEN, W. H. et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 82, 2021a.
- 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, 2021b.
- CHEN, W. H.; KUO, P. C. 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, 1 fev. 2011.
- CORDEIRO, N. K. et al. Gestão De Resíduos Agrícolas Como Forma De Redução Dos Impactos Ambientais. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 14, n. 2, p. 23, 2020.
- 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. May 2017, p. 2426–2432, 2018.
- DA SILVA, J. C. G. et al. Torrefaction of ponkan peel waste in tubular fixed-bed reactor: In-depth bioenergetic evaluation of torrefaction products. **Energy**, v. 210, 2020.
- DAI, L. et al. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 20–36, 1 jun. 2019.
- DARMAWAN, A. et al. Integrated systems from agricultural waste for power generation. **Innovative Energy Conversion from Biomass Waste**, p. 187–212, 1 jan. 2022.
- 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.
- DINCER, I.; ROSEN, M. A. **Exergy - Energy, Environment And Sustainable Development**. Ontario - Canada: Elsevier Ltd, 2013.
- DOHERTY, W.; REYNOLDS, A.; KENNEDY, D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 9, p. 1158–1167, 1 set. 2009.
- ESELTINE, D. et al. Torrefaction of woody biomass (Juniper and Mesquite) using inert and non-inert gases. **Fuel**, v. 113, p. 379–388, 1 nov. 2013.
- EVARISTO, R. B. W. et al. Multiparameter-analysis of CO<sub>2</sub>/Steam-enhanced gasification and pyrolysis for syngas and biochar production from low-cost feedstock. **Energy Conversion and Management: X**, v. 12, p. 100138, 1 dez. 2021.
- FARIA, B. DE F. H. DE et al. Emulation of field storage conditions for assessment of energy properties of torrefied sugarcane bagasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 145, p. 105938, 1 fev. 2021.
- FENG, W.; VAN DER KOOI, H. J.; DE SWAAN ARONS, J. Biomass conversions in subcritical and supercritical water: Driving force, phase equilibria, and thermodynamic analysis. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 12, p. 1459–1467, 2004.
- GHESTI, G. F. et al. Towards a sustainable waste-to-energy pathway to pequi biomass residues: Biochar, syngas, and biodiesel analysis. **Waste Management**, v. 143, p. 144–156, 15 abr. 2022.
- GONZALES, T. DA S. et al. **A Process Modeling and Simulation Study for Urban Forest Waste Torrefaction**. 31<sup>o</sup> European Biomass Conference & Exhibition. **Anais...Bolonha - Itália: European Biomass Conference and Exhibition Proceedings**, 2023. Disponível em:

<<https://doi.org/10.5071/31stEUBCE2023-5BV.10.7>>

GOVERNO DO DISTRITO FEDERAL. **PDGIRS – Plano Distrital De Gestão Integrada De Resíduos Sólidos** Governo do Distrito Federal. Brasília - DF: Governo do Distrito Federal, 2018. Disponível em: <<http://www.sinesp.df.gov.br/wp-content/uploads/2018/03/PDGIRS.pdf>>.

GRANADO, M. et al. Torrefação do Resíduo da Mandioca para Fins Energéticos. **Revista virtual de Química**, v. 13, jul. 2021.

HASELI, Y. Process Modeling of a Biomass Torrefaction Plant. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 4, p. 5611–5622, 2018.

HAYDARY, J. **Chemical process design and simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys applications**. 1. ed. Bratislava, Slovakia: John Wiley & Sons, Inc, 2019.

HELWANI, Z. et al. Torrefaction of empty fruit bunches: Evaluation of fuel characteristics using response surface methodology. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 845, n. 1, 2020.

HO, S. H. et al. Characterization of biomass waste torrefaction under conventional and microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 264, p. 7–16, 1 set. 2018.

IBRAHIM, R. H. H. et al. Physicochemical characterisation of torrefied biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 21–30, 2013.

JIAO, L. et al. Microwave torrefaction integrated with gasification: Energy and exergy analyses based on Aspen Plus modeling. **Applied Energy**, v. 319, p. 119255, 1 ago. 2022.

KOTAS, T. J.; RAICHURA, R. C.; MAYHEW, Y. R. Nomenclature for Exergy Analysis. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy**, v. 209, n. 4, p. 275–280, 1 nov. 1995.

LAMAS, G. C. et al. Effect of torrefaction on steam-enhanced co-gasification of an urban forest and landfill waste blend: H<sub>2</sub> production and CO<sub>2</sub> emissions mitigation. **International Journal of Hydrogen Energy**, abr. 2023.

LANZETTA, M.; DI BLASI, C. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 44, n. 2, p. 181–192, 1998.

LAU, H. S. et al. Torrefaction of oil palm fronds for co-firing in coal power plants. **Energy Procedia**, v. 144, p. 75–81, 1 jul. 2018.

LEWANDOWSKI, I.; KICHERER, A. Combustion quality of biomass: practical relevance and experiments to modify the biomass quality of *Miscanthus x giganteus*. **European Journal of Agronomy**, v. 6, n. 3–4, p. 163–177, 1 maio 1997.

LI, M. F. et al. Effect of temperature and holding time on bamboo torrefaction. **Biomass and Bioenergy**, v. 83, p. 366–372, 2015.

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, n. November 2018, p. 357–370, 1 maio 2019.

MANATURA, K. et al. Machine learning and statistical analysis for biomass torrefaction: A review. **Bioresource Technology**, v. 369, n. October 2022, p. 128504, 2023.

MANOUCHEHRINEJAD, M.; MANI, S. Process simulation of an integrated biomass torrefaction and pelletization (iBTP) plant to produce solid biofuels. **Energy Conversion and Management: X**, v. 1, n. January, 2019.

MARIA, Í. et al. Processing Biodegradable Blends of Hemicellulose with Polyhydroxybutyrate and Poly (Lactic Acid). **Materials Research**, v. 26, p. e20220390, 8 maio 2023.

MARTÍN-LARA, M. A. et al. Torrefaction of olive tree pruning: Effect of operating conditions on solid product properties. **Fuel**, v. 202, p. 109–117, 15 ago. 2017.

MARTÍNEZ, M. G. et al. Understanding the torrefaction of woody and agricultural biomasses

- through their extracted macromolecular components. Part 1: Torrefaction model. **Energy**, v. 210, 2020a.
- MARTÍNEZ, M. G. et al. Understanding the torrefaction of woody and agricultural biomasses through their extracted macromolecular components. Part 2: Torrefaction model. **Energy**, v. 210, 2020b.
- MARTÍNEZ, M. G. et al. Torrefaction of cellulose, hemicelluloses and lignin extracted from woody and agricultural biomass in TGA-GC/MS: Linking production profiles of volatile species to biomass type and macromolecular composition. **Industrial Crops and Products**, v. 176, n. December 2021, 2022.
- MARTINS, T. S. **Processos termoquímicos de resíduos agrícolas maranhenses: simulação usando aspen plus ®**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Energia e Ambiente—São Luís - MA: Universidade Federal do Maranhão, jun. 2021.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 10, 2002.
- MENEZES, L. N. B. et al. Alternative valuation pathways for primary, secondary, and tertiary sewage sludge: biochar and bio-oil production for sustainable energy. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 1, p. 1–14, 1 abr. 2022.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. **Plano Nacional de Energia 2030 - Geração Termelétrica - Biomassa**. Brasília - DF: Ministério de Minas e Energia - MME, 2007.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. **Balanco Energético Nacional - BEN 2022**. Brasília - DF: Ministério de Minas e Energia - MME, 2022. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>>.
- MORAN, MI. J. et al. **Princípios de Termodinâmica para Engenharia**. Tradução: Tradução: Robson Pacheco Pereira et al. 8. ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2018.
- MORRIS, D. R.; SZARGUT, J. Standard chemical exergy of some elements and compounds on the planet earth. **Energy**, v. 11, n. 8, p. 733–755, 1 ago. 1986.
- MUJTABA, M. A. et al. Critical review on sesame seed oil and its methyl ester on cold flow and oxidation stability. **Energy Reports**, v. 6, p. 40–54, 2020.
- MUKHERJEE, A. et al. Experimental and Modeling Studies of Torrefaction of Spent Coffee Grounds and Coffee Husk: Effects on Surface Chemistry and Carbon Dioxide Capture Performance. **ACS Omega**, v. 7, n. 1, p. 638–653, 2022.
- NADDEO, V.; TAHERZADEH, M. J. Biomass valorization and bioenergy in the blue circular economy. **Biomass and Bioenergy**, v. 149, 2021.
- NIKOLOPOULOS, N. et al. Modeling of wheat straw torrefaction as a preliminary tool for process design. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 3, p. 409–420, 23 set. 2013.
- NOCQUET, T. et al. Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: Part 1 - Experimental study. **Energy**, v. 72, p. 180–187, 2014.
- NOWAK, D. J.; GREENFIELD, E. J.; ASH, R. M. Annual biomass loss and potential value of urban tree waste in the United States. **Urban Forestry & Urban Greening**, v. 46, p. 126469, 1 dez. 2019.
- OHLIGER, A.; FÖRSTER, M.; KNEER, R. Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability. **Fuel**, v. 104, p. 607–613, 1 fev. 2013.
- ONSREE, T.; JAROENKHAEMMEESUK, C.; TIPPAYAWONG, N. Techno-economic assessment of a biomass torrefaction plant for pelletized agro-residues with flue gas as a main heat source. **Energy Reports**, v. 6, n. December, p. 92–96, 2020.
- PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p.

1710–1719, 2007.

PATROCÍNIO, F. J. G. **Simulação em Aspen Plus® de processos de valorização de biomassa**. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química—Lisboa - Portugal: Universidade de Lisboa, 2017.

PRINS, M. J. **Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction**. Eindhoven - NL: Technische Universiteit Eindhoven, 2005.

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, 1 ago. 2006a.

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, n. 1, p. 35–40, 1 ago. 2006b.

PTASINSKI, K. J.; PRINS, M. J.; PIERIK, A. Exergetic evaluation of biomass gasification. **Energy**, v. 32, n. 4, p. 568–574, 2007.

PUIG-GAMERO, M. et al. Simulation of biomass gasification in bubbling fluidized bed reactor using aspen plus®. **Energy Conversion and Management**, v. 235, n. February, 2021.

RODRIGUES, J. P. et al. Waste-to-hydrogen via CO<sub>2</sub>/steam-enhanced gasification of spent coffee ground. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 4, 1 dez. 2022.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 3. ed. Campinas - SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014.

ROUSE, J. W., J. et al. **Monitoring vegetation systems in the Great Plains with ERTSNASA**. **Goddard Space Flight Center 3d ERTS-1 Symp., Vol. 1, Sect. A**. [s.l.] NASA, 1974.

SANDLER, S. I. **Using Aspen plus in thermodynamics instructions : a step by step guide**. Newark - DE: John Wiley & Sons, Inc, 2015.

SEO, M. W. et al. Recent advances of thermochemical conversion processes for biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 343, n. August 2021, 2022.

SILVA, S. R. et al. Specific chemical exergy prediction for biological molecules using hybrid models. **Chemical Engineering Science**, v. 235, p. 116462, 18 maio 2021.

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, 15 nov. 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. 138, n. 5, p. 3645–3652, 1 dez. 2019.

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, 2021a.

SILVEIRA, E. A. et al. An assessment of biomass torrefaction severity indexes. **Fuel**, v. 288, p. 119631, 15 mar. 2021b.

SILVEIRA, E. A. et al. Assessment of catalytic torrefaction promoted by biomass potassium impregnation through performance indexes. **Fuel**, v. 304, p. 121353, 15 nov. 2021c.

SILVEIRA, E. A. et al. A potassium responsive numerical path to model catalytic torrefaction kinetics. **Energy**, v. 239, p. 122208, 15 jan. 2022.

SILVEIRA, E. A. et al. Urban lignocellulosic waste as biofuel: thermal improvement and torrefaction kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2023a.

SILVEIRA, E. A. et al. A hybrid optimization approach towards energy recovery from torrefied waste blends. **Renewable Energy**, v. 212, p. 151–165, 1 ago. 2023b.

SINGH, R. et al. Effect of physical and thermal pretreatment of lignocellulosic biomass on

- biohydrogen production by thermochemical route: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 369, n. December 2022, 2023.
- SINGH, R. K. et al. Energy and exergy analysis for torrefaction of pigeon pea stalk (*cajanus cajan*) and eucalyptus (*eucalyptus tereticornis*). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 38, p. 18922–18936, 31 jul. 2020.
- SINGH, R. K.; CHAKRABORTY, J. P.; SARKAR, A. Optimizing the torrefaction of pigeon pea stalk (*cajanus cajan*) using response surface methodology (RSM) and characterization of solid, liquid and gaseous products. **Renewable Energy**, v. 155, p. 677–690, 2020.
- 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.
- SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **Diagnóstico Temático: Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos - Infraestrutura - Ano de Referência 2020** Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento - SNS. Brasília – DF: Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento - SNS, 2022. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/diagnosticos>>.
- SOKHANSANJ, S. et al. **Status overview of torrefaction technologies. A review of the commercialisation status of biomass torrefaction.** [s.l.] IEA Bioenergy, 2015. Disponível em: <<https://www.ieabioenergy.com/blog/publications/status-overview-of-torrefaction-technologies-a-review-of-the-commercialisation-status-of-biomass-torrefaction/>>.
- SONG, G.; SHEN, L.; XIAO, J. Estimating specific chemical exergy of biomass from basic analysis data. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 16, p. 9758–9766, 17 ago. 2011.
- STRANDBERG, M. et al. Effects of temperature and residence time on continuous torrefaction of spruce wood. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 387–398, 1 jun. 2015.
- THANAPAL, S. S. et al. Carbon Dioxide Torrefaction of Woody Biomass. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 2, p. 1147–1157, 20 fev. 2014.
- THENGANE, S. K. et al. Advances in biomass torrefaction: Parameters, models, reactors, applications, deployment, and market. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 93, n. September, p. 101040, 2022.
- TUCKER, C. J. Red and photographic infrared linear combinations for monitoring vegetation. **Remote Sensing of Environment**, v. 8, n. 2, p. 127–150, 1979.
- USLU, A.; FAAIJ, A. P. C.; BERGMAN, P. C. A. Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. **Energy**, v. 33, n. 8, p. 1206–1223, 1 ago. 2008.
- VASHISHTHA, M.; PATIDAR, K. Property enhancement of mustard stalk biomass by Torrefaction: Characterization and optimization of process parameters using response surface methodology. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 4, p. 432–441, 2021.
- VIKRAM, S. et al. Thermodynamic analysis and parametric optimization of steam-CO<sub>2</sub> based biomass gasification system using Aspen PLUS. **Energy**, v. 241, p. 122854, 15 fev. 2022.
- 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.
- WIRANARONGKORN, K. et al. Exergy and exergoeconomic analyses of sustainable furfural production via reactive distillation. **Energy**, v. 226, 2021.
- XU, J. et al. Prediction and modeling of the basic properties of biomass after torrefaction

- pretreatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 159, p. 105287, 1 out. 2021.
- YANG, Y. et al. A fundamental research on synchronized torrefaction and pelleting of biomass. **Renewable Energy**, v. 142, p. 668–676, 1 nov. 2019.
- 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.
- ZHENG, D.; HOU, Z. Energy quality factor and a new thermodynamic approach to evaluate cascade utilization of fossil fuels. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 5, p. 2613–2619, 21 maio 2009.
- ZHONG, C.; PETERS, C. J.; DE SWAAN ARONS, J. Thermodynamic modeling of biomass conversion processes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194–197, p. 805–815, 2002.