



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Jean Constantino Gomes da Silva

**Efeito da torrefação como pré-tratamento na pirólise e na gaseificação com vapor de água de resíduos agroindustriais para a produção de gás de síntese**

Florianópolis

Jean Constantino Gomes da Silva

**Efeito da torrefação como pré-tratamento na pirólise e na gaseificação com vapor de água de resíduos agroindustriais para a produção de gás de síntese**

Tese submetida ao Programa de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. rer. nat Humberto Jorge José  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Coorientadora: Prof. Dr. Silvia Layara Floriani Andersen

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

da Silva, Jean Constantino Gomes

Efeito da torrefação como pré-tratamento na pirólise e na gaseificação com vapor de água de resíduos agroindustriais para a produção de gás de síntese / Jean Constantino Gomes da Silva ; orientador, Humberto Jorge José, coorientador, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, coorientador, Silvia Layara Floriani Andersen, 2022.

221 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Conversão termoquímica. 3. Gás de Síntese. 4. Cinética. 5. Resíduos. I. Jorge José, Humberto. II. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. III. Andersen, Silvia Layara Floriani IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Jean Constantino Gomes da Silva

**Título:** Efeito da Torrefação como Pré-tratamento na Pirólise e na Gaseificação com Vapor de Água de Resíduos Agroindustriais para a Produção de Gás de Síntese

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Manoel Fernandes Martins Nogueira, Dr.  
Instituição UFPA/PPGEM

Prof.(a) Gabriela Carvalho Collazzo, Dr.(a)  
Instituição UFSM/PPGEQ

Prof.(a) Elaine Virmond, Dr.(a)  
Instituição UFSC Campus Araranguá/PPGES

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação  
Prof.a Dr.a Débora de Oliveira  
Coordenadora do PósENQ

---

Prof., Humberto Jorge José, Dr. rer. nat  
Orientador

Florianópolis, 2021.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meus pais pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

À minha esposa pela ajuda em todos os momentos.

Ao Professora Humberto e à Professora Regina pela valiosa oportunidade que me foi dada de fazer parte da equipe do LEMA, pelos ensinamentos e orientações.

À Professora Silvia pelas orientações e ajudas desde início nas atividades acadêmicas.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

A todos os colegas que participaram de alguma maneira (direta ou indiretamente) das atividades do meu doutorado.

Aos professores da banca pela disponibilidade e contribuições.

Ao Instituto Nacional do Semiárido pela disponibilidade de análises de FRX.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de estudo.

"O sonho de um homem nunca tem fim!"

(Eiichiro Oda, One Piece)

## RESUMO

Políticas e diretrizes mundiais estão fortalecendo tecnologias para produção de combustíveis com baixas emissões de carbono, assim, o interesse na busca por tecnologias para produção de hidrogênio verde tem crescido. O hidrogênio produzido pode ser utilizado na síntese de amônia, metanol e outros hidrocarbonetos. Dentre as rotas renováveis, a gaseificação de biomassa se destaca na obtenção de H<sub>2</sub> e CO, além do papel importante na valorização de resíduos agroindustriais, sendo promissora rota energética para o Brasil. Submeter essas biomassas a um pré-tratamento térmico, como a torrefação, pode melhorar suas características para o transporte e armazenamento, além de obter maior densidade energética. Desse modo, este trabalho tem como objetivo investigar os efeitos da torrefação de biomassas agroindustriais (serragem de madeira e resíduos da indústria cítrica) na reatividade e distribuição de gases na gaseificação com vapor de água. Os experimentos foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa, as biomassas foram torrefadas em um reator de pirólise isotermicamente a 200 °C, 250 °C e 300 °C em atmosfera inerte (nitrogênio) e pressão atmosférica durante 30 minutos e 60 minutos. Na segunda etapa, foram realizados os estudos cinéticos de torrefação, pirólise e gaseificação em uma termobalança acoplada a um cromatógrafo gasoso (TCD/FID), avaliando-se também a distribuição dos produtos gasosos. A cinética da pirólise foi avaliada não-isotermicamente, na faixa de 30-950 °C para as taxas de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, 10 °C min<sup>-1</sup> e 15 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte (argônio). A gaseificação foi realizada isotermicamente (750 °C, 800 °C e 850°C) sob pressão atmosférica com razão argônio/H<sub>2</sub>O ajustada em 0,9/0,1. Os parâmetros cinéticos foram determinados usando-se o modelo de melhor ajuste. A torrefação proporcionou a densificação energética e melhora nas características de acondicionamento das biomassas residuais devido à redução do teor de umidade e material volátil, e ao aumento do teor de carbono fixo e poder calorífico. Os dados qualitativos mostraram que a aplicação dos resíduos agroindustriais em reatores de gaseificação tem maior probabilidade de formar escória e inculturação. A condição de torrefação resultou na redução da reatividade seguindo a ordem de 200 °C > 250 °C > 300 °C. Para as biomassas torrefadas, obteve-se um aumento na reatividade de gaseificação da ordem casca de abacaxi > serragem de madeira > casca da ponkan > casca de maracujá. A energia de ativação variou entre 3,04-199,86 kJ mol<sup>-1</sup>, 54,97-391,29 kJ mol<sup>-1</sup> e 17,23-186,33 kJ mol<sup>-1</sup> para torrefação, pirólise e gaseificação, respectivamente, enquanto o fator pré-exponencial variou entre 1,1×10<sup>-1</sup>-2,49×10<sup>17</sup> min<sup>-1</sup>, 4,31×10<sup>5</sup>-2,86×10<sup>30</sup> min<sup>-1</sup> e 1,49×10<sup>0</sup>-9,06×10<sup>6</sup> min<sup>-1</sup>. A razão de H<sub>2</sub>/CO variou substancialmente com a utilização da biomassa torrada. A concentração de H<sub>2</sub> na distribuição dos gases da gaseificação foi aproximadamente similar ao uso da biomassa bruta.

**Palavras-chave:** Biomassa; Resíduos; Conversão termoquímica; Gás de Síntese; Cinética.

## ABSTRACT

Policies and directives are fortifying low carbon emissions technologies for fuels production worldwide, thus, the interest in the search for green hydrogen technologies has grown. The hydrogen produced can be used in the synthesis of ammonia, methanol, and other hydrocarbons. Among the renewable routes, biomass gasification stands out in H<sub>2</sub> and CO production, in addition, the gasification plays an important role in the agro-industrial residues valorization, being a promising energy route for Brazil. These biomasses when submitting to a thermal pre-treatment, such as torrefaction, can improve their characteristics for transport and storage, as well to obtaining greater energy density. Thus, this thesis aims to investigate the performance of torrefaction on the steam gasification of agro-industrial biomasses (sawdust and citrus industry waste), on the reactivity and gases distribution in the steam gasification. The experiments were carried out in two steps. In a first step, the biomasses were torrefied in a pyrolysis reactor, isothermally at 200 °C, 250 °C and 300 °C at inert atmosphere (nitrogen) and atmospheric pressure for 30 minutes and 60 minutes. In the second step, kinetic studies of torrefaction, pyrolysis and gasification were carried out in a thermobalance coupled to a gas chromatograph (TCD/FID), also gaseous distribution was evaluated. The pyrolysis kinetics was evaluated non-isothermally, in the temperature range of 30-950 °C for heating rates of 5 °C min<sup>-1</sup>, 10 °C min<sup>-1</sup> and 15 °C min<sup>-1</sup> under inert atmosphere (argon). The gasification was performed isothermally (750 °C, 800 °C and 850°C) at atmospheric pressure with an argon/H<sub>2</sub>O ratio adjusted to 0.9/0.1. Kinetic parameters were determined using the best-fit model. Torrefaction provided energy densification and biomass *characteristics* improvement due to moisture and volatile material decrease, and fixed carbon and calorific value increase. Qualitative data showed that the agro-industrial residues application in gasifier reactors can generate slag and incrustation. For the torrefaction, there was an increase in the gasification reactivity of the order pineapple peel > pine > ponkan peel > passion fruit shell. The activation energy ranged between 3.04-199.86 kJ mol<sup>-1</sup>, 54.97-391.29 kJ mol<sup>-1</sup> and 17.23-186.33 kJ mol<sup>-1</sup> for torrefaction, pyrolysis and gasification, respectively, while the pre-exponential factor ranged from 1.1×10<sup>-1</sup>-2.49×10<sup>17</sup>, 4.31×10<sup>5</sup>-2.86×10<sup>30</sup> and 1.49×10<sup>0</sup>-9.06×10<sup>6</sup> min<sup>-1</sup>. The H<sub>2</sub>/CO ratio changed substantially with torrefied biomass use. The H<sub>2</sub> concentration in the syngas distribution was approximately similar to the raw biomass.

**Keywords:** Biomass; Solid Waste; Thermochemical conversion; Syngas; Kinetic.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Custos totais médios LCOE e (b) fator de capacidade por tecnologia entre 2010-2020.....	31
Figura 2 – Representação simplificada da etapa de pirólise e os efeitos da temperatura sobre a partícula sólida.....	50
Figura 3 - Representação simplificada do processo de gaseificação e respectivos regimes de reação de uma partícula porosa .....	58
Figura 4 - Aplicabilidade do gás de síntese de acordo com a razão H <sub>2</sub> /CO .....	60
Figura 5 - (a) Esquema do reator empregados nos ensaios de torrefação e (b) perfil de temperatura ao longo do reator quando inserido no forno elétrico aquecido .....	66
Figura 6 – Esquema do sistema utilizado para os ensaios no estudo termoquímico contendo Dyntherm-HP-ST Rubotherm com dosagem de gases e cromatógrafo gasoso.....	68
Figura 7 – Esquema simplificado da metodologia utilizada para as reações de torrefação, pirólise e gaseificação.....	71
Figura 8 - Curvas termogravimétricas (TG) e curvas diferenciais de perda de massa (DTG) para as biomassas brutas (BL <sup>a</sup> , CA <sup>b</sup> , CM <sup>b</sup> e PN) nas taxas de aquecimento de 5 °C min <sup>-1</sup> , 10 °C min <sup>-1</sup> e 15 °C min <sup>-1</sup> e suas respectivas evoluções de gases ((-●-) CO, (-●-) CH <sub>4</sub> , (-●-) CO <sub>2</sub> e (-●-) H <sub>2</sub> ) .....	89
Figura 9 – Rendimento de biocarvão obtido ao fim do processo de pirólise de cada biomassa .....	95
Figura 10 – Sobreposição entre os dados de H/C versus O/C para as biomassas brutas e biocarvões no diagrama de van Krevelen.....	98
Figura 11 - Distribuição dos principais compostos nos gases condensáveis produzidos a partir da pirólise de BL <sup>a</sup> a 10 °C min <sup>-1</sup> .....	99
Figura 12 – Sobreposição das curvas de TG e DTG para BL, CA, CM e PN obtidas em diferentes temperaturas de torrefação (200 °C, 250 °C e 300 °C).....	101
Figura 13 – Evolução dos gases não-condensáveis (CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> ) durante a torrefação de cada biomassa a 200, 250 e 300 °C.....	102
Figura 14 – Curvas de contorno para os dados de TSI obtidos a partir das curvas termogravimétricas de torrefação das biomassas (a) BL (b) CA (c) CM e (d) PN .....	107

Figura 15 – Comparação entre os dados de relação entre MV e CF (MV/CF), enriquecimento de carbono (CE) e poder calorífico superior (PCS) para as biomassas brutas e torrefadas (a) BL <sup>a</sup> , (b) CA, (c) CM e (d) PN .....	114
Figura 16 - Perfil de H/C versus O/C para (○) BL <sup>a</sup> , (●) CA, (□) CM e (■) PN bruta e torradas no diagrama de van Krevelen. ....	117
Figura 17 – Comparação entre os dados de (a) descarbonização, (b) desoxigenação e (c) desidrogenação para as biomassas (BL <sup>a</sup> , CA, CM e PN) torrefadas nas diferentes condições de torrefação .....	118
Figura 18 – Sobreposição das curvas termogravimétricas (TG e DTG) obtidas para as biomassas brutas e torrefadas a 10 °C min <sup>-1</sup> sob atmosfera de argônio.....	121
Figura 19 – Gráfico de contorno contendo os dados de gases CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> liberados durante a pirólise dos sólidos torrados a partir das biomassas (a) BL, (b) CA, (c) CM e (d) PN nas diferentes condições de torrefação .....	124
Figura 20 - Rendimento de biocarvão obtido ao final do processo de pirólise de cada biomassa torrefada.....	125
Figura 21 - Curvas reconstruídas a partir dos dados cinéticos de torrefação para uma reação global de n-ordem para as biomassas (a), BL(b) CA, (c) CM e (d) PN .....	131
Figura 22 - Perfis de torrefação obtidos para o método de duas etapas na torrefação do BL, CA, CM e PN e suas respectivas formações de [A*] e [P] e consumo de [A].....	132
Figura 23 - Comparação entre os valores resíduos para o método considerando uma reação global e o método considerando duas etapas para (a) BL, (b) CA, (c) CM e (d) PN.....	136
Figura 24 - Curvas (símbolo) experimentais e (linha) estimadas de cada pseudo-componente do (a) BL <sup>a</sup> , (b) CA <sup>b</sup> , (c) CM <sup>b</sup> e (d) PN para condição de 10 °C min <sup>-1</sup> obtido por deconvolução usando a função de Gauss e seus respectivos parâmetros .....	138
Figura 25 - (símbolo) Energia de ativação em função da conversão e o seu (linha tracejada) valor médio estimado para cada pseudo-componentes em (a) BL <sup>a</sup> , (b) CA <sup>b</sup> , (c) CM <sup>b</sup> e (d) PN por meio do método isoconversional de Vyazovkin .....	139
Figura 26 - (símbolo) Valores de ln(k <sub>0</sub> ) versus E <sub>a</sub> e (linha) seus respectivos ajustes obtidos por meio do efeito de compensação para as pirólises dos pseudo-componentes em (a) BL <sup>a</sup> , (b) CA <sup>b</sup> , (c) CM <sup>b</sup> e (d) PN.....	142
Figura 27 - Comparação das curvas experimentais (símbolo) e calculadas (linha) de dX/dt vs T para pirólise de (a) BL <sup>a</sup> , (b) CA <sup>b</sup> , (c) CM <sup>b</sup> e (d) PN para as taxas de aquecimento de 5 °C min <sup>-1</sup> , 10 °C min <sup>-1</sup> e 15 °C min <sup>-1</sup> . ....	148

Figura 28 - Comparação das curvas experimentais (símbolo) e calculadas (linha) de $X$ vs $T$ para pirólise de (a) BL, (b) CA, (c) CM e (d) PN para as taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C min <sup>-1</sup> .....	149
Figura 29 – Sobreposição dos perfis de (a) $X$ e (b) $dX/dt$ para gaseificação com vapor de água a $T=850$ °C e razão $H_2O/Ar =0,1/0,9$ dos diferentes biocarvões produzidos a partir da pirólise das biomassas lignocelulósicas ● BL, ● CA, ● CM e ● PN .....	151
Figura 30 - Perfis de (a) $X$ versus $t$ e (b) $dX/dt$ versus $X$ para gaseificação com vapor de água a $T=850$ °C e razão $H_2O/Ar =0,1/0,9$ dos diferentes biocarvões produzidos na pirólise das biomassas torrefadas nas condições ● 20015, ● 20060, ● 25015, ● 25060, ● 30015 e ● 30060 .....	153
Figura 31 – (a) $X$ versus $t$ e (b) $dX/dt$ versus $X$ para a conversão de carbono nas temperaturas de ● 750 °C, ● 800 °C e ● 850 °C com razão $H_2O/Ar =0,1/0,9$ para as os biocarvões das biomassas BL, CA, CM e PN .....	155
Figura 32 - Sobreposição das curvas reconstruídas de (a) $X$ versus $t$ e (b) $dX/dt$ versus $X$ a partir dos dados ajustado para os modelos de poros randômicos (MPR), Avrami-Erofeyev (A2, A3 e A4) e contração geométrica (R2 e R3) para a temperatura de gaseificação de 850 °C com razão $H_2O/Ar =0,1/0,9$ .....	159
Figura 33 – Sobreposição das curvas de $X$ versus $t$ e $dX/dt$ versus $X$ entre os dados (○) experimentais e calculados usando o (—) MPRM e o (---) modelo de melhor ajuste obtido por ajuste linear dos dados experimentais da gaseificação com razão $H_2O/Ar =0,1/0,9$ .....	163
Figura 34 - Sobreposição das curvas de $dX/dt$ versus $X$ entre os dados (●) experimentais e calculados usando o (—) MPRM da gaseificação com razão $H_2O/Ar =0,1/0,9$ de cada biocarvão de BL, CA, CM e PN torrado .....	167
Figura 35 – (a) valores de índices de reatividade a conversão de 20% ( $R_s$ ), (b) relação entre $R_s$ versus $K/(P+Si)$ e (c) relação entre $R_s$ versus índice B/A para as temperaturas de gaseificação com vapor de água de 750 °C, 800 °C e 850 °C para os biocarvões de BL, CA, CM e PN ...	168
Figura 36 – (a) Comportamento dos valores de reatividade a conversão de 20% ( $R_s$ ) à medida que se tem a alteração da condição de torrefação e (b) relação entre rendimento de biocarvão e reatividade a conversão de 20% para BL, CA, CM e PN.....	170
Figura 37 - Sobreposição das (—) curvas de reatividade e taxa de produção de gases (-●-) CO, (-●-) CH <sub>4</sub> , (-●-) CO <sub>2</sub> e (-●-) H <sub>2</sub> ao decorrer da conversão para a gaseificação com vapor de água do BL, CA, CM e PN nas condições de temperatura de 750 °C, 800 °C e 850 °C e razão $H_2O/Ar =0,1/0,9$ .....	172

Figura 38 - Sobreposição das taxas de produção de CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> na gaseificação com vapor de água ( $T=850\text{ °C}$ e razão $H_2O/Ar=0,1/0,9$ ) pra os biocarvões dos sólidos torrados de BL, CA, CM e PN e suas respectivas gaseificações de biocarvões da biomassa bruta.....	174
Figura 39 – Relação entre fração molar de cada produto da gaseificação com vapor de água com razão $H_2O/Ar =0,1/0,9$ e suas respectivas razões $H_2/CO$ para cada temperatura de gaseificação de (a) BL, (b) CA, (c) CM e (d) PN.....	177
Figura 40 - Relação entre fração molar dos produtos CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> para a gaseificação com vapor de água ( $T=850\text{ °C}$ e razão $H_2O/Ar=0,1/0,9$ ) para cada biocarvão de biomassa torrefada de (a) BL, (b) CA, (c) CM e (d) PN .....	180
Figura 41 – Concentrações ( $\text{mol kg}^{-1}_{\text{biomassa}}$ ) de CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> na mistura gasosa da gaseificação de (a) BL, (b) CA, (c) CM, e (d) PN com razão de $H_2/CO=0,1/0,9$ .....	183
Figura 42 – Comparação entre as concentrações ( $\text{mol kg}^{-1}_{\text{biomassa}}$ ) de CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> na mistura gasosa da gaseificação com vapor de água (razão $H_2O/Ar=0,1/0,9$ ) dos biocarvões de (a) BL, (b) CA, (c) CM, e (d) PN torrado e as (---) concentrações para a biomassa bruta. ....	184
Figura 43 – (a) Sobreposição dos dados de PCI para o gás de síntese produzido a partir da gaseificação com vapor de água ( $T=750\text{ °C}$ , $800\text{ °C}$ e $850\text{ °C}$ e razão $H_2O/Ar=0,1/0,9$ ) isente de inertes e seus respectivos rendimento energético para biomassa bruta e biocarvão e a (b) relação linear entre a reatividade e o poder calorífico inferior (PCI).....	186
Figura 44 - (a) Sobreposição dos dados de PCI para o gás de síntese produzido a partir da gaseificação com razão $H_2O/Ar =0,1/0,9$ dos biocarvões das biomassas (BL, CA, CM e PN) torrefadas isente de inertes e seus respectivos rendimento energético para biomassa torrefada, (b) razão entre os valores de PCI para o gases de síntese produzidos a partir do uso da biomassa bruta e da biomassa torrefada e a (c) relação linear entre a reatividade e o poder calorífico inferior (PCI) dos gases de síntese produzidos a partir do uso da biomassa torrefada .....	189

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de celulose, hemicelulose e lignina de algumas biomassas vegetais .	35
Tabela 2 - Índices e indicação de faixa de probabilidade de formação de escória e incrustação .....	37
Tabela 3 – Índices para qualificação do material torrado.....	40
Tabela 4 - Principais produtos voláteis obtidos por mecanismos primários durante a conversão de constituintes de biomassa.....	51
Tabela 5 - Principais reações de que ocorrem durante a gaseificação.....	56
Tabela 6 - Equações que representam os modelos de reação da gaseificação na sua forma direta e integral .....	62
Tabela 7 - Métodos para a obtenção dos valores de $\psi$ .....	63
Tabela 8 - Condições de temperatura e tempo de residência experimental utilizada nos experimentos de torrefação no sistema composto por um reator tubular de leito fixo e forno elétrico .....	73
Tabela 9 - Condições de temperatura experimental utilizada nos experimentos de torrefação na termobalança Dyntherm-HP-ST .....	74
Tabela 10 - Condições de temperatura experimental utilizada nos experimentos de pirólise na termobalança Dyntherm-HP-ST .....	75
Tabela 11 - Condições de temperatura experimental utilizada nos experimentos de gaseificação na termobalança Dyntherm-HP-ST .....	76
Tabela 12 - Programação de aquecimento usado para a análise imediata das amostras .....	78
Tabela 13 - Equações estatísticas empregadas neste estudo.....	81
Tabela 14 - Características físico-químicas das biomassas brutas .....	84
Tabela 15 - Índices de escória e incrustação para as cinzas das biomassas lignocelulósicas...	85
Tabela 16 - Faixa de temperatura identificadas na análise dos dados termogravimétricos para pirólise ativa e passiva.....	90
Tabela 17 - – Concentrações ( $\text{mol kg}^{-1}_{\text{biomassa}}$ ) de CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> na mistura de gases não-condensáveis liberados após o processo de pirólise de BL, CA, CM e PN.....	94
Tabela 18 - Características físico-químicas dos biocarvões gerados a partir da pirólise das biomassas brutas .....	97
Tabela 19 – Rendimento de sólido torrado obtido para os tempos de residência de 25 min e 70 min nas condições de temperatura de 200 °C, 250 °C e 300 °C na termobalança .....	103

Tabela 20 – Características físico-químicas de BL torrada nas condições de temperatura amena (200 °C), moderada (250 °C) e severa (300 °C) em tempos de residência de 15 min e 60 min.....	109
Tabela 21 - Características físico-químicas de CA torrada nas condições de temperatura amena (200 °C), moderada (250 °C) e severa (300 °C) em tempos de residência de 15 min e 60 min.....	110
Tabela 22 - Características físico-químicas de CM torrada nas condições de temperatura amena (200 °C), moderada (250 °C) e severa (300 °C) em tempos de residência de 15 min e 60 min.....	111
Tabela 23 - Características físico-químicas de PN torrada nas condições de temperatura amena (200 °C), moderada (250 °C) e severa (300 °C) em tempos de residência de 15 min e 60 min.....	112
Tabela 24 - Características físico-químicas dos biocarvões gerados na pirólise das biomassas torrefadas .....	128
Tabela 25 - Constantes de velocidade e coeficientes de correlação para a cinética de torrefação avaliada como um modelo global.....	130
Tabela 26 – Constantes de velocidade obtidas para o método de duas etapas .....	134
Tabela 27 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir das constantes de velocidade obtidas pelo método de duas etapas .....	135
Tabela 28 – Valores de $\ln k_0$ e $k_0$ obtidos utilizando os parâmetros de compensação.....	143
Tabela 29 - Erros relativos entre os dados de <i>master plot</i> calculados ( $p(\varphi)/p(\varphi_{0,5})$ ) e teóricos ( $g(x)/g(0,5)$ ) para a pirólise dos pseudo-componentes .....	144
Tabela 30 - Constantes de velocidade ( $k(T)$ ) e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos pelo uso dos modelos de MH, MNR, MPR, A2, A3, A4, R2 e R3 para os dados de gaseificação com razão $H_2O/Ar = 0,1/0,9$ para BL, CA, CM e PN .....	157
Tabela 31 - Erro quadrático médio (RMSE) entre os dados experimentais e os dados calculados para os modelos de poros randômicos (MPR), Avrami-Erofeyev (A2, A3 e A4) e contração geométrica (R2 e R3).....	161
Tabela 32 – Constante de velocidade e valores adimensionais $\psi$ , $p$ e $c$ do modelo de poros randômicos modificado obtidos para a gaseificação com vapor de água de BL, CA, CM e PN .....	162
Tabela 33 - Parâmetros cinéticos da gaseificação dos resíduos agroindústrias com razão $H_2O/Ar = 0,1/0,9$ obtidos a partir do modelo MPRM .....	164

Tabela 34 - Constante de velocidade e valores adimensionais  $\psi$ ,  $p$  e  $c$  do modelo de poros randômicos modificado obtido para a gaseificação com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$  das biomassas (BL, CA, CM e PN) torrefadas em diferentes condições de temperatura e tempo de residência de 15 min ..... 166

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Modelo Avrami-Erofeyev
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CG	Cromatógrafo a gás ( <i>Gas chromatography</i> )
CLQM	Centro de Laboratórios de Química Multiusuários
COP	<i>Conference of the Parties</i>
D	Modelo de difusão
DME	Éter dimetílico
F	Modelo de ordem n
FID	Detector de Ionização de Chama ( <i>Flame ionization detector</i> )
FID	Detector por ionização de chama ( <i>Flame ionization detector</i> )
GCMS	Cromatógrafo a gás com espectro de massa acoplado ( <i>Gas chromatography–mass spectrometry</i> )
HMF	5-hidroximetilfurfural
INSA	Instituto Nacional do Semiárido
IRENA	<i>International Renewable Energy Agency</i>
LCOE	<i>Levelized Cost of Energy</i>
LEMA	Laboratório de Energia de Meio Ambiente
MCTI	Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação
MH	Modelo homogêneo
MNNR	Modelo de núcleo não reagido
MPR	Modelo de poros randômicos
MSB	Balança de Suspensão Magnética ( <i>Magnetic Suspension Balance</i> )
P	Modelo de potência
PAH	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos ( <i>Polycyclic aromatic hydrocarbon</i> )
PCI	Poder Calorífico Inferior ( <i>Lower Heating Value</i> )
PCS	Poder Calorífico Superior ( <i>Higher Heating Value</i> )
PNH <sub>2</sub>	Programa Nacional do Hidrogênio
R	Modelo de contração geométrica
TCD	Detector de Condutividade Térmica ( <i>Thermal conductivity detector</i> )
TCD	Detector por condutividade térmica ( <i>Thermal conductivity detector</i> )
UFS	Universidade Federal de Sergipe



UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFSCAR	Universidade Federal de São Carlos
XRF	Fluorescência de raios X ( <i>X-ray fluorescence</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$(s_{exp})_{max}$	Máximos valor experimental
[A*]	Concentração do sólido intermediário (mg)
[A]	Concentração da biomassa bruta (mg)
[A] <sub>0</sub>	Concentração da biomassa bruta inicial (mg)
[P]	Concentração do produto (mg)
[V <sub>1</sub> ]	Concentração de voláteis 1 (mg)
[V <sub>2</sub> ]	Concentração de voláteis 2 (mg)
<i>A</i>	Área da função de Gauss (mg °C <sup>-1</sup> )
<i>a</i>	Parâmetro de compensação (inclinação)
AAD	Desvio absoluto médio
<i>b</i>	Parâmetro de compensação (eixo-y)
B/A	Razão base/ácido
BAI	Índice aglomeração de leito
BL	Casca de ponkan
<i>c</i>	Constante adimensional multiplicador
C	Fração de carbono (%)
CA	Casca de abacaxi
cBL	Biocarvão do BL bruto
cCA	Biocarvão do CA bruto
cCM	Biocarvão do CM bruto
CE	Índice de enriquecimento de carbono (%)
CF	Teor de carbono fixo (%)
CM	Casca de maracujá
cPN	Biocarvão do PN bruto
C <sub>WP</sub>	Critério de Weisz-Prater
DC	Índices de descarbonização (%)
DH	Índice de desidrogenação (%)
DO	Índice de desoxigenação (%)
DTG	Derivada da perda de massa (% min <sup>-1</sup> )
DΦ	Índices de descarbonização, desoxigenação e desidrogenação reduzida
(%)	
<i>E<sub>a</sub></i>	Energia de Ativação (kJ mol <sup>-1</sup> )

$E_{aM}$	Energia de ativação média (kJ mol <sup>-1</sup> )
$F$	Função do Runge-Kutta
$f(X)$	Modelo de reação
FuI	Índice de incrustação
$g(X)$	Resultado da integral do modelo de reação
H	Fração de hidrogênio (%)
$h$	Passo
H/C	Razão hidrogênio e carbono
$I(E_a, T)$	Forma integral da equação fundamental cinética
$k(T)$	Constante de velocidade (min <sup>-1</sup> )
$k_{[A^*]}$	Constante de velocidade para o sólido intermediário (min <sup>-1</sup> )
$k_{[P]}$	Constante de velocidade para o produto (min <sup>-1</sup> )
$k_{[V1]}$	Constante de velocidade para os voláteis 1 (min <sup>-1</sup> )
$k_{[V2]}$	Constante de velocidade para os voláteis 2 (min <sup>-1</sup> )
$k_0$	Fator pré-exponencial (min <sup>-1</sup> )
$K_1$	Constantes de velocidade das reações de decomposição de A (min <sup>-1</sup> )
$K_2$	Constantes de velocidade das reações de decomposição de A* (min <sup>-1</sup> )
$m(t)$	Massa em observada em cada instante $t$ (mg)
$m/z$	Razão massa carga
$m_0$	Massa inicial em $t = 0$ (mg)
$m_\infty$	Massa final em $t = \infty$ (mg)
MV	Teor material volátil (%)
$\dot{n}$	Fluxo molar (mol min <sup>-1</sup> )
N	Fração de nitrogênio (%)
$N$	Número de dados experimentais
$n$	Número de mols
O	Fração de oxigênio (%)
O/C	Razão oxigênio e carbono
OD	Diâmetros externos (mm)
$p$	Constante adimensional de potência
$\varphi$	$E_a/RT$
$p(\varphi)$	Equação de aproximação
pCL	Pseudo-componentes para celulose

pHC1	Pseudo-componentes para hemicelulose 1
pHC2	Pseudo-componentes para hemicelulose 2
pLG	Pseudo-componentes para lignina
PN	Serragem de madeira de <i>Pinus elliotti</i>
QOF	Qualidade do ajuste (%)
R	Constante dos gases reais (8,314 kJ K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
R <sup>2</sup>	Coeficiente de determinação
RMSE	Erro médio quadrático
R <sub>s</sub>	Reatividade (mg mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
RSS	Soma residual dos quadrados
S	Fração de enxofre (%)
$\bar{s}$	Média dos parâmetros
S <sub>exp</sub>	Valores experimentais
S <sub>n</sub>	Dados a serem suavizados
S <sub>pre</sub>	Valores calculado
T	Temperatura (°C)
t	Tempo (min)
T <sub>f</sub>	Temperatura final (°C)
TG	Termograma (%)
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>i</sub>	Temperatura inicial (°C)
T <sub>max</sub>	Temperatura máxima (°C)
T <sub>p</sub>	Temperatura de pico para a função de Gauss (°C)
TSI	Índice de severidade da torrefação (mg mg <sup>-1</sup> )
U	Teor de umidade (%)
$\dot{V}$	Taxa de fluxo de volume total (mL min <sup>-1</sup> )
V <sub>M</sub>	Volume molar (mL mol <sup>-1</sup> ) na temperatura padrão e condição de pressão (temperatura em 0 °C e pressão absoluta a 1 bar)
w	Largura da função de Gauss
X	Conversão
y	Fração molar (mol mol <sup>-1</sup> )
Y	Rendimento em massa (%)
Z	Teor de cinzas (%)
β	Taxa de Aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )

$\gamma$	Fator de suavização
$\Delta m$	Diferença de massa (mg)
$\Delta m_{\text{ref}}$	Diferença de massa de referência (T=300 °C e t=60 min) (mg)
$\varepsilon_f$	Fator de melhora das características energéticas do sólido
$\eta$	Eficiência de conversão energética
$\vartheta$	Resultado da suavização exponencial
$\kappa$	Contribuição de cada pseudo-componentes
$\xi$	Fator de melhora no rendimento do biocarvão
$\rho$	Massa específica dos gases correspondentes (1,25 kg <sub>CO</sub> m <sup>-3</sup> , 0,72 <sub>CH4</sub> kg m <sup>-3</sup> e 0,09 kg <sub>H2</sub> m <sup>-3</sup> , dados na CNTP)
$\varsigma$	Concentração molar do gás em relação a massa inicial (mol kg <sup>-1</sup> )
$\psi$	Parâmetro empírico associado à estrutura do sólido
$\omega$	Número de experimentos realizados em diferentes taxas de aquecimento

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
1.1	OBJETIVOS.....	28
1.1.1	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>28</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>28</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....</b>	<b>30</b>
2.1	BIOMASSA .....	30
2.1.1	<b>Aspectos gerais da biomassa.....</b>	<b>30</b>
2.1.2	<b>Composição .....</b>	<b>33</b>
2.2	PROCESSOS DE CONVERSÃO.....	41
2.2.1	<b>Torrefação.....</b>	<b>42</b>
2.2.2	<b>Pirólise .....</b>	<b>49</b>
2.2.3	<b>Gaseificação .....</b>	<b>54</b>
<b>3</b>	<b>SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>65</b>
4.1	AMOSTRAS .....	65
4.2	PREPARO DAS AMOSTRAS .....	65
4.3	APARATOS EXPERIMENTAIS .....	66
4.3.1	<b>Reator tubular de leito fixo composto por cilindros de quartzo concêntricos (reator de pirólise) .....</b>	<b>66</b>
4.3.2	<b>Analizador termogravimétrico de alta pressão (termobalança) .....</b>	<b>67</b>
4.4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	71
4.4.1	<b>Torrefação.....</b>	<b>72</b>
4.4.1.1	Torrefação no reator de pirólise .....	72
4.4.1.2	Torrefação na termobalança .....	73
4.4.2	<b>Pirólise .....</b>	<b>74</b>
4.4.3	<b>Gaseificação .....</b>	<b>76</b>
4.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS SÓLIDAS .....	77

4.6	ESTUDO CINÉTICO.....	80
4.7	EQUAÇÕES ESTATÍSTICAS E MÉTODOS NUMÉRICOS.....	81
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>83</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA BRUTA.....	83
5.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	88
<b>5.2.1</b>	<b>Pirólise da biomassa bruta.....</b>	<b>88</b>
5.2.1.1	Comportamento térmico da pirólise das biomassas brutas .....	88
5.2.1.2	Características dos biocarvões da pirólise.....	95
5.2.1.3	Produtos condensáveis da pirólise.....	99
<b>5.2.2</b>	<b>Torrefação das biomassas brutas.....</b>	<b>100</b>
5.2.2.1	Comportamento térmico da torrefação de biomassas.....	100
5.2.2.2	Características dos sólidos torrados .....	108
5.2.2.3	Comportamento térmico das biomassas torrefadas .....	120
5.2.2.4	Características dos biocarvões das biomassas torrefadas.....	125
5.3	ESTUDO CINÉTICO.....	129
<b>5.3.1</b>	<b>Cinética da torrefação.....</b>	<b>129</b>
5.3.1.1	Cinética de torrefação <i>n</i> -ordem .....	129
5.3.1.2	Cinética de torrefação de duas etapas.....	132
<b>5.3.2</b>	<b>Cinética da pirólise.....</b>	<b>137</b>
5.3.2.1	Tratamento dos dados usando deconvolução .....	137
5.3.2.2	Determinação da energia de ativação .....	139
5.3.2.3	Determinação do fator pré-exponencial .....	142
5.3.2.4	Determinação do modelo de reação .....	143
5.3.2.5	Reconstrução das curvas usando os parâmetros cinéticos.....	146
<b>5.3.3</b>	<b>Cinética de gaseificação com vapor de água.....</b>	<b>150</b>
5.3.3.1	Comparação entre perfis de conversão e $dX/dt$ dos biocarvões durante a gaseificação a 850 °C e razão $H_2O/Ar = 0,1/0,9$ .....	150

5.3.3.2	Efeito da temperatura de gaseificação com razão $H_2O/Ar = 0,1/0,9$ para as biomassa brutas	154
5.3.3.3	Estudo cinético da gaseificação.....	156
5.3.3.4	Reatividade da gaseificação das biomassas brutas das torrefadas .....	168
5.4	<b>COMPOSIÇÃO DOS GASES DA GASEIFICAÇÃO .....</b>	<b>172</b>
5.4.1	<b>Distribuição do gás de síntese durante a gaseificação das biomassas brutas e torradas .....</b>	<b>172</b>
5.4.2	<b>Fração molar do gás de síntese produzido pela gaseificação das biomassa brutas e torradas.....</b>	<b>177</b>
5.4.3	<b>Concentração do gás de síntese produzidos na gaseificação das biomassas brutas e torradas.....</b>	<b>182</b>
5.4.4	<b>Poder calorífico do gás de síntese produzido pela gaseificação das biomassas brutas e torradas.....</b>	<b>186</b>
6	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>191</b>
7	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>196</b>
	<b>ANEXO A – Dimensões do Reator Tubular .....</b>	<b>217</b>
	<b>ANEXO B – Ajuste dos modelos de torrefação .....</b>	<b>218</b>
	<b>ANEXO C – Modelos de Reações para Pirólise.....</b>	<b>219</b>
	<b>ANEXO D – Dados da deconvolução.....</b>	<b>220</b>
	<b>ANEXO E – Concentração de gases não-condensáveis .....</b>	<b>221</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, a sociedade intensificou o uso de fontes energéticas não-renováveis como carvão mineral, petróleo e gás natural para obtenção de energia, gerando diversos problemas ambientais com o aumento da demanda energética. Esses problemas impactam principalmente a vida em grandes centros urbanos, na forma de chuvas ácidas, *smog*, enchentes etc. (MANISALIDIS *et al.*, 2020) como resultado do uso de fontes não-renováveis e da baixa eficiência de conversão energética dessas matérias-primas (JERRETT *et al.*, 2005). Diante disso, órgãos públicos nacionais e seus representantes começaram a se reunir em convenções a nível mundial desde 1972 para discutir medidas de mitigar a crescente deterioração do meio ambiente devido principalmente a crescente atividade econômica. A mais recente reunião de líderes mundiais, a 26ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática (*Conference of the Parties - COP26*) (UNFCCC, 2021), objetivou a proposição de metas envolvendo obtenção, produção e uso das energias, bem como a transição para novas fontes de energia e a maximização da matriz com a garantia de acessibilidade energética. Essas metas têm por objetivo a redução de emissões de gases zero (*net-zero*) até metade do século e manter o aumento da temperatura global em no máximo 1,5 °C.

Atualmente, o setor econômico da energia é responsável por aproximadamente três quartos das emissões de gases de efeito estufa, visto que a energia primária ainda permanece sendo majoritariamente não-renováveis, com petróleo (30,9%), gás natural (23,2%), xisto betuminoso, turfa e carvão (26,8%), compreendem 80,9% do total, com 29,5 Gtep (IEA, 2021a, 2021b). O relatório *World Energy Outlook* mostra que é necessária a cooperação internacional, bem como políticas fortes, confiáveis e duradouras, por meio da difusão e inovação de tecnologias, redução do uso de fontes não renováveis, incentivo ao investimento em energias renováveis sem comprometer os demais setores econômicos (IEA, 2021b; UK, 2021).

As atuais perspectivas e os objetivos para o desenvolvimento sustentável requerem uma transição energética, do uso majoritário de combustíveis fósseis (carvão, gás natural e petróleo) para fontes renováveis (energia, solar e bioenergia) (IEA, 2021b). Tal transição traz consigo oportunidades para novas tecnologias e novos combustíveis, além de promover as

tecnologias de baixa emissão já existentes. Um dos principais combustíveis de interesse nos diversos setores da indústria no atual cenário é o hidrogênio ( $H_2$ ). A obtenção de  $H_2$  a partir de fontes renováveis tem se tornado um tema estratégico para governos e empresas mundialmente devido ao elevado conteúdo energético e versatilidade na síntese de diversos tipos de combustíveis e componentes químicos, como amônia, metanol e outros hidrocarbonetos líquidos.

Em 2019, o mercado global de hidrogênio movimentou em torno de US\$ 118-136 bilhões, o qual apresenta projeções de crescimento para os próximos anos que podem atingir entre US\$ 160-200 bilhões (EPE, 2021c; GVR, 2021). Empresas como a Tesla, Toyota, SpaceX, Airbus (ZEROe) Siemens e Porsche têm desenvolvido combustíveis sintéticos, automóveis com célula combustível e apresentado conceitos para a produção de aviões e foguetes que tenham o hidrogênio como propelente para obtenção de energia. No Brasil, o governo estadual do Ceará está trabalhando em um plano, chamado de *Base One*, para construir uma usina de hidrogênio em 500 hectares de terras comerciais no Porto de Pecém para produzir  $600 \text{ mil t ano}^{-1}$  a partir de 3,4 GW de energia solar e eólica, com investimento de US\$5,4 bilhões (WILSON CENTER, 2021). O Ministério de Minas e Energia apresentou uma proposta de diretrizes chamado Programa Nacional do Hidrogênio (PNH<sub>2</sub>) em 2021, tendo como princípio a valorização do potencial nacional de recursos energéticos, e reconhecendo as diversas fontes para obtenção do hidrogênio (renováveis ou não), bem como aplicações em múltiplos setores da economia (transportes, energia, siderurgia e mineração) (EPE, 2021c; MME, 2021).

Dentre as rotas renováveis, o hidrogênio pode ser obtido por processos térmicos (gaseificação) e da eletrólise em conjunto com energia solar e/ou eólica (possibilitando o armazenamento da energia produzida por usinas solares e parques eólicos). Porém, a gaseificação com uso da biomassa, na forma de resíduos, como matéria-prima se destaca devido ao baixo valor desse recurso, à redução do acúmulo de resíduos sólidos (gerenciamento de resíduos sólidos: lei federal nº 12.305 de 2010) e às possíveis baixas emissões de gases de efeito estufa.

A gaseificação tem como principais vantagens a obtenção de uma mistura gasosa com características energéticas, neutralidade de emissão de gases de efeito estufa e eliminação completa de patogênicos eventualmente presentes no sólido processado. As principais etapas envolvidas na gaseificação de biomassas são: secagem, pirólise e gaseificação do biocarvão. Nesse processo, o uso de vapor de água como atmosfera redutora e de temperaturas superiores

a 750 °C promovem a produção do gás de síntese, que apresenta maior fração de H<sub>2</sub> em sua composição.

A gaseificação da biomassa tem se beneficiado do já bem estabelecido processo de gaseificação do carvão mineral, assim resultando em um rápido desenvolvimento da aplicação de derivados de madeira, inclusive na forma de péletes, em sistemas de gaseificação (ARREGI *et al.*, 2018). Por outro lado, a conversão termoquímica de resíduos agroindustriais e resíduos urbanos, bem como de mistura desses materiais, por meio da gaseificação ainda não é completamente conhecida, isto devido a sua heterogeneidade que dificulta a aplicação direta e fácil de diferentes tipos de biomassa no sistema de gaseificação e mantendo os parâmetros de temperatura e pressão controláveis. Este fato deve-se as diferentes características físico-químicas que pode levar a necessidade de etapas de pré-tratamento (ARREGI *et al.*, 2018; WATSON *et al.*, 2018). As etapas de pré-tratamento envolvem reações de torrefação, que podem auxiliar na densificação da biomassa residual visto que essa pode apresentar algumas características desfavoráveis para a sua aplicação direta em processo de gasificação já existente, além de melhorarem as características de armazenamento e transporte do sólido. Além disso, para atingir a gaseificação, a biomassa deve ser aquecida até as condições termodinâmicas para que as reações de gaseificação ocorram, assim durante o aquecimento a pirólise da biomassa ocorre e os gases liberados podem sofrer reações de reforma. Deste modo, o conhecimento das reações de pirólise é importante.

Diversos estudos associados ao aproveitamento energético dos mais diversos tipos de biomassa (ex. resíduos agrícolas, industriais e urbanos) desenvolvidos no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Na área de aproveitamento energético destacam-se os trabalhos realizados por Virmond *et al.* (2011), Bork (2011), Virmond *et al.* (2012), Virmond *et al.* (2013), Silva Filho (2014), Batistella (2015), Batistella *et al.* (2015), Susin (2015), da Silva Filho *et al.* (2019) e Virmond *et al.* (2021), que avaliaram a geração de energia por meio da pirólise e/ou combustão em termos de eficiência e emissão de poluentes usando como biomassa lodos de frigorífico, lodo sanitário e resíduos agroindustriais. Vieira Neto (2012) e Languer (2015) estudaram as características físico-químicas e a reatividade de biocarvão produzidos a partir do pré-tratamento térmico de lodos sanitários por meio da pirólise para aplicação em sistemas de gaseificação, além disso foram avaliadas as características do bio-óleo produzido pela pirólise

desses resíduos. A pirólise como pré-tratamento para a produção de biocarvão a partir de resíduos agroindustriais aplicada à gaseificação de CO<sub>2</sub> foi estudada por Altamar Consuegra (2013) e Pacioni (2013), enquanto a aplicação na produção de materiais com características favoráveis à adsorção de gases como o CO<sub>2</sub> foi estudada por Alves (2016). Domenico (2013), Collazzo (2013), Pacioni (2017) e Pacioni *et al.* (2016) estudaram a gaseificação com vapor de água de carvões minerais e biocarvão produzido a partir da pirólise de resíduos agroindustriais. O estudo para a avaliação dos parâmetros cinéticos da combustão e pirólise de biomassas por meio de dados termogravimétricos foi realizado por da Silva *et al.* (2018a) e Alves *et al.* (2019a), enquanto que Costa (2019) propôs uma equação para determinar a composição de celulose, hemicelulose e lignina em biomassas a partir do comportamento termogravimétrico e composição característica dos gases da gaseificação com vapor de água. Estudos para a obtenção de gás de síntese utilizando catalisador foi realizado por Tachinski (2018) e Moura-Nickel (2018). Moura-Nickel *et al.* (2019) utilizou catalisador de níquel liofilizado para a obtenção de gás de síntese a partir da reforma a seco de metano e dióxido de carbono.

Acompanhando a linha de pesquisa desenvolvida no LEMA, este trabalho tem por motivação a busca pela utilização e valorização de resíduos agroindustriais por meio da torrefação e gaseificação com vapor de água para a produção de gás de síntese com alta concentração de hidrogênio.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste estudo é avaliar o efeito da torrefação sobre a pirólise e gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água e avaliar a cinética e distribuição dos produtos da reação visando a produção de gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO).

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar e comparar as propriedades físico-químicas das biomassas brutas e torrefadas e de seus respectivos biocarvões;

- Realizar a torrefação das biomassas brutas analisando a evolução dos gases não-condensáveis (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) liberados por cada processo;
- Avaliar a distribuição dos produtos condensáveis liberados pela pirólise das biomassas brutas;
- Avaliar a evolução dos gases não-condensáveis liberados durante a pirólise (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) dos sólidos torrados e
- Avaliar o desempenho da reatividade dos biocarvões sob gaseificação de vapor de água entre as diferentes biomassas e entre as formas bruta e torrefada para uma mesma biomassa;
- Determinar os parâmetros cinéticos da torrefação, da pirólise e da gaseificação com vapor de água das biomassas e avaliar o ajuste de modelos cinéticos aos dados experimentais;
- Comparar a concentração de gás de síntese obtido pela gasificação com vapor de água para as biomassas brutas e torrefadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 BIOMASSA

#### 2.1.1 Aspectos gerais da biomassa

Define-se biomassa como todo material orgânico não-fóssil e biodegradável originado de plantas, animais e micro-organismos, incluindo-se os resíduos florestais, agrícolas, industriais e domésticos, gases e líquidos recuperados de processos de decomposição de materiais orgânicos não-fósseis (BASU, 2013; DA SILVA, 2017).

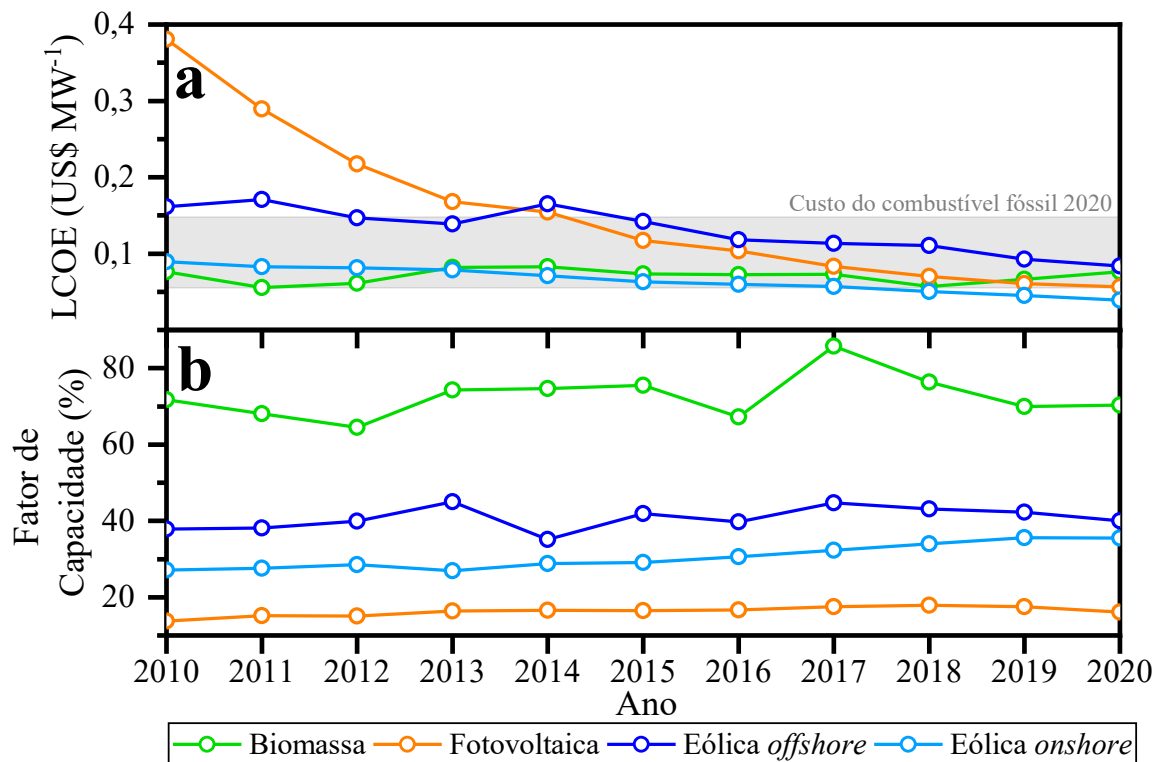
A biomassa é geralmente classificada de acordo com sua origem, podendo ser uma biomassa bruta, quando se tem o intuito de se obter um produto (energia ou compostos químicos) a partir de seu cultivo, ou resíduos originados de plantas, animais e micro-organismos (BASU, 2013). Esses grupos podem ser subdivididos nas seguintes categorias:

- Biomassas terrestres: biomassa florestal (madeira de reflorestamento) e culturas energéticas (gramíneas, milho, soja e sorgo);
- Biomassas aquáticas: algas e plantas aquáticas;
- Resíduos municipais: resíduos sólidos municipais, lodos sanitários e gás de aterro sanitário;
- Resíduos agroindustriais: resíduos da agricultura (casca, palhas, bagaço, etc.), dejetos de animais (bovinos, aves e suínos);
- Resíduos florestais: casca de madeira, folhas e galhos;
- Resíduos industriais: madeira da construção civil, serragem e lodo industrial.

A presença da biomassa nos diferentes setores (agrícola, industrial e municipal), principalmente na forma de resíduos, tem trazido grande destaque na aplicação energética em países de setor agrícola bem desenvolvido devido a características como abundância, neutralidade no balanço mássico das emissões de gases de efeito estufa, flexibilidade na conversão energética, potencial de integração e a diversas políticas de incentivo governamental para a minimização dos impactos ambientais causados pela extração, produção e consumo de combustíveis de origem não-renovável. Essas características combinadas sugerem um interessante potencial da biomassa como fonte de bioenergia, sendo apropriada

para a produção de hidrogênio quando comparada à eletrólise combinada com energia solar e eólica. Essa conclusão baseia-se também nas atuais tendências globais de LCOE (*Levelized Cost of Energy*), que normaliza o custo relativo da energia produzida por diferentes fontes de geração de energia, e fator de capacidade para a biomassa, como mostrado na Figura 1.

Figura 1 – (a) Custos totais médios LCOE e (b) fator de capacidade por tecnologia entre 2010-2020



Adaptador de IRENA (2020)

Os dados da *International Renewable Energy Agency* (IRENA) (2020) demonstram que embora o LCOE para a obtenção de energia por meio da biomassa tenha sido um pouco superior à da solar (fotovoltaica) e eólica (*onshore*) no período entre 2010-2020, o fator de capacidade da biomassa ainda é muito superior ao das demais fonte de energia. Dentro do período de 2010 e 2018 a capacidade instalada para a biomassa como fonte de energia apresentou crescimento significativo para biomassa sólida (4,34 GW ano<sup>-1</sup>) e biogás (1,21 GW ano<sup>-1</sup>), enquanto que os resíduos urbanos (0,70 GW ano<sup>-1</sup>) e biocombustíveis líquidos (0,07 GW ano<sup>-1</sup>) não apresentaram crescimento expressivo (IRENA, 2019). Em 2018,

a geração de bioenergia para geração de energia elétrica aumentou 8%, mantendo a taxa de crescimento médio observada desde 2011. De acordo com IRENA (*International Renewable Energy Agency*) a biomassa até 2030 poderá representar 60% do uso final total de energia renovável e com participação em todos os setores, sendo impulsionada pelas preocupações ambientais e descentralização da matriz energética global (IRENA, 2014). Como exemplo, a China introduziu novas políticas para ampliação de usinas de cogeração utilizando resíduos como fonte de energia a fim de reduzir a utilização do carvão mineral (LIN & HE, 2017).

No Brasil a utilização das energias renováveis representa 48,4% da oferta total de energia, porém, a oferta de energia a partir da biomassa apenas contabiliza o bagaço da cana-de-açúcar (19,1%), madeira como lenha e carvão vegetal (8,9%), lixo (3,3%), biodiesel (1,8%), biogás (0,01%) (EPE, 2021a). A oferta de energia a partir de outros tipos de biomassa apenas representa 0,39% da oferta total, com média entre 2015-2020 de 0,40% (EPE, 2021b), entretanto, o Brasil apresenta grande potencial no setor de bioenergia devido ao forte setor agrícola (WELFLE, 2017; EPE, 2019). Vários fatores, como a geração de energia por indústrias e venda adicional para concessionárias de energia, ainda necessitam de políticas governamentais para a maximização da matriz energética. Porém, existem ainda desafios associados ao seu uso, pois a economia da geração de energia de biomassa é diferente da eólica, solar ou hídrica devido à dependência de disponibilidade de matéria-prima previsível, de origem sustentável, de baixo custo, de necessidade, ou não, de logística de transporte e armazenamento adequado a longo prazo (IRENA, 2020). Tais desafios podem ser contornados com a aplicação de projetos locais para suprimento de energia local, seja na forma de eletricidade ou síntese de combustíveis. Essa alternativa reduz a logística de transporte, disponibilidade e origem sustentável, dado que a matéria-prima será produzida no local e tendo uma maior homogeneidade, porém, são necessárias iniciativas, como a Inovagro (CODEMEC, 2014), para promover o incentivo a desenvolvimento de tecnologias de uso da biomassa. A viabilidade de suprimento local está ligada ao custo de operação e manutenção e a capacidade da geração, estando estes ligados ao custo de instalação. Em alguns casos o suprimento de energia local nem sempre é a melhor alternativa, assim sendo necessário um estudo de caso para a aplicação de uma unidade de produção energética a partir da biomassa.

Os resíduos sólidos gerados dos mais diversos setores econômicos do Brasil ainda são pouco explorados para a aplicação energética devido às diferentes características desses resíduos comparados a combustíveis convencionais (madeira, serragem, pellets de madeira). Dessa forma, para a adequada aplicação energética desses resíduos sólidos é necessário o



prévio conhecimento da viabilidade e características, atrelado a adequado sistema de aproveitamento energético. Nesse contexto, os resíduos agroindustriais representam promissoras fontes energéticas.

Além dos custos anteriormente apresentados (Figura 1), existem diversos desafios relacionados a identificação e caracterização da biomassa para a adequada aplicação energética. O principal fator para a identificação das características da biomassa é devido a sua heterogeneidade, que pode limitar a aplicação de uma determinada biomassa a um processo de conversão. Desse modo, estudar as propriedades físicas e químicas das biomassas como matérias-primas é importante, pois irão impactar em fatores: custos de transporte; pré-tratamento; armazenamento; adequação de diferentes tecnologias de conversão. Alguns tecnologias são relativamente robustas e podem lidar com matérias-primas heterogêneas, enquanto outras requerem maior uniformidade (por exemplo, alguns processos de gaseificação) (IRENA, 2020). As diferentes características das matéria-primas têm sido extensivamente investigadas, tanto na distribuição morfológica quanto na estrutura química e física, devido à complexa natureza química da biomassa (FIORENTINO *et al.*, 2017).

### 2.1.2 Composição

A biomassa vegetal é derivada do processo de fotossíntese que ocorre pela reação química entre o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e luz solar, catalisada pela clorofila (BASU, 2013). A fotossíntese favorece a formação de diferentes cadeias de hidrocarbonetos ( $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_p$ ) e a liberação de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) residual da reação. A biomassa vegetal é composta majoritariamente pela hemicelulose, celulose e lignina (BASU, 2013; WANG *et al.*, 2017).

A celulose é um polissacarídeo macromolecular que é constituído de uma longa cadeia de células unitárias de D-glucoparinose (glicose) unidas por ligações 1-4 em configuração  $\beta$  ( $\beta$ -1,4-glicosídicas) e apresenta alto massa molecular ( $10^6$  ou mais). As moléculas de celulose apresentam uma ordenação randômica, com tendência de formar ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular que favorece um empacotamento entre as moléculas. Esse empacotamento eleva a densidade da estrutura química formando regiões cristalinas, enquanto uma pequena porção, que não sofre o empacotamento, apresenta baixa

densidade e, conseqüentemente, forma uma região amorfa (COLLARD & BLIN, 2014; WANG *et al.*, 2017; DHYANI & BHASKAR, 2018).

Diferente da celulose, a hemicelulose é composta por monossacarídeos não-celulósicos de cadeia curta, e apresenta uma estrutura amorfa e ramificada com baixo peso molecular e grau de polimerização (~100-200). As unidades de monossacarídeos frequentemente encontradas na hemicelulose são as hexoses (glicose, manose e galactose), pentoses (xilose e arabinose) e outros sacarídeos (ramnose e frutose), que estão intimamente associadas com a celulose, contribuindo para a composição estrutural da biomassa vegetal. As hemiceluloses são geralmente nomeadas de acordo com os blocos de polímeros que as compõe, por exemplo glucuronoxilano, galactoglucomanano, arabinoglucuronoxilano, xilanglucose, xiloglucano e arabinoxilano etc (ROWELL, 2005; BASU, 2013; COLLARD & BLIN, 2014; WANG *et al.*, 2017).

A lignina, por sua vez, é uma macromolécula amorfa de matriz aromática com diversas ramificações e ligações químicas cruzadas, assim adicionando força e rigidez às paredes celulares. Essa estrutura complexa protege a celulose e hemicelulose de ataques oxidativos, além de conferir rigidez à biomassa vegetal. Na matriz aromática são encontradas unidades formadas por ligações entre grupos fenil e uma cadeia lateral de propil, sendo chamadas de unidades de fenilpropano. Três unidades monoméricas geralmente encontradas são: o álcool p-cumarílico (4-(3-hidroxi-1-prop-1-enil)fenol), álcool coniferílico (3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)) e álcool sinapílico (Propanal,3-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenol)) (ROWELL, 2005; UPTON & KASKO, 2016; WANG *et al.*, 2017; DHYANI & BHASKAR, 2018). A distribuição de concentrações de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa vegetal pode variar entre tipos, espécies e até mesmo entre as partes morfológicas da biomassa vegetal, tal como observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição de celulose, hemicelulose e lignina de algumas biomassas vegetais

Biomassa	Lignocelulose (% b.s.)		
	Hemicelulose	Celulose	Lignina
Mesocarpo do coco-da-baía	13,6	27,8	36,0
Endocarpo do coco-da-baía	48,8	20,0	30,0
Casca de algodão	18,5	48,7	22,3
Casca de amendoim	18,7	35,7	30,2
Sabugo do milho	40,7	38,4	9,1
Palha do milho	26,0	37,5	18,7
Casca de arroz	22,0	42,0	17,0
Talo de sorgo	42,5	20,0	25,0
Casca da soja	13,7	67,6	4,9
Bagaço de cana-de-açúcar	9,2	58,2	13,4
Palha da cana-de-açúcar	14,0	32,0	23,0
Palha de trigo	30,0	42,0	13,0

Fonte: Cardoen *et al.* (2015)

Além da lignocelulose (celulose, hemicelulose e lignina), a biomassa vegetal apresenta uma pequena concentração de extratos orgânicos e compostos inorgânicos. Os extratos orgânicos não constituem paredes ou camadas celulares. Esses componentes não-estruturais são geralmente constituídos de gorduras, ácidos graxos, ceras, resinas, proteínas, e outros compostos orgânicos (SINGH *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017). Esses compostos orgânicos atuam intermediando o metabolismo da planta (reserva energética), além de impedir os ataques microbianos e de insetos (PACIONI, 2017). Os compostos inorgânicos, comumente chamado de cinzas, presentes em maior concentração na biomassa vegetal, são geralmente o potássio, cálcio, sódio, magnésio e silício, enquanto que compostos como alumínio, titânio, vanádio, cobalto e níquel são encontrados em baixíssimas concentrações (WANG *et al.*, 2017). Similar à lignocelulose, a concentração de extrativos e cinzas pode variar de acordo com a biomassa, espécie, solo, cultivo e estocagem.

A identificação e caracterização das propriedades inerentes da biomassa pode ser considerada o primeiro passo para a seleção de uma rota de conversão, sendo esses dados úteis para o desenvolvimento de sistemas que utilizem a biomassa eficientemente como matéria-prima (CAI *et al.*, 2017). Tais características são associadas a eficiência e redução de custos em todo o processo de logística (coleta, manuseio, armazenamento e transporte), tornando-se essencial seu conhecimento (MALLADI & SOWLATI, 2018). Além da logística,

essas propriedades podem ser diretamente relacionadas às características de conversão energética, sugerindo a adequada forma de implementação e os possíveis problemas ambientais, podendo ainda indicar necessidade ou não de etapas de pré-tratamento (CAI *et al.*, 2017; DA SILVA, 2017). Dentre as características físico-químicas, as frequentemente avaliadas são tamanho de partícula, teor de umidade, teor de cinzas, teor de matéria volátil, teor de carbono fixo, composição elementar orgânica e inorgânica, fusibilidade das cinzas, capacidade de moagem, temperatura de viscosidade crítica, poder calorífico, propriedades térmicas a uma determinada atmosfera e composição química.

Diversos estudos investigaram os efeitos das propriedades físico-químicas da biomassa e seu desempenho na conversão energéticas. Patuzzi *et al.* (2021) mapeou 42 pequenas unidades de gaseificação na província autônoma *di Bolzano–Alto Adige* (Itália) e relatou que proprietários de unidades de gaseificação tendem a adquirir biomassa com teor de umidade entre 5-10%, isso devido aos para todas as tecnologias observadas (leito fluidizado, corrente descendente e leito fixo). A principal biomassa utilizada nessas unidades de gaseificação é a madeira na forma de cavaco e pélletes, com umidade inferior a 12%, cinzas inferiores a 1% e poder calorífico inferior entre 15,9-18,1 MJ kg<sup>-1</sup>. Nesse trabalho foi também relatado que grande número de proprietários argumenta que a utilização de cavaco e pélletes pode ser substituída por resíduos agroindustriais com algumas pequenas modificações. Porém é indicado no estudo que os baixos teores de umidade e cinzas são parâmetros cruciais para o funcionamento ininterrupto dos reatores, e que biocarvões de biomassas da mesma espécie podem apresentar diferentes características. Por outro lado, o maior teor de umidade pode ser benéfico em sistemas de gaseificação com vapor de água (GARCÍA *et al.*, 2014; BRONSON *et al.*, 2016). De acordo com os resultados obtidos por Bronson *et al.* (2016) em gaseificador de leito fluidizado, maior teor de umidade resultou em aumento na razão H<sub>2</sub>/CO (hidrogênio-monóxido de carbono) do gás de síntese produzido por resíduos florestais. Por outro lado, o reator requer mais energia para vaporizar a água, processo muito dispendioso energeticamente e conseqüente redução da eficiência térmica do gaseificador.

Outro parâmetro importante é o conteúdo de cinzas, dado que essa fração sólida inorgânica pode gerar incrustações e escória, conseqüentemente, reduzindo a eficiência de gaseificadores. Collot (2006) indica que fusibilidade, capacidade de moagem, composição das cinzas, temperatura de viscosidade crítica e teor de cinzas são características úteis para identificar o melhor projeto e a melhor tecnologia de gaseificador. Informações qualitativas

das cinzas das biomassas podem ser obtidas a partir dos índices de escória e incrustação: razão das concentrações de base/ácido (B/A), aglomeração de leito (BAI) e incrustação (FuI), os quais podem indicar a probabilidade de aglomeração no sistema de gaseificação e são apresentados na Tabela 2 (GARCIA-MARAVÉR *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Tabela 2 - Índices e indicação de faixa de probabilidade de formação de escória e incrustação

Índice	Faixa	Escória e incrustações
$B/A = \frac{Fe_2O_{3(\%)} + CaO_{(\%)} + MgO_{(\%)} + Na_2O_{(\%)} + K_2O_{(\%)}}{SiO_{2(\%)} + Al_2O_{3(\%)} + TiO_{2(\%)}}$	<0,5	Baixo
	0,5–1	Médio
	1–1,75	Alto
	>1,75	Extremamente Alto
$BAI = \frac{Fe_2O_{3(\%)}}{Na_2O_{(\%)} + K_2O_{(\%)}}$	<0,15	Alto
	<0,6	Baixo
$FuI = (B/A) \left( Na_2O_{(\%)} + K_2O_{(\%)} \right)$	0,6–40	Médio
	>40	Alto

A razão base/ácida (B/A) é utilizada para prever o comportamento do depósito de cinzas, além de ser um bom indicador de fusibilidade das cinzas (PRONOBIS, 2005; TORTOSA MASIÁ *et al.*, 2007; GARCIA-MARAVÉR *et al.*, 2017). Esta equação relaciona a razão entre a soma de óxidos básicos e ácidos presente nas cinzas. Os compostos básicos das cinzas ( $Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O$ ) tendem a diminuir sua temperatura de fusão, enquanto os compostos ácidos são aqueles que têm elevada temperatura de fusão ( $SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$ ). Se a razão B/A for menor que 0,5, entre 0,5-1,0, entre 1,0-1,75 e maior que 1,75, a tendência de escória é baixa, média, alta e altíssima, respectivamente. Os altos valores de B/A representam um efeito negativo para a formação de aglomeração, porém, os compostos básicos Fe, K e Na auxiliam nas reações catalíticas das reações de gaseificação com vapor de água, como observado por Skoulou *et al.* (2009). Skoulou *et al.* (2009) avaliaram a gaseificação com vapor de água do caroço da azeitona em um reator de leito fixo e observaram que a remoção de metais alcalinos presentes poderia evitar a formação de

misturas eutéticas, por outro lado a remoção desses metais reduziu o efeito catalítico nas reações de reforma do alcatrão, assim, produzindo menos  $H_2$ . De acordo com Gou *et al.* (2018) a presença de metais alcalinos juntamente com compostos à base de ferro têm um efeito catalítico nas reações de decomposição do alcatrão para reações até  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , porém podendo ocorrer aglomeração do leito. Desse modo, o índice de aglomeração de leito (BAI) pode auxiliar na seleção da biomassa a partir do conhecimento da composição de  $Fe_2O_3$  e  $Na_2O+K_2O$  presentes nas cinzas. Esse índice está relacionando a composição das cinzas com as aglomerações em reatores de leito fluidizado (VAMVUKA & ZOGRAFOS, 2004; GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2017). Se BAI for inferior a 0,15, isso sugere que pode ocorrer aglomeração. Outro índice interessante que correlaciona sódio e potássio na biomassa é o índice de incrustação (FuI). O índice FuI correlaciona a razão entre óxidos básicos e ácidos como o  $Na_2O$  e  $K_2O$  presentes nas cinzas, associando os efeitos de formação de compostos eutéticos de baixas temperaturas de fusão, causando assim, formação de escória e incrustação (TORTOSA MASIÁ *et al.*, 2007). O valor de FuI menor que 0,6 indica baixa probabilidade de incrustação, entre 0,6-40, indica tendência à incrustação e quando superior a 40 tem-se uma alta probabilidade de incrustação. Esta tendência de formação de escoria foi observado por Akkache *et al.* (2016) na co-gaseificação de resíduos de madeira e lodo sanitário em um reator de leito fixo. Neste estudo foi observado que o uso do lodo sanitário (FuI=0,19) provocou menor formação de escória e incrustação quando comparado com o resíduo de madeira (FuI=0,92), o qual pôde ser relacionado com o índice de incrustação.

Como apresentado anteriormente, a composição dos compostos inorgânicos da biomassa, como metais alcalinos (K e Ca) e alcalino-terrosos (Mg), podem apresentar efeito catalítico nas reações de pirólise, como diminuir a temperatura de decomposição e a energia de ativação da decomposição térmica, além de aumentar rendimento de bio-óleo e o rendimento de carvão (WANG *et al.*, 2017). De acordo com Dupont *et al.* (2016), o efeito catalítico dos compostos orgânicos pode ser avaliado a partir da razão de potássio, sílica e fósforo ( $K/(Si+P)$ ), onde valores menores que 1 indicam efeito desprezível, enquanto que valores maiores que 1 indicam efeito significativo na gaseificação com vapor de água.

Costa (2019) observou a interação entre as diferentes concentrações de celulose, hemicelulose e lignina na gaseificação com vapor de água, notou que a lignina representa o componente principal para o aumento na produção de  $H_2$ . Zhang *et al.* (2019b) demonstrou que o aumento do tamanho da partícula de biomassa resulta em uma redução na produção de

H<sub>2</sub> devido ao aumento da resistência à transferência de calor pela redução da área de contato entre a biomassa e o agente gaseificante.

O conteúdo e composição de voláteis e carbono fixo são igualmente importantes, principalmente em reatores de leito fluidizado, dado que existe uma interação entre voláteis produzidos no reator com o biocarvão quando ainda no leito (LI, 2013). Essa interação se deve à contínua adição de biomassa no reator, assim liberando voláteis que envolvem a partícula de biocarvão, onde o biocarvão é eliminado do reator quando a força de arrasto é superior ao peso do biocarvão. Nessas condições, os voláteis sofrerão reações de reforma na fase homogênea e o biocarvão sofrerá a reações de reforma heterogêneas, assim, pode ocorrer interação entre biocarvão e voláteis devido aos radicais intermediários formados (LI, 2013). Ma *et al.* (2021) avaliaram a interação entre voláteis-biocarvão na gaseificação com CO<sub>2</sub> de estrume de vaca e carvão betuminoso em um leito fixo dividido em duas partes, e observaram que a interação volátil-carvão inibe a reatividade de gaseificação do carvão, onde é observado uma diminuição na reatividade com o aumento da temperatura de gaseificação. Song *et al.* (2015) avaliaram as interações voláteis-biocarvão na gaseificação com vapor de água de palha de arroz em um reator de leito fluidizado de dois estágios, observando que o vapor de água tem efeitos mais significativos na reforma de anéis aromáticos da fase líquida, enquanto interações voláteis-biocarvão provocaram o aumento da quebra dos anéis aromáticos.

O poder calorífico superior (PCS) pode ser obtido empiricamente a partir das correlações de Channiwala e Parikh (2002) (Equação ( 1 )) e Parikh e Channiwala (2005) (Equação ( 2 )), o qual levam em consideração os dados da composição elementar e imediata, respectivamente. A correlação que utiliza os dados de análise elementar tem um erro absoluto de 1,45% para gases, líquidos e sólidos entre as faixas de massa de 0,00% <C <92,25%, 0,43% <H <25,15%, 0,00% <O <50,00%, 0,00% <N <5,60%, 0,00% <S <94,08% e 0,00% <Cinza <71,40%, todos em base seca. A correlação que leva em consideração os dados da análise imediata apresenta um erro de 3,74% e é válida para sólidos que contenham entre 1,0–91,5% de carbono fixo, 0,92–90,6% de material volátil e 0,12–77,7% de cinzas em base seca.

$$\begin{aligned}
 \text{PCS}_{(\text{MJ kg}^{-1})} = & 0,3491C_{(\%)} + 1,1783H_{(\%)} + 0,1005S_{(\%)} - 0,1034O_{(\%)} - 0,0151N_{(\%)} \\
 & - 0,0211Z_{(\%)}
 \end{aligned}
 \tag{ 1 }$$

$$PCS_{(MJ\ kg^{-1})} = 0,3536CF_{(\%)} + 0,1559H_{(\%)} - 0,0078Z_{(\%)} \quad (2)$$

$$PCI_{(MJ\ kg^{-1})} = PCS_{(MJ\ kg^{-1})} - 0,2183H_{(\%)} \quad (3)$$

Para a torrefação, os dados de análise elementar, imediata e termogravimétrica podem ser utilizados para a avaliação das características de melhora usando tratamento térmico. Várias relações podem ser encontradas na literatura para caracterizar a melhora nas características do sólido torrado, dentre elas têm-se as remoções de C, H e O (descarbonização, desoxigenação e desidrogenação), o enriquecimento de carbono, o fator de melhoramento e severidade da torrefação (Tabela 3) (CHEN *et al.*, 2015b).

Tabela 3 – Índices para qualificação do material torrado

Índice	Equação
Índices de descarbonização, desoxigenação e desidrogenação <sup>a, b</sup>	$D\Phi(\%) = 100 - Y_m \frac{\Phi_{\text{torrefado}}}{\Phi_{\text{biomassa}}}$
Índice de enriquecimento de carbono <sup>c</sup>	$CE_{(\%)} = 100 \left( \frac{C_{\text{torrefado}}}{C_{\text{biomassa}}} - 1 \right)$
Fator de melhoramento	$\mathcal{E}_f(\%) = \frac{PCS_{\text{torrefado}}}{PCS_{\text{biomassa}}}$
Índice de severidade da torrefação <sup>d</sup>	$TSI = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\text{ref}}}$
Fator de melhora no rendimento do biocarvão <sup>b</sup>	$\xi = \frac{Y_{\text{char-tor}}}{Y_{\text{char-biomassa}}}$

a:  $\Phi$  representa C para descarbonização, O para desoxigenação e H para desidrogenação; b:  $Y$  é o rendimento da torrefação (%) com base seca e livre de cinzas para  $D\Phi$  e base seca para  $\xi$ ; c: C representa o conteúdo de carbono no sólido torrado e biomassa bruta em uma base seca e livre de cinzas; d:  $\Delta m$  é a diferença de massa em base seca na condição experimental específica e que varia com o tempo, enquanto  $\Delta m_{\text{ref}}$  é a diferença de massa de referência (T=300 °C e t=60 min)

Os índices de descarbonização (DC), desoxigenação (DO) e desidrogenação (DH) são obtidos da análise elementar da biomassa bruta e torrefada, indicando basicamente a quantidade de C, H e O que foram removidos da estrutura lignocelulósica. Esse índices são de grande importância, pois estão diretamente relacionados à razão de H/C e O/C no diagrama de



van Krevelen (ZHANG *et al.*, 2019a; DA SILVA *et al.*, 2020b). O índice de enriquecimento de carbono (CE) da biomassa torrificada também utiliza os dados da análise elementar para as biomassas e sólidos torrados, entretanto, esse parâmetro tem por finalidade avaliar a carbonização da biomassa quando torrefada (ZHANG *et al.*, 2019a; DA SILVA *et al.*, 2020b). A partir dos dados de poder calorífico superior (PCS) e rendimento da torrefação ( $Y_m$ ) podem ser obtidos os índices de fator de melhoramento ( $\epsilon_f$ ) e severidade da torrefação (TSI), que são indicadores importantes para a avaliação do desempenho da torrefação e seleção de procedimentos de torrefação ideais. O fator de melhoramento é relacionado com a densificação energética da biomassa quando torrefada, assim, os valores de PCS para a biomassa bruta e torrefada são utilizados para a avaliação do índice  $\epsilon_f$  (ZHANG *et al.*, 2018). O índice de severidade da torrefação (TSI) é geralmente usado para identificar o comportamento de torrefação de um sólido e a sensibilidade às mudanças nas condições de torrefação, que é expresso pela relação de uma condição operacional (temperatura e tempo) ao decorrer do tempo experimental com uma referência condição operacional, que é geralmente a máxima intensidade de gaseificação avaliada (ZHANG *et al.*, 2018; NIU *et al.*, 2019; ALVES *et al.*, 2020). Desse modo, a equação leva em consideração as diferenças de massa entre os dados experimentais e aqueles em que houve a condição de torrefação mais severa.

## 2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO

Baseado nas características físico-químicas da biomassa e do produto desejado, é possível selecionar a rota de conversão e/ou sistema energético que melhor se adequa. As tecnologias de conversão são divididas em dois grandes grupos: a rota de conversão biológico/químico e a rota de conversão termoquímicos. A rota biológica/química ocorre por meio de agentes biológicos (bactérias e enzimas) ou químicos, enquanto as rotas termoquímicas convertem a biomassa por meio de tratamento térmico. Na rota termoquímica são incluídos os processos de combustão, pirólise, gaseificação, liquefação e torrefação. Nesses processos são obtidos energia na forma de calor, por meio da queima direta da biomassa (combustão), e produtos líquidos, gasosos e sólidos (pirólise, gaseificação, liquefação e torrefação) com características energéticas. Nos tópicos subsequentes será

apresentada uma breve descrição dos processos de torrefação, pirólise e gaseificação, que são foco deste trabalho.

### 2.2.1 Torrefação

A torrefação é um processo de conversão térmica que ocorre em temperaturas moderadas (inferiores às de pirólise), na ausência de oxigênio ou com ar atmosférico, porém, com concentração controlada e temperaturas abaixo do ponto de ignição do sólido. A torrefação utiliza baixas taxas de aquecimento (inferior a  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) para permitir a maximização do rendimento do produto sólido e baixa produção de produtos gasosos e líquidos. Essa baixa taxa de aquecimento proporciona a identificação de duas principais etapas: etapa de secagem ( $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e etapa de torrefação ( $200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). A temperatura de torrefação é frequentemente atribuída a uma “intensidade”, estando ela associada as características de decomposição das biomassas. A torrefação pode ser dividida em condições de intensidade amenas ( $175\text{-}235\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), moderadas ( $235\text{-}275\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e severas ( $275\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (CHEN & KUO, 2011; BASU, 2013; DAI *et al.*, 2019). A torrefação amena ocorre geralmente a decomposição da hemicelulose, deixando a lignina e a celulose praticamente inalteradas, assim, tem-se a retenção da quantidade máxima de massa e energia da biomassa. A torrefação moderada ocorre a parcial decomposição da celulose, resultando em uma perda de massa e energia da biomassa seca quando comparada a condição amena. A torrefação severa é caracterizada pela despolimerização da lignina, celulose e qualquer hemicelulose remanescente, tendo como resultado uma elevada perda de massa e energia, porém garantindo uma maior densidade de energia na biomassa torrada (MAMVURA & DANHA, 2020).

Para a biomassa, a torrefação é realizada entre as temperaturas de  $200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pois nestas temperaturas tem-se a desoxigenação e despolimerização parcial por meio das reações de descarboxilação (liberação de  $\text{CO}_2$ ) e descarbonilação (liberação de  $\text{CO}$ ) da hemicelulose, celulose e lignina. Além da taxa de aquecimento e temperatura, o tempo de residência representa um parâmetro secundário nos processos de conversão, como a torrefação, pois a descarboxilação e descarbonilação ocorre lentamente em baixas temperaturas. O tempo de residência pode variar entre 10 e 60 min como observado em diversos trabalhos (STRANDBERG *et al.*, 2015; MARTÍN-LARA *et al.*, 2017; ÁLVAREZ *et al.*, 2018). A combinação ideal de temperatura de torrefação e tempo de duração deve ser determinada para melhorar a viabilidade econômica da torrefação (DAI *et al.*, 2019). Outros parâmetros, como

razão O/C e H/C são frequentemente avaliados por possuírem relação direta com o poder calorífico do sólido (ÁLVAREZ *et al.*, 2018).

Em unidades de torrefação, o processo é dividido em várias etapas, entre elas manuseio de biomassa, preparação, secagem, torrefação e resfriamento de produto. A seleção do reator bem como o produto desejado é importante para a seleção do *design* do reator de torrefação. Os principais reatores de torrefação encontrados são: reator convectivo (leito fixo), leito fluidizado, reator de tambor rotativo, reator de esteira helicoidal (*auger reactor*) e reator vibracional elétrico (BASU, 2013). De acordo com Ribeiro *et al.* (2018), nesses reatores, o sólido produzido deve ser homogêneo e com coloração não similar à do *char*, para permitir rendimento suficiente e facilitar a densificação, assim aplicando em processos subsequentes.

Diferente da pirólise, a torrefação tem como objetivo melhorar as características físico-químicas e energéticas da biomassa vegetal por meio da redução do teor de umidade, concentração de oxigênio, massa molecular e do teor de voláteis (MAMVURA & DANHA, 2020; YEK *et al.*, 2021). Dessa forma, a torrefação pode ser definida como um pré-tratamento. Em contrapartida, apesar da melhora nas características energéticas, a despolimerização proporciona uma redução de massa final do sólido. Álvarez *et al.* (2018) indica que embora melhores características energéticas possam ser obtidas com o uso da temperatura, fatores como o rendimento de sólido final e rendimento energético devem estar próximos de 80% e 90%, respectivamente. Quando se deseja a aplicação em processos de combustão, o rendimento mássico após a torrefação deve ser maximizado, porém a aplicação em processo de gaseificação leva a necessidade da remoção de alguns voláteis, a fim de se evitar a liberação de compostos ácidos que podem causar a geração de alcatrão e dificultar a operação nesses equipamentos. De acordo com Lu *et al.* (2021) indica que as biomassas com elevado teor de umidade, hemicelulose e lignina tem uma maior probabilidade de gerar alcatrão, quando comparado a aquelas biomassas que tem elevado conteúdo de celulose. Deste modo, os autores indicam que a remoção de dos voláteis da biomassa bruta tem como resultado a redução na formação de alcatrão na gaseificação. Dudyński *et al.* (2015) realizou a gaseificação de péletes de serragem bruta e torrefada a temperatura entre 250-270 °C na presença de ar e foi observado diferenças entre a gaseificação de cada biomassa, onde a temperatura no interior do gaseificador foi maior para os péletes torrados, enquanto taxa de

gaseificação e formação de alcatrão foram reduzidos da ordem de duas vezes inferior ao uso da biomassa bruta.

O aumento da temperatura proporciona um menor rendimento de sólido e eleva a concentração de gases e líquidos. De acordo com Chen *et al.* (2018c), a maioria dos estudos de torrefação utilizou reatores de leito fixo em escala laboratorial e cromatografia em fase gasosa, pois são métodos eficazes e adequados para estudar a evolução dos principais componentes da biomassa durante conversão térmica. Chen *et al.* (2018a) observou que a concentração de compostos orgânicos na fração líquida aumenta de acordo com a elevação da temperatura de torrefação. Além disso, os autores mostraram que em baixas temperaturas (<270 °C) ácidos e furanos são encontrados em maior concentração, enquanto a fração de compostos fenólicos se torna significativa em temperaturas acima de 270 °C. A remoção de umidade, além de aumentar a densidade energética, aumenta a resistência à biodegradação, evitando a perda de qualidade do material e possíveis danos, como explosões, em silos de armazenamento, assim com manuseio e armazenamento mais fácil e barato (CHEN *et al.*, 2018b).

O efeito da torrefação como pré-tratamento para combustão, pirólise e gaseificação tem sido bastante destacada devido às características do sólido obtido por esse processo. Chen *et al.* (2015a) estudou o efeito da torrefação na pirólise do talo de algodão, onde foi identificado um efeito no rendimento dos produtos de pirólise. Os sólidos torrados em temperaturas mais elevadas quando submetidos a pirólise resultaram em um aumento no rendimento de biocarvão final de 33% (biomassa bruta) para 53% (biomassa torrefada a 280 °C). Huang *et al.* (2019) avaliaram o efeito da torrefação de resíduos de alimentos ricos em amido na gaseificação com vapor de água, observando que a torrefação proporciona um aumento no rendimento final de H<sub>2</sub> na gaseificação, além de um significativo aumento no rendimento do gás de síntese. Li *et al.* (2018) avaliou a relação entre reatividade e estrutura de *pinus* torrados em diferentes condições de torrefação. Foi observado que essa biomassa sofreu redução de ligações -OH pelas reações de decomposição parcial e reticulação da lignocelulose, resultando na melhora da reatividade na pirólise e menores razões H/C e O/C. Por outro lado, a gaseificação do *pinus* teve menor reatividade devido à possibilidade de ocorrência de recondensação e grafitização, que provocaram a eliminação de sítios ativos na superfície do biocarvão. Observou-se uma relação estrutura- reatividade (H/C e a reatividade).

Na torrefação, os parâmetros cinéticos podem ser determinados a partir de programação isotérmica e não-isotérmica. No método isotérmico o sólido é exposto a uma

atmosfera previamente aquecida, dessa forma o sólido, em temperatura inicialmente ambiente, é subitamente aquecida a uma taxa de aquecimento (relação entre temperatura e tempo) controlada pela condutividade térmica do sólido (BATES & GHONIEM, 2014). A desvantagem da avaliação dos parâmetros cinéticos a partir de analisadores termogravimétricos é a necessidade de uma inicial taxa de aquecimento para a temperatura de torrefação desejada, assim tem-se dois estágios: etapa de aquecimento e isoterma. Ren *et al.* (2013) realizou o estudo cinético da torrefação de péletes de serragem em um analisador termogravimétrico usando uma programação com taxa de aquecimento inicial de  $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de torrefação desejada. Similarmente, Chen *et al.* (2014) realizou ensaios de torrefação utilizando uma taxa de aquecimento de  $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  na etapa inicial. Para a avaliação dos parâmetros cinéticos da torrefação pode ser utilizado os dados de massa após a etapa de volatilização da água, ou seja, uma temperatura superior a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Como exemplo, Ren *et al.* (2013) utilizou a massa inicial como sendo a massa do sólido ao atingir  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por outro lado, baixas taxas de aquecimento ( $5\text{-}10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) podem ser utilizadas no estudo cinético da torrefação de biomassa, como os realizados por Singh *et al.* (2019), Pahla *et al.* (2018) e Ramos-Carmona *et al.* (2018).

A cinética para os processos termoquímicos é geralmente baseada em um processo de conversão heterogêneo no qual uma partícula sólida é convertida em gás pelo aumento da temperatura ou ação de algum agente. De acordo com Alves *et al.* (2019a), a geração de compostos gasosos do sólido é promovido pela quebra das ligações químicas, e dessa forma a perda de massa é o principal dado experimental a ser observado para avaliar os parâmetros cinéticos. O uso de dados de perda de massa em analisadores termogravimétricos tem sido frequentemente explorado por diversos estudos a fim de determinar os parâmetros cinéticos das reações termoquímicas (PACIONI, 2017; DA SILVA *et al.*, 2018b; DOMENICO *et al.*, 2018; ALHUMADE *et al.*, 2019; ALVES *et al.*, 2019c; AWANG *et al.*, 2019; DA SILVA *et al.*, 2019b; MUMBACH *et al.*, 2019). A conversão ( $X$ ) do sólido em gás é comumente determinado pela variação da massa detectada pelo analisador termogravimétrico, sendo representada pela Equação (4).

$$X = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_{\infty}} \quad (4)$$

Onde  $m_0$ ,  $m_\infty$  e  $m(t)$  representam a massa inicial ( $t = 0$ ), a massa final ( $t = \infty$ ) e a massa em observada em cada instante  $t$ , respectivamente. Por sua vez, a taxa de conversão, ou taxa de transformação, em uma reação heterogênea (sólido para gás) é fundamentalmente regida pelo produto entre a constante de velocidade ( $k(T)$ ) e a função que descreve essa reação (Equação ( 4 )). A constante de velocidade é independente da concentração dos reagentes e pode ser expressa pela equação de *Arrhenius* ( $k_0 e^{-E_a/RT}$ ).

$$\frac{dX}{dt} = k(T) f(X) = k_0 e^{-E_a/RT} f(X) \quad (5)$$

Onde,  $k_0$  ( $\text{min}^{-1} \text{Pa}^n$ ) representa o fator pré-exponencial,  $E_a$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) representa a energia de ativação,  $T$  (K) é a temperatura e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

Para o estudo cinético são necessários no mínimo três isotermas entre as temperaturas de 175-300 °C na ausência, ou não, de oxigênio. Diversos métodos de cálculo dos parâmetros cinéticos são obtidos na literatura, entre eles os mais comumente utilizados são o modelo cinético de uma etapa ( $n$ -ordem) e o modelo cinético de duas etapas (*two-steps model*) (CHEN *et al.*, 2014; SHANG *et al.*, 2014; GUL *et al.*, 2017; ÁLVAREZ *et al.*, 2018; DUAN *et al.*, 2020; NGUYEN *et al.*, 2020; CHAI *et al.*, 2021; CHEN *et al.*, 2021b).

Um modelo cinético de uma etapa é caracterizado pela simplicidade de obtenção dos modelos e parâmetros cinéticos da torrefação. Nesse tipo de modelo todas as reações ocorrem ao mesmo tempo, *i.e.*, considera-se que apenas uma reação pode descrever a soma de todas as demais reações paralelas. Neste método, os parâmetros cinéticos da torrefação podem ser obtidos utilizando como base a Equação ( 5 ). Na literatura, alguns estudos têm realizado estudo cinético da torrefação utilizando o modelo de reação de  $n$ -ordem (CHEN *et al.*, 2014; ÁLVAREZ *et al.*, 2018; DUAN *et al.*, 2020). Dessa forma a Equação ( 5 ) torna-se:

$$\frac{dX}{dt} = k(T)(1-X)^n \quad (6)$$

Onde  $n$  representa a ordem da reação da torrefação,  $k(T)$  é a constante de velocidade,  $X$  a conversão e  $t$  o tempo. A solução analítica da Equação ( 6 ) é obtida por linearização e os valores de  $n$  atribuídos até atingir um valor que descreva o perfil. Embora bastante utilizado e

simples, este método apresenta a deficiência na descrição de reações complexas de decomposição da estrutura lignocelulósica (DAI *et al.*, 2019). Diante dessa limitação, Di Blasi e Lanzetta (1997) propuseram que a torrefação da estrutura lignocelulósica pode ser descrita como um processo de duas etapas. Inicialmente, essa proposta foi aplicada para a descrição do mecanismo de decomposição da xilana, porém diversos trabalhos têm utilizado como uma alternativa para estimar os parâmetros cinéticos da torrefação de biomassas (SHANG *et al.*, 2013; GUL *et al.*, 2017; NGUYEN *et al.*, 2020; CHAI *et al.*, 2021; CHEN *et al.*, 2021b). O modelo de duas etapas assume que as diversas reações paralelas de decomposição durante a torrefação ocorrem por meio de duas etapas, *i.e.*, a completa decomposição do reagente ocorre por meio de duas reações consecutivas como mostrado na Reação (R - 1).



Na Reação (R - 1), [A] representa a concentração da biomassa bruta que será convertido a um intermediário de concentração [A\*] pela sua decomposição, liberando compostos voláteis [V<sub>1</sub>]. Na sequência, o intermediário é decomposto termicamente em voláteis [V<sub>2</sub>] e no produto sólido [P] (biomassa torrefada) (CHEN *et al.*, 2021b). Assim, o modelo de duas etapas assume quatro diferentes reações, sendo essas relacionadas às constantes de velocidade  $k_{[A^*]}$ ,  $k_{[P]}$ ,  $k_{[V_1]}$  e  $k_{[V_2]}$  e com equações expressas como:

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_{[A^*]} + k_{[V_1]})[A] \tag{7}$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_{[A^*]}[A] - (k_{[P]} + k_{[V_2]})[A^*] \tag{8}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{[P]}[A^*] \tag{9}$$

$$\frac{d[V_1]}{dt} = k_{[V_1]}[A] \tag{10}$$

$$\frac{d[V_2]}{dt} = k_{[V_2]}[A^*] \tag{11}$$

As equações mostradas acima são todas assumidas como reações de primeira ordem, onde a constante de velocidade  $k(T)$  pode ser obtida a partir da equação de *Arrhenius* ( $k_0 e^{-E_a/RT}$ ) para cada produto das reações em (R - 1). Para o cálculo das reações, assumi-se que a concentração quando  $t=0$  é zero para todos os produtos da torrefação ( $[A^*] = [P] = [V_1] = [V_2] = 0$ ) e a concentração do reagente é  $[A]=[A]_0$ . Também é definido duas constantes arbitrárias que representa a soma das constantes de velocidade das reações de decomposição de A ( $K_1=k_{[A]}+k_{[V_1]}$ ) e A\* ( $K_2=k_{[A^*]}+k_{[V_2]}$ ). Com todas essas condições, é possível calcular as concentrações dos produtos e reagentes durante o processo de torrefação por meio das seguintes equações:

$$[A]=[A]_0 e^{-K_1 t} \quad (12)$$

$$[A^*]=\frac{k_{[A^*]}[A]_0}{K_1-K_2} (e^{-K_2 t} - e^{-K_1 t}) \quad (13)$$

$$[P]=\frac{k_{[A^*]}k_{[P]}[A]_0}{(K_1-K_2)K_1K_2} (K_1-K_2-K_1e^{-K_2 t} + K_2e^{-K_1 t}) \quad (14)$$

$$[V_1]=\frac{k_{[V_1]}[A]_0}{K_1} (1-e^{-K_1 t}) \quad (15)$$

$$[V_2]=\frac{k_{[A^*]}k_{[V_2]}[A]_0}{(K_1-K_2)K_1K_2} (K_1-K_2-K_1e^{-K_2 t} + K_2e^{-K_1 t}) \quad (16)$$

Com base nos dados obtidos é possível descrever dois perfis, um com base na concentração do sólido e outro em relação à concentração dos voláteis por meio das equações anteriormente apresentadas. A soma das concentrações da fração sólida está diretamente relacionada ao perfil de perda de massa da amostra, que pode ser descrita como  $m/m_0=[A]+[A^*]+[P]$ , onde a solução é frequentemente obtida pela minimização dos dados. O importante papel do método de duas etapas foi apresentada por Repellin *et al.*(2010) mostram que a proposta de reações consecutivas descreve o perfil de decomposição de madeira *hardwood* e *softwood* adequadamente devido a consideração de um pseudo-componente intermediário.



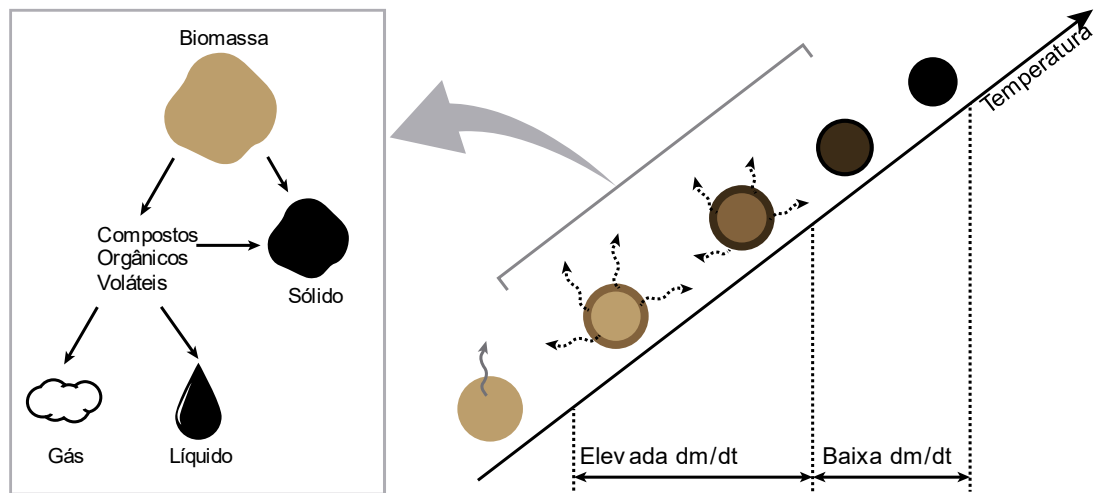
### 2.2.2 Pirólise

A pirólise é uma importante etapa pois está presente em grande parte das rotas de conversão termoquímica. Na pirólise, a biomassa sofre decomposição térmica pela adição de calor na ausência de oxigênio (atmosfera inerte) em temperaturas moderadas (500-700 °C), sendo obtidos produtos com características físico-químicas melhores que a da biomassa em seu estágio inicial. A temperatura na pirólise favorece a quebra das ligações químicas da estrutura sólida, assim liberando compostos de cadeia menor na forma de gás, enquanto uma outra fração se mantém no sólido (biocarvão). A fração de cada produto da pirólise pode variar de acordo com os parâmetros taxa de aquecimento, pressão, temperatura final e tempo de residência. No entanto, as condições típicas de produção do biocarvão para posterior aplicação na gaseificação, especialmente em escala comercial, envolvem baixas taxas de aquecimento e tempos de residência na ordem de minutos, horas ou até dias, embora o tempo de residência apresente pouca influência na composição elementar (WEBER & QUICKER, 2018). Parthasarathy e Sheeba (2015) destacam que as vantagens da pirólise usando baixas taxas de aquecimento combinada à gaseificação com vapor de água incluem: melhor qualidade do gás de síntese, maior rendimento de H<sub>2</sub>, aumento da eficiência de conversão, redução de alcatrão e bom controle sobre a composição do produto.

Vários autores dividem a pirólise em duas principais etapas, sendo elas a primária e a secundária (BASU, 2013; COLLARD & BLIN, 2014; SHARMA *et al.*, 2015). A reação primária consiste na geração dos três principais produtos (gás, líquido e sólido), enquanto a reação secundária representa as etapas de craqueamento e/ou polimerização de compostos gasosos condensáveis. De modo geral, a pirólise da biomassa promove a geração de três diferentes produtos: sólido, gases não-condensáveis (gás) e gases condensáveis (líquido ou alcatrão). O sólido, conhecido como biocarvão, apresenta uma elevada concentração de carbono em sua constituição, onde as ligações C-C são estáveis e com baixa reatividade em atmosfera inerte. O gás é composto majoritariamente de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, e uma pequena fração de compostos orgânicos com baixo número de carbono como C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. A fase líquida, ou alcatrão, pode ser definida como uma mistura de hidrocarbonetos condensáveis, incluindo compostos aromáticos (podendo ser compostos oxigenados), bem como

hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). A composição da biomassa pode influenciar diretamente na fração final dos produtos da pirólise e na rota de obtenção dos produtos.

Figura 2 – Representação simplificada da etapa de pirólise e os efeitos da temperatura sobre a partícula sólida



As etapas de decomposição da biomassa vegetal são bem conhecidas devido à sua composição apresentar majoritariamente celulose, hemicelulose e lignina. Collard e Blin (2014) detalham as etapas de decomposição térmica da lignocelulose em cada faixa de temperatura. Para a hemicelulose ocorre a desidratação e quebra de ligações menos estáveis (xilano: 150-240 °C e glucomanano: 150-270 °C), seguida de despolimerização (xilano: 240-320 °C e glucomanano: 270-350 °C) e etapa de geração de biocarvão (xilano: 320-800 °C e glucomanano: 350-800 °C). Para a celulose, ocorre inicialmente a formação da celulose ativa ou anidrocelulose (150-300 °C), despolimerização (300-390 °C) e formação do biocarvão (380-800 °C). Para a lignina ocorre o aumento da reatividade de grupos alquilas, ruptura de algumas das ligações químicas fracas (150-420 °C) e conversão de grupos -CH<sub>3</sub> e -OH dos anéis aromáticos produzindo biocarvão com elevada concentração de compostos aromáticos (380-800 °C). A fração sólida após a pirólise da biomassa vegetal apresenta uma elevada concentração de carbono (50-95%) e baixa concentração de cinzas, o qual são características favoráveis para aplicação na gaseificação (PACIONI, 2017; WEBER & QUICKER, 2018). Os principais produtos obtidos dessas reações são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Principais produtos voláteis obtidos por mecanismos primários durante a conversão de constituintes de biomassa

Componente	Gás		Compostos orgânicos voláteis	
	T < 400°C	T > 400°C	Despolimerização	Craqueamento
Lignina	-	CO CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Guaiacol Catecol Cresol Fenol	CO
				CO <sub>2</sub>
				CH <sub>4</sub>
				CH <sub>3</sub> OH
Celulose	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub>	CO CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Levoglucozan 5-Hidroxiacetilfurfural Furfural	Ácido acético
				Formaldeído
				CO
				CO <sub>2</sub>
				Hidroxiacetaldéido
				Hidroxiacetona
				Acetaldeído
Hemicelulose	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub>	CO CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Furfural, Levoglucozan Levomannosan	CO
				CO <sub>2</sub>
				CH <sub>3</sub> OH
				Ácido acético
				Ácido fórmico
				Hidroxiacetaldéido
				Hidroxiacetona

Fonte: Collard e Blin (2014)

A fração sólida apresenta porosidade e diâmetro de poros que podem influenciar na gaseificação, resultando em efeitos difusivos quando tem-se pequeno diâmetro e baixo fluxo de gás oxidante. Na literatura são reportados diversos dados de volume de poros dos biocarvão produzidos pela pirólise de diversos tipos de matéria-prima (microalga, lodo sanitário, resíduo agroindustrial, carvão betuminoso, lignito), em uma faixa entre 21-171 Å (COLLAZZO, 2013; DOMENICO, 2013; LENG *et al.*, 2015; DAI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016a). Tong *et al.* (2019) listaram uma série de diâmetros de poros de biocarvão produzidos a partir de diferentes resíduos agroindustriais, com uma média de diâmetro de poro de 125,8 Å em uma faixa que compreende 20,5-461,2 Å.

A pirólise é uma etapa que ocorre em gaseificadores e que tem como resultado a produção de alcatrão, que representa a fração líquida ácida, e biocarvão, que será convertido a produtos gasosos pelas reações de reforma. A obtenção dos parâmetros cinéticos pode representar um meio de estimar a temperatura e regiões do gaseificador onde ocorre a etapa de devolatilização da biomassa para a geração de alcatrão e outros gases. Os parâmetros

cinéticos na pirólise são determinados por meio de programação não isotérmica em analisadores termogravimétricos. Esse método consiste na realização de no mínimo três experimentos sob taxas de aquecimento diferentes. Os dados coletados a partir das análises são aplicados a métodos matemáticos (métodos isoconversionais) para a obtenção dos parâmetros cinéticos. Os métodos isoconversionais permitem estimar a energia de ativação em função da conversão (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Na literatura são frequentemente encontrados valores de parâmetros cinéticos baseados em um processo de uma única etapa (*single-step*), por serem facilmente obtidos pelas Equação ( 5 ) (VYAZOVKIN *et al.*, 2020). Porém, a aplicação desses métodos para a determinação dos parâmetros cinéticos da biomassa pode não proporcionar os parâmetros cinéticos adequados devido à complexa composição da biomassa. da Silva *et al.* (2018b) observou que a utilização do método de *single-step* é aplicável para biomassas que apresentam apenas um pico de decomposição térmica, caso contrário, tais parâmetros cinéticos não descrevem os dados experimentais. Dessa forma, diversos estudos têm proposto a utilização do mecanismo de etapas múltiplas (*multi-step*) como descrito no estudo publicado por da Silva *et al.* (2019b). Curvas características de celulose, hemicelulose e lignina são obtidas a partir da deconvolução dos dados termogravimétrico usando a função de Gauss, sigmoidal dupla assimétrica e Weibull (ALVES *et al.*, 2019b, 2022; MUMBACH *et al.*, 2019, 2020; VYAZOVKIN *et al.*, 2020). Alves *et al.* (2019b) propôs a utilização da deconvolução, por meio da aplicação da função de Gauss, para prever o possível comportamento térmico de cada componente na pirólise da casca do pinhão e, assim, estimar os valores de energia de ativação para cada componente. Similarmente, Mumbach *et al.* (2019) utilizou a função sigmoidal dupla assimétrica para separar os estágios de decomposição da pirólise de resíduos de plástico. A deconvolução como ferramenta matemática para tratamento dos dados experimentais associada aos métodos cinéticos são interessantes para a descrição adequada da pirólise.

Para a obtenção dos valores de energia de ativação, os métodos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink, que se baseiam na forma integral da Equação ( 5 ) (ALHUMADE *et al.*, 2019; ALVES *et al.*, 2019c; DA SILVA *et al.*, 2019a, 2019b; MUMBACH *et al.*, 2019). Entretanto, esses métodos utilizam aproximações para a resolução da integral da Equação ( 5 ), assim apresentando maior erro no cálculo e menor precisão nos parâmetros cinéticos da pirólise estimados (STARINK, 2003; VYAZOVKIN *et al.*, 2011; VYAZOVKIN, 2015). Uma maior precisão pode ser obtida

usando integração numérica, como proposto por Vyazovkin e Dollimore (1996) e representado pela (Equação( 17 )).

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_a, T_i) \beta_j}{I(E_a, T_j) \beta_i} = \omega(\omega - 1) \quad (17)$$

Onde  $\beta$  representa a taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ),  $\omega$  o número de experimentos realizados em diferentes taxas de aquecimento e  $I(E_a, T)$  representa a forma integral da Equação ( 5 ). Nesse método, valores de  $E_a$  são adicionados até obter um mínimo valor que se aproxime da igualdade dos dois lados da expressão. A equação de aproximação de Senum-Yang de 4ª Ordem é frequentemente utilizada para a solução da Equação ( 18 ) por fornecer resultados mais precisos em comparação com outras equações de aproximação.

$$p(\varphi) = \frac{e^{-\varphi}}{\varphi^2} \left( \frac{\varphi^4 + 16\varphi^3 + 86\varphi^2 + 96\varphi}{\varphi^4 + 20\varphi^3 + 120\varphi^2 + 240\varphi + 120} \right) \quad (18)$$

Onde  $p(\varphi)$  representa uma equação de aproximação para  $I(E_a, T)$  com  $\varphi = E_a/RT$ .

O fator pré-exponencial e o modelo de reação são obtidos a partir de métodos auxiliares devido ao fato de os métodos isoconversionais não apresentarem dependência desses parâmetros para a obtenção da energia de ativação (VYAZOVKIN, 2015).

A determinação do  $k_0$  por meio do efeito de compensação utiliza inicialmente os valores de energia de ativação calculados pela Equação ( 18 ). Diferentes modelos de reação (Tabela C - 1 no ANEXO C) são aplicados a um método de ajuste, como o método Coats-Redfern (Equação( 20 )), a fim de obter diversos valores  $E_{ai}$  e  $\ln(k_0)_i$  (“i” se refere aos modelos de reação) e, assim, determinar os parâmetros de compensação  $a$  e  $b$ . Esses parâmetros são então usados para obter o valor de  $k_0$  experimental aplicando os valores de  $E_a$  calculados pelo método isoconversional (VYAZOVKIN, 2015; DA SILVA, 2017; MUMBACH *et al.*, 2019).

$$\ln k_{0i} = aE_{ai} + b \quad (19)$$

$$\ln\left(\frac{g(X)_i}{T^2}\right) = \ln\frac{k_{0i}R}{\beta E_{ai}}\left(1 - 2\frac{RT}{E_{ai}}\right) - \frac{E_{ai}}{RT} \quad (20)$$

Para determinar o modelo de reação, pode-se aplicar método de *master plot*, o qual consiste em comparar o comportamento de curvas de  $g(X)/g(0.5)$  vs  $X$  teóricas e experimentais (GOTOR *et al.*, 2000). Essa comparação é realizada por meio da sobreposição dos dados experimentais e teóricos, onde o modelo de reação que melhor se ajusta aos dados experimentais é selecionado. As curvas teóricas de  $g(X)/g(0.5)$  são plotadas usando os modelos teóricos apresentados Tabela C - 1 (ANEXO C), ou seja, cada modelo de reação será representando por uma curva teórica específica. Por outro lado, os dados experimentais são obtidos por meio da suposição apresentada na Equação ( 21 ).

$$\frac{g(X)}{g(0.5)} = \frac{p(\varphi)}{p(\varphi_{0.5})} \quad (21)$$

onde  $g(0,5)$  é a forma integral do modelo de reação quando a conversão atinge 50% e  $p(\varphi_{0,5})$  é a equação aproximada quando  $\varphi = E_a/RT_{0,5}$ .

O efeito de compensação e *master plot* são os métodos utilizados para a estimativa do fator pré-exponencial e do modelo de reação, respectivamente. Esses métodos se baseiam nos prévios dados de energia de ativação. O modelo de reação, por sua vez, pode ser representado por vários mecanismos, sendo eles: ordem de reação (n-ordem), nucleação, contração geométrica e difusional (ALVES *et al.*, 2019c). Os parâmetros cinéticos podem ser utilizados para se ter o conhecimento prévio do comportamento térmico de uma determinada biomassa como reportado por Alves *et al.* (2019b) e da Silva *et al.*(2019b). Além disso, Mumbach *et al.* (2019) propôs uma equação que estima o tempo de meia vida de resíduos sólidos de plástico baseado nos parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos reportados.

### 2.2.3 Gaseificação

O processo que consiste nas reações de reforma do biocarvão (formado na pirólise da biomassa) para a formação de gás de síntese é chamado de gaseificação. Na gaseificação, às reações são promovidas pela ação de um agente gaseificante em concentrações inferiores as necessárias para a combustão e com temperaturas superiores a 700 °C (BASU, 2013).

As tecnologias de gaseificadores podem ser divididas em três categorias principais: gaseificador de fluxo arrastado, leito fluidizado e leito móvel (leito fixo). Os gaseificadores de fluxo de arrastado trabalham em temperaturas superiores a 1400 °C, pressão de 2-8 MPa, baixos tempos de residência (ordem de segundos) e com alimentação de partículas pulverizadas independente do teor de umidade. Os gaseificadores de leito fluidizado trabalham em temperaturas entre 800-1050 °C, tempos de residência entre 10-100 s e com tamanho de partículas de 0,5-5 mm. Os gaseificadores de leito móvel, ou leito fixo, trabalham com diferentes zonas de reação (secagem, pirólise, gaseificação e combustão) apresentam diferentes temperaturas, atingindo um máximo de 1800 °C na etapa de combustão, pressões entre 3-10 MPa, tempos de residência entre 15-60 min e operam com tamanho de partículas de 5-80 mm (COLLOT, 2006; SANSANIWAL *et al.*, 2017; WATSON *et al.*, 2018). De acordo com Sikarwar *et al.* (2016), a substituição de madeira por resíduos agroindustriais em reatores de leito fixo, podem causar problemas devido às características físico-químicas desse tipo de biomassa, sendo o reator de leito fluidizado o mais adequado, uma vez que esse tipo de reator já é utilizado para carvões mineral de baixa qualidade.

De modo geral, parâmetros como fornecimento de calor, pressão e características físico-químicas do biocarvão são importantes para o desempenho, composição/concentração do gás de síntese e seleção do tipo de reator. Entre os agentes gaseificantes estão o ar, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>) e vapor de água (H<sub>2</sub>O) (DE SALES *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2019). As principais reações entre o biocarvão e o agente gaseificante no processo de gaseificação são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais reações de que ocorrem durante a gaseificação

Etapa	Reação	Descrição	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Oxidação	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	Combustão do biocarvão	-394
	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO$	Combustão parcial do biocarvão	-111
	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$	Combustão do H <sub>2</sub>	-242
	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$	Combustão do CO	-284
	$CH_4 + 1\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2O$	Combustão parcial do CH <sub>4</sub>	-520
	$C_pH_q + (\frac{1}{2}p + \frac{1}{4}q)O_2 \rightleftharpoons pCO + \frac{1}{2}qH_2O$	Combustão parcial do alcatrão	
Redução	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	Formação de CH <sub>4</sub>	-74,8
	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	Reforma do biocarvão 1	+131,3
	$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$	Reforma do biocarvão 2	+14,5
	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	Reação de Bouduard	+172
	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Reação <i>shift</i> da água	-41,2
	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	Reforma do CH <sub>4</sub>	+206,3
Decomposição do alcatrão	$C_pH_q \rightleftharpoons aC_{p-x}H_{q-y} + bH_2$	Craqueamento térmico do alcatrão	-
	$C_pH_q + pH_2O \rightleftharpoons (p + \frac{1}{2}q)H_2 + pCO$	Reforma a vapor do alcatrão	-
	$C_pH_q + pCO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}qH_2 + 2pCO$	Reforma a seco do alcatrão	-
	$C_pH_q \rightleftharpoons pC + \frac{1}{2}qH_2$	Formação de carbono	-

Fonte: Silva *et al.* (2019)

O gás de síntese produzido na gaseificação pode ser usado para síntese química ou geração de energia. Na síntese química, a razão entre H<sub>2</sub>/CO é importante, enquanto para a geração de energia o valor de poder calorífico inferior (PCI) e da eficiência de conversão energética ( $\eta$ ), que é a energia química contida no produto gasoso em relação à energia contida no combustível sólido inicial, são importantes (SHAHABUDDIN & BHATTACHARYA, 2021). A eficiência de conversão energética relaciona os valores de PCI

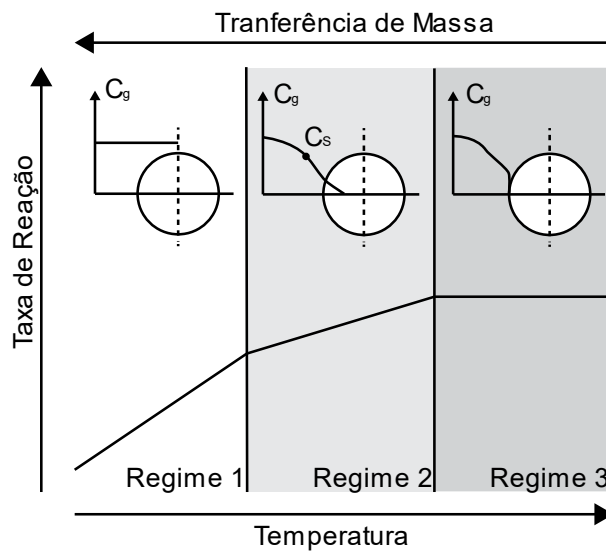
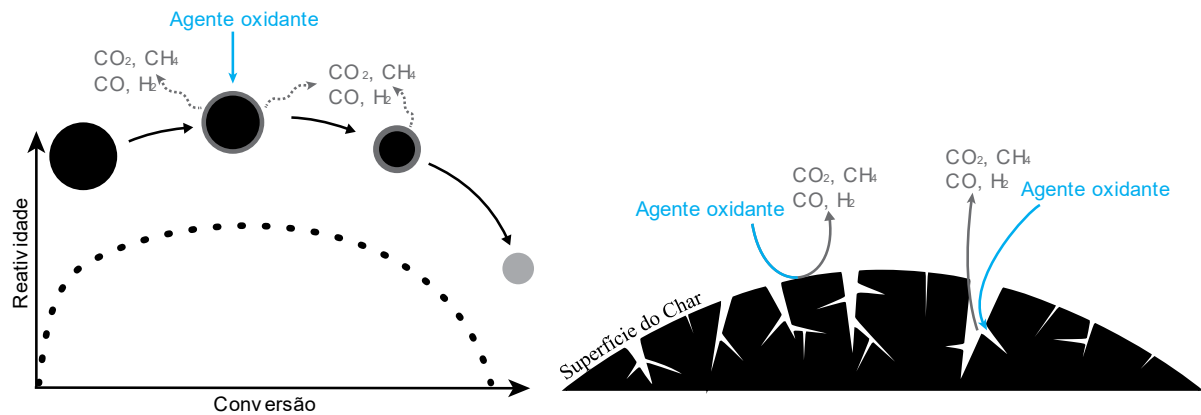


da matéria-prima utilizada para a gaseificação (biomassa bruta, torrefada ou biocarvão) com o valor de PCI do gás de síntese produzido. Chen *et al.* (2011) realizou gaseificação de serragem torrefada em um reator de fluxo arraste (*entrained flow reactor*) em atmosfera de oxigênio, e observou a redução na eficiência de conversão energética devido à remoção de voláteis pela torrefação. Os autores indicaram que os gases da torrefação devem ser usados de forma eficaz para melhorar a eficiência da gaseificação.

A temperatura e a pressão do meio reacional promove o aumento da reatividade dos sítios ativos de carbono presentes na superfície do biocarvão, e favorece as reações endotérmicas de reforma do biocarvão, reforma do metano e reação de Boudouard para geração de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (Figura 3). O consumo do carbono leva à redução do núcleo de biocarvão disponível para produção de gás de síntese, porém, mantendo a composição inorgânica. Para o carvão mineral a reação de gaseificação ocorre similar a um núcleo não reagido, onde as cinzas permanecem com volume inicial inalterado, ou com pouca alteração. Entretanto, para as biomassas esse comportamento não é geralmente observado devido ao baixo teor de cinzas comumente observado em vários tipos de biomassa.

Diferente da torrefação e da pirólise, na gaseificação tem-se uma reação entre um composto oxidante, presente no meio, com o sólido, assim sendo necessária a avaliação do regime da reação. Para que a reação de gaseificação ocorra em toda superfície do biocarvão, o agente gaseificante deve entrar nos poros desse sólido. Entretanto, se a temperatura do meio reacional é elevada, tem-se uma reação muito rápida e com o consumo dos sítios ativos de carbono da superfície externa do carvão (BASU, 2013). Nesse cenário tem-se um regime de reação controlado pela difusão ou transferência de massa, o qual é representado pelo regime 3 da Figura 3. Além disso, nesse regime a concentração do agente gaseificante no filme de limite hidrodinâmico que envolve a partícula de carbono é pequena e, por isso, limita as reações na superfície externa (JOSÉ, 1989). A temperaturas relativamente baixas (Regime 1 na Figura 3), a reação química na superfície prossegue lentamente e, desta forma, controla a taxa de reação. Essa taxa de reação é lenta de modo que o agente oxidante consegue entrar na partícula sólida, assim, toda a superfície interna é usada para a conversão (JOSÉ, 1989; BASU, 2013).

Figura 3 - Representação simplificada do processo de gaseificação e respectivos regimes de reação de uma partícula porosa



Adaptado de Basu (2013)

Altamar Consuegra (2013) avaliou os efeitos de resistência externa à transferência de massa por meio da variação do fluxo de gás para a gaseificação do bagaço de laranja, observando que um tamanho de partícula menor que  $150 \mu m$  e fluxo de  $100 mL \min^{-1}$  são suficientes para eliminar esses efeitos em um analisador termogravimétrico. Nesse estudo foi usado o critério de Weisz-Prater ( $C_{WP}$ ) para estimar o regime que define a etapa de reação, e comparar com os dados experimentais. Collazo (2013) observou que uma massa de  $100 mg$  e fluxo total de  $300 mL \min^{-1}$  são suficientes para eliminar os efeitos de transferência de massa em uma termobalança para gaseificação com vapor de água do biocarvão de carvão mineral.

A reatividade é um importante parâmetro para a avaliação da biomassa na gaseificação, sendo sua expressão baseada na Equação ( 5 ). A reatividade ( $R_s, g \ g^{-1} \ min^{-1}$ )

pode ser descrita como sendo uma função associada a uma taxa de conversão ( $dX/dt$ ) como apresentado na Equação ( 22 ).

$$R_s = \frac{dX}{dt} = -\frac{1}{m_0 - m_\infty} \left( \frac{dm}{dt} \right) = -\frac{1}{m_0 - m_\infty} \left( \frac{dm}{dt} \right) = -\frac{1}{m_0} \left( \frac{dm}{dt} \right) \quad ( 22 )$$

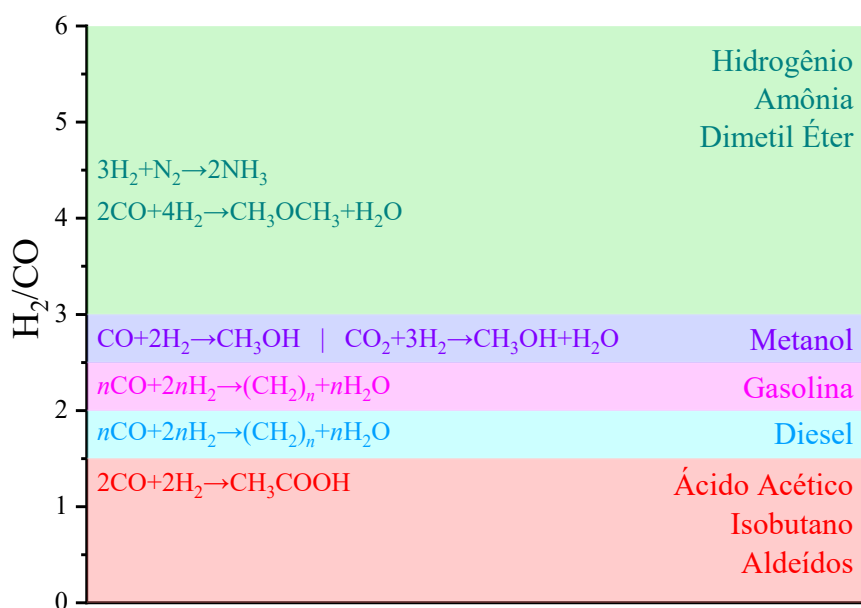
A reatividade ( $R_s$ ) é frequentemente utilizada para avaliar as propriedades do biocarvão em uma determinada condição de temperatura, pressão ou atmosfera na gaseificação, sendo esse dado diretamente associado às características químicas e físicas do biocarvão (BASU, 2013; MAHINPEY & GOMEZ, 2016; SILVA *et al.*, 2019). Uma descrição quantitativa da reatividade  $R_s$  ( $\text{min}^{-1}$ ) auxilia na comparação das reatividades de gaseificação isotérmicas de diferentes matérias-primas, onde elevado valor de  $R_s$  indica rápida taxa de conversão, enquanto baixo valor de  $R_s$  indica baixa taxa de conversão (TIAN *et al.*, 2020). De acordo com Basu (2013) a reatividade é um importante parâmetro para o desenvolvimento e modelagem de reatores, além da devida aplicação da biomassa como fonte energética em sistemas de gaseificação. A taxa de gaseificação do biocarvão depende principalmente da sua reatividade e do potencial da reação num dado meio de gaseificação. A reatividade segue o seguinte a ordem:  $R_{O_2} \gg R_{H_2O} > R_{CO_2} \approx R_{ar}$ .

A água no estado vapor é o segundo agente oxidante com maior reatividade. A gaseificação de biomassa utilizando vapor de água gera gás de síntese com qualidade significativamente maior que a gaseificação usando ar, com maior poder calorífico, concentração de  $H_2$  acima de 50% e seletividade na reforma do biocarvão. Essas características tornam a gaseificação com vapor de água uma técnica promissora para a produção de  $H_2$ , porém, poucos se sabe quando biomassas residuais são utilizados (KARL & PRÖLL, 2018). De acordo com Watson *et al.* (2018), a gaseificação de resíduos usando vapor de água ainda necessita ser mais explorada a fim de avaliar o real potencial de produzir  $H_2$ . Pacioni *et al.* (2016) observou que a elevação da temperatura resulta na maior produção de  $H_2$  na gaseificação de biocarvão produzido a partir de biomassas agroindustriais (bagaço de maçã, borra de café e serragem). Além disso, foi observado que a razão  $H_2/CO$  apresentou-se entre 1 e 2. Similar comportamento foi observado por Tursun *et al.* (2016) para a co-gaseificação de serragem de madeira e carvão betuminoso, que observaram o aumento da

temperatura do gaseificador resultou no aumento das concentrações de  $H_2$  (34,2% para 42,4%) e CO (46,6% para 36,6%). As reações endotérmicas da gaseificação com vapor de água apresentam a desvantagem, que é a exigência de uma fonte de calor para garantir a ocorrência das reações (HEJAZI *et al.*, 2014; WATSON *et al.*, 2018). Por isso alguns estudos encontrados na literatura realizaram a gaseificação usando uma mistura de oxigênio e vapor de água para minimizar essa desvantagem.

As características obtidas pelo gás de síntese ( $H_2$  e CO) produzido pela gaseificação apresentam promissora aplicabilidade em tecnologias BTL (*Biomass-to-Liquid*) como a síntese de Fischer-Tropsch (gás de síntese para hidrocarbonetos líquidos) e Mobil MTG (metanol para hidrocarbonetos líquidos). Além desses processos, o gás de síntese pode ser utilizado na produção de metanol, éter dimetílico (DME) ou gás natural “sintético” (BASU, 2013; WANG *et al.*, 2015; SYED-HASSAN *et al.*, 2017; WATSON *et al.*, 2018). A aplicação direta do hidrogênio tem diversas limitações que envolvem transporte e armazenamento, porém, a transformação de  $H_2$  em amônia representa uma via interessante, dado que tecnologias para o armazenamento da amônia já são bem consolidadas. A aplicabilidade na obtenção desses compostos varia de acordo com a razão  $H_2/CO$  do gás de síntese, como observado na Figura 4.

Figura 4 - Aplicabilidade do gás de síntese de acordo com a razão  $H_2/CO$



Fonte: Adaptado de Watson *et al.* (2018)

No estudo cinético da gaseificação, a reatividade tem relação direta com as características químicas e físicas entre a superfície do biocarvão e a atmosfera oxidante. Di Domenico *et al.* (2018) utilizou a reatividade para avaliar os efeitos catalíticos do ortossilicato de lítio na gaseificação de carvão mineral com vapor de água. Pacioni (2016) observou o efeito da reatividade de biocarvão produzido da pirólise de biomassas com diferentes concentrações de potássio e cálcio em sua constituição. A reatividade do biocarvão da biomassa aumenta com a conversão, enquanto a do carvão mineral ou da turfa diminui, sendo uma diferença característica entre esses combustíveis sólidos (BASU, 2013).

Com o regime cinético previamente avaliado e satisfeito, os parâmetros cinéticos e o modelo de reação podem ser obtidos. A determinação dos parâmetros cinéticos da gaseificação é realizada a partir de um método de etapa única (*single-step*) usando como base a Equação ( 5 ) (BASU, 2013). Diferente do realizado para a pirólise, a cinética da gaseificação é avaliada, frequentemente, por meio de isotermas, *i.e.* a temperatura permanece constante durante a reação, dessa forma, a Equação ( 5 ) pode ser descrita como:

$$\int_0^x \frac{dX}{f(X)} = k(T) \int_{t_0}^t dt \quad (23)$$

A Equação ( 23 ) apresenta solução analítica, onde uma constante de velocidade ( $k(T)$ ) é obtida para cada temperatura de gaseificação. Entretanto, para a determinação de  $k(T)$  é necessário avaliar o modelo de reação ( $f(X)$ ) que descreve o comportamento da gaseificação. O modelo de reação representa matematicamente os efeitos químicos e físicos que ocorrem no biocarvão durante a gaseificação, podendo ser usado para prever o progresso e as composições do produto em diferentes pontos ao longo de um reator. A maioria dos modelos mais comuns encontrados na literatura foram elaborados inicialmente para reações heterogêneas em carvões minerais. Entretanto, esses modelos ainda continuam sendo utilizados, e algumas vezes adaptados, para a aplicação na gaseificação de biocarvão de biomassas. Os principais modelos de reação encontrados na literatura para descrever o perfil de gaseificação e avaliar os parâmetros cinéticos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Equações que representam os modelos de reação da gaseificação na sua forma direta e integral

Modelo	$f(X)$	$\int_0^x \frac{dX}{f(x)}$
MH	$(1 - X)$	$-\ln(1 - X)$
MNNR	$(1 - X)^{2/3}$	$3 \left[ 1 - (1 - X)^{1/3} \right]$
MPR	$(1 - X) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)}$	$(2/\psi) \left[ \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} - 1 \right]$
MPRM	$(1 - X) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} \left[ 1 + (cX)^p \right]$	-
A (n=2, 3 e 4)	$2(1 - X) \left[ -\ln(1 - X) \right]^{n-1/n}$	$\left[ -\ln(1 - X) \right]^{1/n}$
R (n=2 e 3)	$1 - (1 - X)^{1/n}$	$n(1 - X)^{n-1/n}$

$\psi$ : Parâmetro empírico associado à estrutura do sólido

O modelo homogêneo (MH), ou também conhecido como modelo volumétrico, assume que a reação ocorre uniformemente dentro do volume da partícula, sendo o modelo mais simples que descreve uma reação gás-sólido. O modelo de núcleo não-reagido (MNNR) assume que a reação ocorre da superfície para o interior de núcleo que não reage, assim sem alteração no volume da partícula. O modelo de poros randômicos (MPR) considera dois efeitos que ocorrem durante a reação: primeiro um crescimento de poros acessíveis à reação de gaseificação seguida da coalescência ou sobreposição das superfícies dos poros vizinhos, o que reduz a área disponível para reação (MAHINPEY & GOMEZ, 2016). Zhai *et al.* (2017) observou que o modelo de núcleo não-reagido melhor satisfaz o comportamento experimental no estudo cinético da gaseificação com vapor de água de biocarvão de serragem de madeira em uma faixa de temperatura entre 600 °C e 1200 °C. Alves *et al.* (2018) observou que o modelo de poros randômicos melhor representou os dados experimentais na gaseificação com CO<sub>2</sub> de biocarvão preparado a partir de resíduos agroindustriais. A grande limitação do modelo MPR está em sua aplicabilidade, dado que esse modelo descreve o perfil de reatividade quando o seu valor máximo está em conversões inferiores a 0,393, o que pode ser mais frequentemente observado na gaseificação de carvões minerais. A reatividade na gaseificação da biomassa não apresenta tal comportamento, como observado em diversos estudos (ALVES, 2016; PACIONI, 2017; DU *et al.*, 2021). A partir disso, Zhang *et al.* (2008)

propuseram a introdução de um termo composto por dois parâmetros adimensionais, sendo o novo modelo conhecido como modelo de poros randômicos modificados (MPRM). Pacioni (2017) mostrou que na gaseificação de biomassas residuais, o modelo MPRM resultou na melhor descrição do perfil de reatividade comparado aos demais modelos aplicados devido aos termos adimensionais que ajustaram a curva. Outros modelos de reação heterogênea são os modelos de Avrami-Erofeyev e modelo de contração geométrica, que leva em conta a coalescência e redução do núcleo sólido continuamente. A partir da avaliação do modelo de reação, os parâmetros cinéticos são obtidos pelo uso da equação de Arrhenius.

Para o MPR, o parâmetro “ $\psi$ ” é uma rerepresentação empírica das características físicas do sólido (área superficial, comprimento e largura de poros), porém, esses parâmetros físicos não são utilizados devido à alteração da estrutura do sólido com o decorrer da gaseificação (MAHINPEY & GOMEZ, 2016). Consequentemente, algumas equações empíricas podem ser utilizadas para a determinação desse parâmetro, como os apresentados na Tabela 6.

Tabela 7 - Métodos para a obtenção dos valores de  $\psi$

Método	Equação	Resolução
M-1	$\frac{t}{t_{X_{0,5}}} = \frac{\sqrt{1-\psi \ln(1-X)}-1}{\sqrt{1-\psi \ln(1-X_{0,5})}-1}$	Minimização da diferença entre os dois lados da equação.
M-2	$\psi = 2 \left[ 1 - \psi \ln(1 - X_{\max}) \right]$	

Adaptado de Mahipey & Gomez (2016)

Após a obtenção do modelo que rege a reação cinética da gaseificação, os valores de  $k(T)$  são utilizados para estimar os valores de  $E_a$  e  $k_0$  por meio do uso da equação de Arrhenius ( $k_0 e^{-E_a/RT}$ ), em sua forma linear.

### 3 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com base na revisão bibliográfica, verifica-se que políticas e diretrizes estão cada vez mais fortalecendo fontes de energias limpas, com especial o hidrogênio devido a suma

versatilidade na conversão de diversos produtos de alto valor agregado. No âmbito nacional, foi indicada a atual relevância do tema pela apresentação do Plano Nacional do Hidrogênio (PNH<sub>2</sub>) do Ministério de Minas e Energia no corrente ano (2021). Esse plano apresenta como princípio a valorização dos recursos energéticos nacionais. Nesse contexto, a gaseificação com vapor de água de biomassas residuais favorece tanto a produção de hidrogênio como a valorização de biomassa residual. Por outro lado, a sazonalidade de alguns tipos de biomassa incorre na necessidade de armazenamento, o que pode provocar a biodegradação devido às suas características. Desse modo, a torrefação de biomassa pode proporcionar melhoria de suas características para o armazenamento e transporte, além de elevar a sua densidade energética. Entretanto, existem poucas informações na literatura sobre o desempenho da torrefação da biomassa sobre a reatividade do biocarvão na gaseificação com vapor de água e a distribuição dos produtos gasosos, e o presente estudo contribui para o preenchimento dessa lacuna.

A principal distinção na forma em que este estudo foi conduzido está na avaliação do estudo cinético de todos os processos termoquímicos envolvidos, com avaliação simultânea da distribuição dos produtos gasosos resultantes das reações de gaseificação.



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo irá apresentar o material e os métodos utilizados para desenvolvimento deste trabalho. Na primeira parte será mostrado uma descrição detalhada das matérias-primas estudadas e, subsequentemente, será apresentada a descrição dos aparatos experimentais e dos procedimentos experimentais empregados em cada etapa, desde a caracterização até a conversão térmica (torrefação, pirólise e a gaseificação). Por fim, serão apresentados todos os cálculos necessários para as análises quantitativas e qualitativas dos dados obtidos e para o estudo cinético.

### 4.1 AMOSTRAS

As biomassas utilizadas neste trabalho foram casca de maracujá (CM), bagaço de abacaxi (CA), serragem de madeira de *Pinus elliotti* (PN) e casca de ponkan (BL). As amostras de bagaço de abacaxi e casca de maracujá foram obtidas na região de Cruz do Espírito Santo do estado da Paraíba (7°05'39,4"S 35°04'40,4"O). A amostra de serragem de madeira de *Pinnus elliotti* foi disponibilizada por uma empresa de péletes localizada na região de Telêmaco Borba do estado do Paraná (24°22'19,1"S, 50°40'18,6"O). O resíduo de casca de ponkan foi coletado na cidade de Florianópolis (27°35'59,64"S e 48°31'09,12"O), estado de Santa Catarina, Brasil.

### 4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras de biomassa obtidas foram submetidas a uma etapa de secagem em estufa em temperatura aproximada de 60 °C a fim de evitar a degradação do material. As amostras permaneceram sob essa temperatura por um período de 24 h no Laboratório de Energia de Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Após a etapa de secagem, as biomassas foram trituradas em um moinho de facas IKA A 11 basic (Staufen, Alemanha) para a redução granulométrica do material. Subsequentemente, as amostras passaram por peneira de abertura de 106 µm (140 mesh) a fim de se obter amostra

homogênea. As amostras foram guardadas para seu posterior uso e caracterização em sacos vedados sob atmosfera de nitrogênio a fim de evitar sua oxidação.

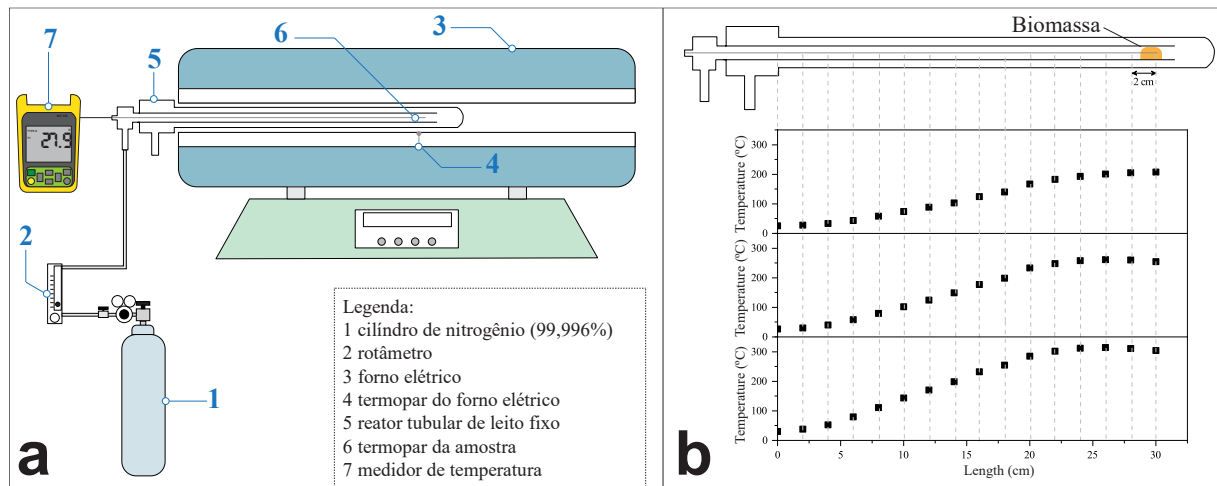
### 4.3 APARATOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão apresentados os equipamentos utilizados, bem como a configuração dos sistemas experimentais empregados nos ensaios termoquímicos de torrefação, pirólise e gaseificação.

#### 4.3.1 Reator tubular de leito fixo composto por cilindros de quartzo concêntricos (reator de pirólise)

Os experimentos de torrefação foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC) em um reator tubular de leito fixo composto por cilindros de quartzo concêntricos como mostrado na Figura 5.

Figura 5 - (a) Esquema do reator empregados nos ensaios de torrefação e (b) perfil de temperatura ao longo do reator quando inserido no forno elétrico aquecido



Fonte: Adaptado de da Silva *et al.* (2020b)

O reator consiste em cilindros de quartzo concêntricos, cujos diâmetros externos (OD) de cada cilindro são 17,0 mm e 23,0 mm para o cilindro interno e externo, respectivamente, enquanto suas espessuras são de 1,35 mm e 2,60 mm. Demais informações sobre as dimensões do reator tubular de quartzo podem ser encontrada na Figura A- 1 (anexo

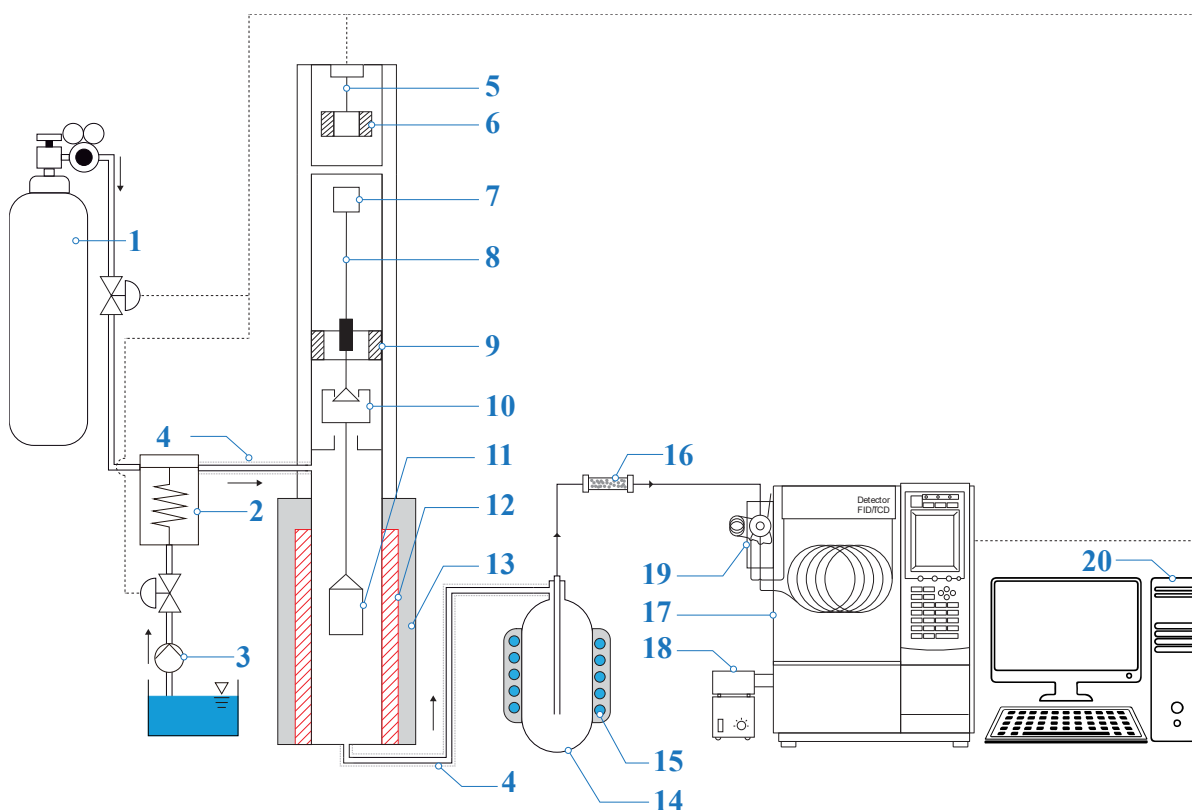
A deste documento). No reator, o fluxo do gás de arraste entra no cilindro interno e sai pelo cilindro externo (Figura A- 1). A fonte de calor é proveniente de um forno elétrico MOD DI-600RP DIST (São Paulo, Brasil) com potência e temperatura máxima de 2300 W e 1150 °C, respectivamente. A temperatura no interior da amostra foi medida por meio de um termopar tipo K acoplado a um medidor de temperatura Minipa MT-525.

#### **4.3.2 Analisador termogravimétrico de alta pressão (termobalança)**

Para todos os estudos térmicos (torrefação, pirólise e gaseificação) foi utilizado o analisador termogravimétrico de alta pressão (termobalança) Dyntherm-HP-ST Rubotherm (Alemanha) (Figura 6) no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC).

Os dados de massa são obtidos a partir de uma balança de suspensão magnética (MSB) com resolução de 0,001 mg. A MSB garante a correção do arrasto e massa específica do gás com a elevação da temperatura por meio de calibrações durante os experimentos, dessa forma permitindo a correção de dados e evitando a realização de experimentos em branco (*baseline*). O suporte de amostras (cadinho) é constituído de alumina e apresenta dimensões de 15 mm x 10 mm (diâmetro x altura). Um sistema de dosagem de gases garante o controle do fluxo de um gás ou da mistura de gases durante os experimentos. Um sistema de dosagem analítica de água Smartline Pump100 da KNAUER (Alemanha) acoplado a um sistema de aquecimento tem a função de passar a água injetada pela bomba do estado líquido para o vapor. As paredes do reator são resfriadas por um banho Julabo FL1701 (Alemanha), com fluxo constante de um fluido (água) para resfriamento a 18 °C a fim de evitar o aquecimento da área externa do forno durante os ensaios. Os gases condensáveis resultantes da reação são condensados em um condensador a -10 °C, o qual é mantido nessa temperatura por um fluxo constante de um fluido de resfriamento pelo banho Julabo F25 (Alemanha). Uma detalhada descrição do equipamento pode ser encontrada nos trabalhos de Pacioni (2017) e Collazzo (2013). Os gases na saída do reator foram analisados em um cromatógrafo.

Figura 6 – Esquema do sistema utilizado para os ensaios no estudo termoquímico contendo Dyntherm-HP-ST Rubotherm com dosagem de gases e cromatógrafo gasoso



Legenda: 1-cilindro de argônio (99,999%); 2- evaporador; 3-sistema de dosagem analítica de água; 4-manta de aquecimento; 5-conexão da balança; 6-eletroímã externo; 7-ímã permanente suspensão interna; 8-eixo de suspensão interna superior; 9-sensor de posição; 10-acoplamento de carga do eixo superior para inferior; 11-cadinho amostra; 12-elemento de aquecimento; 13-isolamento térmico; 14-condensador; 15-fluido refrigerante; 16-Filtro de cloreto de cálcio; 17-CG-FID/TCD; 18-Metanador; 19-Sistema de amostragem automática; 20-Computador para controle de acionamento de válvulas e coleta de dados dos gases

Fonte: Adaptador de da Silva *et al.* (2021)

A termobalança está acoplado a um cromatógrafo gasoso a fim de identificar e quantificar a concentração dos gases não condensáveis: CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> liberados durante o processo de conversão termoquímica. O cromatógrafo gasoso consiste em um GC-2014ATFSPL Shimadzu (Tóquio, Japão) com detectores TCD/FID e um metanador MTN-1 Shimadzu (Tóquio, Japão). Um sistema de amostragem automática (VICI Valco Instructions Model E60, Houston, EUA) injeta 1 ml de gás (6,5–7 min cada injeção) em uma coluna empacotada Carboxen<sup>TM</sup> 1000 60/80 *mesh* (SUPELCO, 1-2390-U) com 15,0 pés (4,6 m) × 1/8 pol × 2,1 mm (comprimento × diâmetro externo × diâmetro interno) sob um fluxo de gás de arraste de 30 ml min<sup>-1</sup> de argônio (99,999%). O metanador é conectado *in-line*

que contém um catalisador Shimalite<sup>®</sup>-Ni mantido em uma temperatura de 450 °C, o qual tem por finalidade de melhorar a detecção de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no detector FID. A quantificação de H<sub>2</sub> foi realizada no detector TCD. O programa de temperatura utilizado começa em uma temperatura de 180 °C que é mantida por 1 min, sendo esse seguido por um aquecimento não-isotérmico de 20 °C min<sup>-1</sup> até 210 °C e mantido por 2,5 min. O sistema foi previamente calibrado usando misturas de gases padrão (3,994% mol mol<sup>-1</sup> de CO, 4,025% mol mol<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub>, 4,009% mol mol<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> e 4,005% mol mol<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>) com argônio como balanço. O sistema de detecção de gases por cromatografia foi previamente calibrado usando misturas de gases padrão antes do início de cada experimento para validar a curva de calibração.

Os gases não-condensáveis (CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) liberados durante os experimentos de torrefação, pirólise e gaseificação foram quantificados pelo conhecimento da vazão volumétrica dos gases e concentração dos gases de saída, possibilitando calcular o fluxo molar dos produtos em função do tempo a partir da Equação ( 24 ).

$$\dot{n}_i = y_i \frac{\dot{V}}{V_M} \quad ( 24 )$$

onde,  $\dot{n}$  (mol min<sup>-1</sup>) é a taxa de fluxo molar,  $\dot{V}$  (mL min<sup>-1</sup>) é a taxa de fluxo de volume total,  $V_M$  é o volume molar (mL mol<sup>-1</sup>) na temperatura padrão e condição de pressão (temperatura em 0 °C e pressão absoluta a 1 bar),  $y$  é a fração molar e o termo subscrito “ $i$ ” indica cada composto (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>) (DA SILVA *et al.*, 2020b, 2021). A integração (regra trapezoidal) foi utilizada para obter o conteúdo molar de cada gás não-condensável, o qual também pode ser convertido em massa a partir do conhecimento de cada fração molar (CO: 28,01 g mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>: 44,01 g mol<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>: 16,04 g mol<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>: 2,02 g mol<sup>-1</sup>) O conteúdo molar de cada gás na mistura gasosa pode ser utilizado para se obter uma relação de concentração entre o número de mols de cada componente e a quantidade de massa inicial (Equação ( 25 )).

$$\zeta_{i(\text{mol kg}^{-1})} = \frac{n_i}{m_{\text{sólido}}} \quad ( 25 )$$

onde  $\zeta$  é a concentração molar do gás em relação a massa inicial ( $\text{mol kg}^{-1}_{\text{sólido}}$ ),  $n$  é o número de mols do componente “ $i$ ” ( $i=\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ),  $m$  é a massa inicial do sólido (biomassa bruta, torrefada ou biocarvão). Além da concentração dos gases, o valor de PCI para o gás de síntese foi calculado de acordo com a Equação ( 26 ).

$$\text{PCI}_{(\text{MJ m}^{-3})} = \sum_{i=1}^{N=3} \text{PCI}_i y_i \rho_i \quad (26)$$

onde o subscrito “ $i$ ” indica o gás correspondente (1= $\text{CO}$ , 2= $\text{CH}_4$  e 3= $\text{H}_2$ ),  $y$  é a fração molar dos gases,  $\rho$  é a massa específica dos gases correspondentes ( $1,25 \text{ kg}_{\text{CO}} \text{ m}^{-3}$ ,  $0,72 \text{ kg}_{\text{CH}_4} \text{ m}^{-3}$  e  $0,09 \text{ kg}_{\text{H}_2} \text{ m}^{-3}$ , dados na CNTP) e PCI é o poder calorífico inferior dos gases ( $10,1 \text{ MJ kg}_{\text{CO}}^{-1}$ ,  $50,0 \text{ MJ kg}_{\text{CH}_4}^{-1}$  e  $120,0 \text{ MJ kg}_{\text{H}_2}^{-1}$ ) (ALI *et al.*, 2017; SHAHABUDDIN & BHATTACHARYA, 2021). A eficiência de conversão energética ( $\eta$ ) foi calculada a partir da Equação ( 27 ).

$$\eta = 100 \left( \frac{m_{\text{syngas}} \text{PCI}_{\text{syngas}}}{m_{\text{sólido}} \text{PCI}_{\text{sólido}}} \right) \quad (27)$$

onde PCI é o poder calorífico inferior do gás de síntese (*syngas*) e do sólido (biomassa bruta, torrefada ou biocarvão) e  $m$  são as respectivas massas do gás de síntese e sólido.

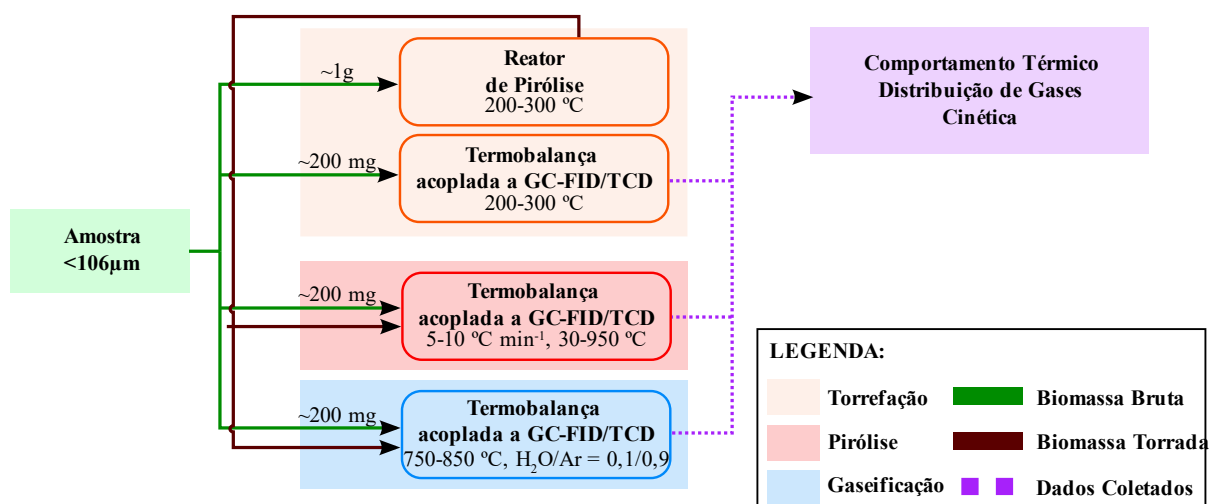
A distribuição dos produtos condensáveis produzidos a partir da pirólise do BL a taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  foi realizada por meio da recuperação desses produtos nas tubulações e condensador (indicações 4 e 14 na Figura 6) usando acetona como solvente. Antes do experimento, acetona foi utilizada como solvente para a remoção de quaisquer tipos de condensável residual proveniente de experimentos anteriores, assim garantindo que a tubulação entre a saída da região de aquecimento e o condensador estivessem isentas de condensável. A solução recuperada foi filtrada usando um suporte de filtro com um receptor (Nalgene™, New York, EUA) com um filtro de membrana de tamanho de poro de  $0,22 \text{ } \mu\text{m}$  (Millipore) e armazenada em frascos âmbar sob  $-22 \text{ }^\circ\text{C}$  para posterior identificação da composição. A identificação da composição foi realizada em um GCMS-QP2010 Plus Shimadzu (Tóquio, Japão) com uma coluna de sílica fundida capilar RTX-5MS (Restek, 12623-124), que tem  $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ } \mu\text{m}$  e fase estacionária apolar composta por 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano. A amostra ( $1 \text{ } \mu\text{L}$ ) foi injetada usando um autoinjeter

AOC-20i Shimadzu (Tóquio, Japão) com temperatura do injetor a 250 °C sob fluxo de gás de arraste constante de 1,00 mL min<sup>-1</sup> (He, 99,999%) e um razão de *split* de 10:1. A rampa de temperatura começou com uma isotérmica de 30 °C por 5 min, que foi aumentada para 160 °C a 5 °C min<sup>-1</sup> e mantendo na temperatura por 1 min, seguida de um aumento de temperatura até 300 °C a 10 °C min<sup>-1</sup> e mantido por 1 min. A temperatura da interface foi mantida a 250 °C. O espectrofotômetro de massa foi operado com temperatura da fonte de íons em 250 °C, energia ionizante de 70eV e modo SCAN sob a faixa de 30–500 m/z.

#### 4.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesse tópico serão apresentados de forma detalhada (aparato experimental utilizado, massa inicial, temperatura, tempo, fluxo de gás, etc.) os procedimentos experimentais para torrefação, pirólise e gaseificação. Para cada processo de conversão térmica, um diferente procedimento foi utilizado para a coleta de dados necessários para o tratamento dos dados. A Figura 7 apresenta de forma simplificada as metodologias utilizadas para os procedimentos experimentais.

Figura 7 – Esquema simplificado da metodologia utilizada para as reações de torrefação, pirólise e gaseificação



#### 4.4.1 Torrefação

Os ensaios de torrefação foram realizados em duas diferentes etapas. A primeira etapa consistiu na produção de sólido torrado no reator de pirólise (tópico 4.3.1) sob condições amenas, moderadas e severas e com dois diferentes tempos de residência. Os sólidos torrados foram caracterizados e utilizados para os estudos de pirólise seguido de gaseificação (tópico 4.4.3). A segunda etapa consistiu no uso da termobalança (Figura 6) para realização da avaliação da decomposição térmica na torrefação, da evolução dos gases não-condensáveis liberados em diferentes temperaturas de torrefação e para o estudo cinético da torrefação.

As amostras torrefadas, bem como seus dados foram identificados a partir da sua sigla, temperatura e tempo de residência “ $BTt_r$ ”, onde  $B$  é a sigla da biomassa,  $T$  é a temperatura de torrefação e  $t_r$  o tempo de residência (quando houver).

##### 4.4.1.1 Torrefação no reator de pirólise

Os experimentos de torrefação foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC) com uma quantidade aproximada de 1 g da biomassa, medida em uma balança modelo MX-50 (A&D Weighing, San Jose, Estados Unidos). A amostra pesada foi posicionada dentro do reator cilíndrico de leito fixo em uma zona de temperatura isotérmica previamente identificada (Figura 5b). O reator foi fechado e mantido sob um fluxo de gás nitrogênio (99,996%) de  $410 \text{ mL}_N \text{ min}^{-1}$  por 15 min em temperatura ambiente para garantir uma atmosfera inerte durante os experimentos. Posteriormente, o reator foi inserido no forno elétrico, onde a temperatura de cada experimento foi previamente ajustada, de acordo com a Tabela 8, sob pressão atmosférica.



Tabela 8 - Condições de temperatura e tempo de residência experimental utilizada nos experimentos de torrefação no sistema composto por um reator tubular de leito fixo e forno elétrico

Seguimento	Temperatura final (°C)	Tempo (min)	Fluxo de gás (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )
1	Temperatura Ambiente	15	410
2	200	15	410
	250	60	
	300		

Cada amostra foi mantida por um tempo de residência previamente definido após a temperatura atingir o valor estabelecido. No final da reação, o reator foi removido do forno elétrico e resfriado à temperatura ambiente mantendo-se o fluxo de gás inerte de nitrogênio (410 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup>) dentro do reator. Após o resfriamento do reator, a biomassa torrefada foi removida e pesada para avaliar o rendimento da torrefação usando a Equação ( 28 ).

$$Y_m (\%) = 100 \times \left( \frac{m_{\text{torrefada}}}{m_{\text{biomassa bruta}}} \right) \quad ( 28 )$$

onde  $Y_m$  é o rendimento de torrefação (%) e  $m$  é a massa (g) em base seca da biomassa torrefada e bruta. As amostras foram armazenadas em dessecador para posterior caracterização físico-química e emprego em experimentos de pirólise seguido de gaseificação.

#### 4.4.1.2 Torrefação na termobalança

Nesta etapa, os ensaios de torrefação foram realizados na termobalança (Figura 6) com objetivo de se identificar os perfis de decomposição térmica, de avaliar a composição dos gases e de realizar o estudo cinético da torrefação. Na termobalança foi aplicada uma programação que consistiu em um aumento de temperatura a um valor desejado, seguido de uma isoterma sob fluxo constante de gás inerte em pressão atmosférica como mostra a Tabela 9.

Tabela 9 - Condições de temperatura experimental utilizada nos experimentos de torrefação na termobalança Dyntherm-HP-ST

Seguimento	Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	Temperatura final (°C)	Tempo (min)	Fluxo de gás (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )
1	-	Temperatura ambiente	30	420
2	10	200 250 300	60	210

A programação utilizada iniciou-se com uma purga de 30 min a temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C) com um fluxo de argônio de alta pureza (99,999%) e constante de 420 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup>. Essa etapa inicial teve a finalidade principal de garantir uma zona reacional isenta de oxigênio atmosférico, dessa forma evitando a oxidação. Posteriormente, a amostra sofreu um aquecimento não-isotérmico da temperatura ambiente a uma temperatura previamente selecionada (200 °C, 250 °C e 300 °C) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob um fluxo constante de 210 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup> de argônio de alta pureza (99,999%). A taxa de aquecimento foi selecionada baseada nas condições de limite operacional do equipamento e em informações encontradas na literatura (PAHLA *et al.*, 2018; RAMOS-CARMONA *et al.*, 2018; SINGH *et al.*, 2019). Uma isoterma de 60 min foi realizada em todos as corridas experimentais após atingida a temperatura selecionada.

Uma quantidade de massa inicial de aproximadamente 200 mg (base úmida) e com diâmetro de partícula 106 µm (140 mesh) foi utilizada para cada experimento, o qual foram realizadas em duplicata para cada isoterma minimizando os erros experimentais.

#### 4.4.2 Pirólise

O comportamento térmico das amostras, brutas e torrefadas, foram realizadas por meio de uma programação de aquecimento não-isotérmica sob fluxo de gás inerte a pressão atmosférica, o qual variou-se apenas a taxa de aquecimento na termobalança (Tabela 10).

Tabela 10 - Condições de temperatura experimental utilizada nos experimentos de pirólise na termobalança Dyntherm-HP-ST

Seguimento	Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	Temperatura final (°C)	Tempo (min)	Fluxo de gás (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )
1	-	Temperatura ambiente	30	420
2	5 10 15	950	-	210

A etapa de purga inicial ocorreu similarmente ao realizado para os ensaios de torrefação apresentados na seção 4.4.1.2. Posteriormente, a amostra sofreu um aquecimento não-isotérmico da temperatura ambiente até 950 °C a uma taxa de aquecimento previamente definida sob um fluxo de argônio de alta pureza (99,999%) constante de 210 mL<sub>N</sub> min<sup>-1</sup>. Para cada biomassa bruta foram realizados três experimentos com diferentes taxas de aquecimento, sendo essas de 5 °C min<sup>-1</sup>, 10 °C min<sup>-1</sup> e 15 °C min<sup>-1</sup>. O uso de baixas taxas de aquecimento ocorreu devido ao controle de aquecimento da termobalança apresentar oscilações quando taxas de aquecimento superiores as 20 °C min<sup>-1</sup> são utilizadas, além disso, a taxa de aquecimento máxima atingida pelo equipamento é de aproximadamente 30 °C min<sup>-1</sup>. A análise dos gases produzidos na pirólise foi analisado no cromatógrafo gasoso acoplado à saída do reator.

O estudo do comportamento de decomposição térmica para as biomassas torrefadas foi realizado com base na programação descrita na Tabela 10, porém, apenas para a taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> a fim de ter homogeneidade dos dados obtidos. Os dados de pirólise para essa taxa de aquecimento foram comparados com os obtidos para as biomassas brutas sob as mesmas condições, assim comparando-se o perfil e a composição de gases liberados.

Para cada um dos experimentos descritos, foi utilizada uma quantidade de massa inicial de aproximadamente 200 mg (base úmida) com diâmetro de partícula 106 µm (140 mesh), o qual foram realizadas em duplicata para cada taxa de aquecimento.

### 4.4.3 Gaseificação

O estudo da gaseificação foi realizado operando reator diferencial por meio de uma programação de aquecimento isotérmica sob fluxo constante de gás inerte e agente oxidante em pressão atmosférica. As gasificações foram precedidas por uma etapa de pirólise da biomassa torrefada para a formação do biocarvão, *i.e.* pirólise seguido de gaseificação. Dessa forma tornou-se possível avaliar a produção de gás de síntese, o rendimento de biocarvão e determinar as características cinéticas da gaseificação nas condições do trabalho. Esse processo foi realizado para a realização do estudo cinético das biomassas brutas e para a comparação dos efeitos da torrefação sobre os perfis de reatividade e composição dos produtos gasosos. Com a finalidade de se realizar o estudo cinético, os experimentos de gaseificação foram realizados em diferentes temperaturas, como apresentando na (Tabela 11).

Tabela 11 - Condições de temperatura experimental utilizada nos experimentos de gaseificação na termobalança Dyntherm-HP-ST

Seguimento	Gás	Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	Temperatura final (°C)	Tempo (min)	Fluxo de gás (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )
1	Ar	-	Temperatura ambiente	30	420
2	Ar	10	950	-	210
3	Ar	-	950	10	210
4	Ar	-	750	10	210
5	H <sub>2</sub> O/Ar	-	800	Conversão completa	H <sub>2</sub> O/Ar 0,017/189
			850		

A programação utilizada foi similar às utilizadas nos ensaios de pirólise, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, porém, com seguimentos subsequentes para a realização da gaseificação do biocarvão. Após a etapa de pirólise, o biocarvão formado foi mantido a temperatura de 950 °C por 10 min sob as mesmas condições de pressão e fluxo de argônio. A temperatura final de pirólise foi de 950°C com a finalidade de se manter as condições estruturais e químicas dos biocarvão similares, evitando-se pós-devolatilização, dado que a etapa posterior de gaseificação foi conduzida em temperaturas menores. Após a isoterma tem-se o resfriamento da zona de reação até a temperatura de gaseificação. Para o estudo cinético

foi utilizado as temperaturas de 750 °C, 800 °C e 850 °C, enquanto a temperatura de 850 °C foi utilizada para avaliação do efeito da torrefação sobre a gaseificação. A seleção da temperatura de gaseificação de 850 °C foi baseada em estudos prévios (ALTAMAR CONSUEGRA, 2013; PACIONI, 2017), e está de acordo com a condição de temperatura mais frequentemente utilizada em reatores de leito fluidizado (800-1000 °C) (BASU, 2013), uma vez que esses reatores são adequados para a aplicação de biomassa como matéria-prima. Ao atingir a temperatura de gaseificação desejada deu-se início à etapa gaseificação com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$  ( $0,017 \text{ mL}_{N(H_2O)} \text{ min}^{-1}/189 \text{ mL}_{N(Ar)} \text{ min}^{-1}$ ), onde a reação mantida até a massa constante, assim, indicando a completa conversão do biocarvão.

Para cada experimento foi utilizada uma quantidade de massa inicial de aproximadamente 200 mg (base úmida) com diâmetro de partícula 106  $\mu\text{m}$  (140 mesh). Os experimentos foram realizados em duplicata para cada isoterma.

Experimentos foram realizados até o seguimento 3 da Tabela 11 para a coleta de amostra de biocarvão com o intuito de se realizar a análise de suas características físico-químicas. Os experimentos de produção do biocarvão para análises físico-químicas foram realizados três vezes para cada amostra de modo a se obter uma homogeneidade do biocarvão e minimizar os erros experimentais.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS SÓLIDAS

As amostras de biomassa bruta, torrefada e de seus respectivos biocarvões foram caracterizadas por análise imediata, análise elementar orgânica e inorgânica e poder calorífico. Para a obtenção dos biocarvões, foram realizados experimentos de pirólise até a condições de temperatura em que não ocorre a gaseificação. Deste modo, os biocarvões foram coletados ao fim de cada experimento citado anteriormente.

A análise imediata foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC) seguindo o método modificado da ASTM E-1131 (PACIONI *et al.*, 2016; PACIONI, 2017; DA SILVA *et al.*, 2019b; ASTM, 2020; DA SILVA *et al.*, 2020b, 2021) que utiliza um analisador termogravimétrico para determinar a composição de umidade (U), matéria volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (Z). As amostras (aproximadamente 40 mg e tamanho de partícula  $<106 \mu\text{m}$ ) foram submetidas à programação de temperatura sob um

fluxo de nitrogênio (99,997%) e ar sintético (79,997% N<sub>2</sub> e 20,000% O<sub>2</sub>) de 100 mL min<sup>-1</sup> à pressão atmosférica em um DTG-60 Shimadzu (Tóquio, Japão), como mostrado na Tabela 12.

Tabela 12 - Programação de aquecimento usado para a análise imediata das amostras

Seguimento	Atmosfera	Fluxo de gás (mL min <sup>-1</sup> )	Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)
1	N <sub>2</sub>		10	30	60
2	N <sub>2</sub>		50	50	5
3	N <sub>2</sub>		50	110	5
4	N <sub>2</sub>	100	90	950	15
5	N <sub>2</sub>		-50	575	0
6	Ar sintético		-	575	Massa constante

Fonte: da Silva *et al.* (2019b)

A determinação do teor de umidade foi realizada por meio do aquecimento das amostras a uma taxa de 50 °C min<sup>-1</sup> da temperatura de 50 °C a 110 °C, seguido por uma isoterma de 105 °C por 5 min sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (99,997%) e pressão atmosférica. O cálculo do teor de umidade foi baseado na porcentagem de perda de massa entre os seguimentos 3 e 4. Para a determinação do teor de matéria volátil foi realizado um aquecimento a 50 °C min<sup>-1</sup> da temperatura de 110 °C até 950 °C, a qual foi mantida por 15 min e, em seguida, a amostra foi resfriada até 575 °C a uma taxa de -50 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (99,997%) com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup> e pressão atmosférica. A porcentagem de perda de massa referente ao material volátil foi calculada baseada na perda de massa entre os seguimentos 3 e 5, considerando-se a massa inicial como a massa após a etapa da perda de umidade. A determinação do teor de cinzas foi realizada após o seguimento 5, onde a atmosfera foi alterada para um fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético (79,997% N<sub>2</sub> e 20,000% O<sub>2</sub>) sob pressão atmosférica. A oxidação nessa etapa foi mantida até a massa constante, indicando a completa oxidação da matéria orgânica. Desse modo, a porcentagem de massa das cinzas foi calculada com base na massa final do sólido remanescente e a massa inicial (final do seguimento 3). A fração de carbono fixo foi calculada por diferença, em base seca pela Equação ( 29 ).

$$CF_{(\%)} = 100 - MV_{(\%)} - Z_{(\%)} \quad (29)$$

A análise elementar foi realizada no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM/UFS) e na Central Analítica do Departamento de Química (UFSCAR). A análise elementar da matéria orgânica foi realizada em um analisador elementar LECO 628 Series CHN628 (Michigan, Estados Unidos) e CHNS-O analyzer Fisons Instruments Model 1108 (Crawley, Reino Unido) seguindo a norma ASTM D5373 (2016). Os equipamentos determinaram as concentrações de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e enxofre (S) das amostras, onde o oxigênio (O) foi obtido pelo cálculo da diferença em base seca pela Equação ( 30 ).

$$O_{(\%)} = 100 - C_{(\%)} - H_{(\%)} - N_{(\%)} - S_{(\%)} \quad ( 30 )$$

O poder calorífico superior (PCS) foi obtido empiricamente a partir das correlação de Channiwala e Parikh (2002) (Equação ( 1 )) e Parikh e Channiwala (2005) (Equação ( 2 )), enquanto o poder calorífico inferior (PCI) foi determinado pela remoção do calor latente para vaporizar a água de PCS por meio da Equação ( 3 ) (KAN *et al.*, 2016).

Os dados das análises elementar, imediata, termogravimétrica e do poder calorífico foram utilizados a melhora nas características dos sólidos torrados. As equações que os definem foram apresentadas na Tabela 3.

A determinação da composição elementar da matéria inorgânica foi realizada por fluorescência de raios-X (XRF) de acordo com a norma ASTM D4326 (2013) no Instituto Nacional do Semiárido (INSA/MCTI) usando um Energy Dispersive X-ray Fluorescence Bruker S2 Ranger (Bruker Corporation, Madison, EUA). Para a análise, as cinzas foram obtidas por combustão (ao ar atmosférico) de uma amostra de 20 g de cada biomassa bruta em uma mufla, com programação de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 575 °C e mantida nesta temperatura por 4 h, conforme a norma ASTM E1775 (2004). A composição das cinzas foi utilizada para verificar a tendência de formação de incrustação e escória baseado em equações empíricas indicadas na Tabela 2.

## 4.6 ESTUDO CINÉTICO

Os dados de termogravimétricos obtidos pelos experimentos apresentados nos tópicos 4.4.1.2, 4.4.2 e 4.4.3 para torrefação, pirólise e gaseificação, respectivamente, foram utilizados para a realização dos estudos cinéticos, que foram realizados na termobalança.

O estudo cinético da torrefação das biomassas foi realizado utilizando os dados de perda de massa obtidos para diferentes isothermas e aplicando-se dois diferentes métodos: método de  $n$ -ordem e método de duas etapas (métodos apresentados no tópico 2.2.1).

Para o método de  $n$ -ordem, a ordem da reação foi determinada pela inclinação da forma linear da Equação ( 5 ) que varia de acordo com a ordem da reação. Para ordem  $n=1$  tem-se a relação  $-\ln(1-X)$  vs  $t$ , enquanto que para  $n \neq 1$  tem-se a relação  $\{[1-(1-X)^{1-n}]/(1-n)\}$  vs  $t$ . O melhor ajuste indica a ordem da reação e, conseqüentemente, a obtém-se o valor de  $k(T)$ . Baseado na ordem da reação, os valores de  $E_a$  e  $k_0$  foram obtidos pela expressão linear da equação de Arrhenius. Para o método de duas etapas (*two-steps*), os dados experimentais calculados foram ajustados aos valores experimentais utilizando as Equações ( 12 ) - ( 16 ) por meio da minimização dos dados usando a soma dos quadrados dos resíduos (RSS) que será apresentada no tópico 4.7. A reação  $m/m_0=[A]+[A^*]+[P]$  foi utilizada para a comparação entre os perfis de torrefação experimental e calculados.

Para a pirólise, o estudo cinético foi realizado por meio do método isoconversional de Vyazovkin, representado pela Equação ( 17 ) (tópico 2.2.2). Nesse método, a igualdade da expressão foi estabelecida pela minimização de valores arbitrários de  $E_a$  usando a soma dos quadrados dos resíduos para a faixa de conversão entre  $0,05 < X < 0,95$ . No efeito de compensação, o parâmetros de compensação “ $a$ ” e “ $b$ ” foram obtidos pela linealização dos dados de  $E_{ai}$  e  $\ln(k_0)_i$  obtidos por diferentes modelos de reação apresentados na Tabela C - 1 (ANEXO C) e o método Coats-Redfern (Equação( 20 )). Os parâmetros de compensação, por sua vez, expressaram uma nova função que é diretamente relacionada ao valor de  $E_a$  avaliado pelo método isoconversional. Por fim, o modelo de reação foi determinado por meio da sobreposição de dados teóricos obtidos pelas equações apresentadas na Tabela C - 1 (ANEXO C) e pela aplicação dos dados experimentais à Equação ( 21 ).

O estudo cinético da gaseificação foi realizado pelo método de etapa única (*single-step*) usando-se como base a Equação ( 29 ). Os parâmetros cinéticos da gaseificação foram calculados usando os modelos cinéticos apresentados no tópico 2.2.2, que são: modelo homogêneo (MH), modelo do núcleo não reagido (MNNR), modelo de poros randômicos



(MPR), Avrami-Erofeyev (A), contração geométrica (R) e modelo de poros randômicos modificado (MPRM).

A partir desses modelos de reação foi possível obter os valores de  $k(T)$  por meio da inclinação linear entre  $-\ln(1-X)$  vs  $t$ ,  $3[1-(1-X)^{1/3}]$  vs  $t$ ,  $(2/\psi)\{\sqrt{[1-\psi\ln(1-X)]-1}\}$  vs  $t$ ,  $[-\ln(1-X)]^{1/n}$  vs  $t$ ,  $n(1-X)^{n-1/n}$  vs  $t$ , para os modelos MH, MNNR, MPR, A e R, respectivamente. A equação que melhor representou o comportamento de  $dX/dt$  foi selecionada como modelo de reação utilizado para o cálculo dos parâmetros cinéticos usando ajuste linear. Para o MPRM, os parâmetros cinéticos foram obtidos por meio da função diferencial e o método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem. No modelo MPRM, a constantes adimensionais  $c$  e  $p$  foram obtidos a partir do melhor ajuste aos dados de gaseificação em cada temperatura por meio dos método dos mínimos quadrados.

#### 4.7 EQUAÇÕES ESTATÍSTICAS E MÉTODOS NUMÉRICOS

Os dados obtidos por meio das equações apresentadas nesse documento foram avaliados por meio de vários parâmetros estatísticos, conforme mostrado na Tabela 13.

Tabela 13 - Equações estatísticas empregadas neste estudo

Parâmetros Estatísticos	Equação <sup>a,b</sup>
Residual	$\text{Residual} = s_{\text{exp}} - s_{\text{pre}}$
Soma residual dos quadrados	$\text{RSS} = \sum (s_{\text{exp}} - s_{\text{pre}})^2$
Desvio absoluto médio	$\text{AAD} = \frac{1}{N} \sum  s_{\text{exp}} - \bar{s} $
Qualidade do ajuste	$\text{QOF} = 100 \left\{ 1 - \left[ \sqrt{\sum (s_{\text{exp}} - s_{\text{pre}})^2 / N} \right] / (s_{\text{exp}})_{\text{max}} \right\}$
Coefficiente de determinação	$R^2 = 1 - \left[ \sum (s_{\text{exp}} - s_{\text{pre}})^2 \right] / \left[ \sum (s_{\text{exp}} - \bar{s})^2 \right]$
Erro médio quadrático	$\text{RMSE} = \sqrt{\sum (s_{\text{exp}} - s_{\text{pre}})^2 / N}$

a: Os termos  $s_{\text{exp}}$ ,  $(s_{\text{exp}})_{\text{max}}$ ,  $s_{\text{pre}}$ , e  $\bar{s}$  são os valores experimentais, máximos valor experimental, calculado e média dos parâmetros; b:  $N$  é o número de dados experimentais

Fonte: Alves *et al.* (2021)

O método Runge-Kutta de quarta ordem (RK4) foi o método numérico utilizado no estudo para a obtenção de soluções para equações diferenciais ordinárias ( $ds/dt=s'(t)=f(s(t),t)$ ) com  $s(t_0)=y_0$ ). Nesse método é possível obter a solução de uma função desconhecida ( $f(s(t),t)$ ) em um determinado ponto em  $t$ , pelas seguintes relações:

$$F_{n0} = f(t_n, y_n) \quad (31)$$

$$F_{n1} = f\left(t_n + \frac{h}{2}, s_n + h \frac{F_{n0}}{2}\right) \quad (32)$$

$$F_{n2} = f\left(t_n + \frac{h}{2}, s_n + h \frac{F_{n1}}{2}\right) \quad (33)$$

$$F_{n4} = f(t_n + h, s_n + hF_{n3}) \quad (34)$$

$$F\Delta_n = \frac{h}{6}(F_{n0} + 2F_{n1} + 2F_{n2} + F_{n3}) \quad (35)$$

$$s(t_{n+1}) = s(t_n) + F\Delta_n \quad (36)$$

onde  $s$  é a função que depende de  $t$ , os valores de  $n$  são  $0, 1, 2, 3, \dots$ , e  $h$  é o passo.

Para a suavização (*smoothing*) de algumas curvas, em especial dos dados de reatividade da gaseificação, foi utilizada suavização exponencial pelo modelo linear de Holt devido à facilidade de cálculo, à flexibilidade e ao bom desempenho nos resultados (HOLT, 2004).

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_0 &= s_0, n = 0 \\ \mathcal{G}_n &= \gamma s_n + (1 - \gamma) \mathcal{G}_{n-1}, n > 0 \end{aligned} \quad (37)$$

onde  $\gamma$  ( $0 \leq \gamma \leq 1$ ) é o fator de suavização,  $s_n$  é são os dados a serem suavizados e  $\mathcal{G}$  é o resultado da suavização exponencial.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados, bem como a discussão, dos dados obtidos no desenvolvimento deste estudo por meio da metodologia de tratamento de dados descritos no tópico 4 a fim de atingir os objetivos apresentados no tópico 1.1.

Alguns dados apresentados neste tópico já foram publicados nos periódicos *Biomass and Bioenergy* (DA SILVA *et al.*, 2019b), *Energy* (DA SILVA *et al.*, 2020b) e *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (DA SILVA *et al.*, 2021).

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA BRUTA

Os dados obtidos a partir da caracterização físico-químicas das amostras das biomassas brutas BL (casca de Ponkan), CM (casca de maracujá), CA (casca de abacaxi) e PN (serragem de madeira de *Pinus*) foram apresentadas na Tabela 14.

Os teores de umidade e cinzas para ambas as biomassas foram inferiores a 10%, o que é um valor satisfatório para aplicação em processos termoquímicos. Esses parâmetros são importantes para a adequada aplicação como fonte de energia por meio da rota termoquímica, uma vez que estão diretamente relacionados ao manejo e ao potencial energético da biomassa. Como exemplo, os reatores de gaseificação de biomassa são geralmente projetados para operar com um teor de umidade entre 10-15% (ARREGI *et al.*, 2018; WIDJAYA *et al.*, 2018), enquanto, para a pirólise, um alto teor de umidade resulta na redução do rendimento energético dos produtos devido à presença de água na fração líquida. Assim, baixo teor de umidade é desejado em processos termoquímicos. Além disso, um teor de umidade inferior a 10% reduz a atividade microbiana e incorre na necessidade de uma etapa secagem dessa biomassa para a aplicação na gaseificação (CHEN *et al.*, 2018b). Os teores de umidade para os resíduos agroindustriais são próximos aos combustíveis sólidos comerciais usados em processos de combustão, como o PN.

Tabela 14 - Características físico-químicas das biomassas brutas

	BL <sup>e</sup>	CA <sup>f</sup>	CM <sup>f</sup>	PN
<i>Análise imediata</i> (% em massa)				
U <sup>a</sup>	7,80 ± 0,57	5,39 ± 0,19	8,49 ± 0,38	6,48 ± 0,08
MV <sup>b</sup>	80,87 ± 0,71	67,40 ± 0,31	80,30 ± 1,30	86,83 ± 0,32
CF <sup>b,c</sup>	16,93 ± 0,28	29,13 ± 0,62	15,01 ± 0,49	12,58 ± 0,33
Z <sup>b</sup>	2,20 ± 0,47	3,46 ± 0,31	4,69 ± 0,81	0,59 ± 0,02
<i>Análise elementar</i> <sup>b</sup> (% em massa)				
C	39,72	45,97	37,69	47,18
H	5,89	6,19	7,54	7,06
N	1,64	0,86	0,37	0,00
S	0,00	1,05	1,11	0,00
O <sup>c</sup>	50,55	42,47	48,60	45,17
<i>Razão atômica</i>				
H/C	1,77	2,38	1,60	1,78
O/C	0,96	0,97	0,69	0,72
<i>Fórmula molecular</i>				
	CH <sub>1,77</sub> N <sub>0,04</sub> O <sub>0,96</sub>	CH <sub>1,60</sub> N <sub>0,02</sub> S <sub>0,01</sub> O <sub>0,69</sub>	CH <sub>2,38</sub> N <sub>0,01</sub> S <sub>0,01</sub> O <sub>0,97</sub>	CH <sub>1,78</sub> O <sub>0,72</sub>
<i>Poder Calorífico</i> <sup>b</sup> (MJ kg <sup>-1</sup> )				
PCS	15,51	18,97	17,02	20,11
PCI	14,22	17,62	15,38	18,57
<i>Composição elementar das cinzas</i> <sup>b</sup> (mg g <sub>Biomassa</sub> <sup>-1</sup> )				
Si	0,05	1,19	0,09	0,25
K	5,16	8,53	13,01	0,16
Mg	1,01	0,58	0,89	0,18
S	n.d. <sup>d</sup>	0,66	0,72	n.d. <sup>d</sup>
P	0,47	0,88	0,48	0,03
Ca	4,24	1,00	1,87	0,58
Al	0,02	0,10	n.d. <sup>d</sup>	0,06
Fe	0,01	0,05	0,03	0,09
Na	0,23	n.d. <sup>d</sup>	3,97	0,03
Mn	n.d. <sup>d</sup>	0,01	0,02	0,03
Sr	0,11	n.d. <sup>d</sup>	0,01	n.d. <sup>d</sup>
Ti	0,02	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>	0,01
Ba	0,01	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>
Rb	0,03	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>
Ce	0,01	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>

a: base úmida; b: base seca; c: calculado por diferença; d: não detectado; e: da Silva *et al.* (2019b); f: da Silva *et al.* (2021)

As cinzas dos resíduos agroindustriais são compostas por alta concentração de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. O potássio (K), o cálcio (Ca) e o magnésio (Mg) são os principais elementos identificados, presentes em elevada concentração (representam 74,77-91,66% das cinzas detectadas) em comparação aos demais elementos inorgânicos presentes nas cinzas dos resíduos agroindustriais. Alguns indicadores podem auxiliar no entendimento das características das cinzas quando as biomassas são aplicadas em sistemas de tratamento

térmico, como gaseificação. Os resultados para os indicadores razão de compostos básicos para ácidos (B/A), índice de aglomeração no leito (BAI) e índice de incrustação (FuI) são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Índices de escória e incrustação para as cinzas das biomassas lignocelulósicas

Biomassa	B/A	BAI	FuI
BL	82,23	0,00	3323,93
CA	5,39	0,01	235,24
CM	141,70	0,00	8517,47
PN	2,30	0,54	14,04

Na Tabela 15 é possível observar que as cinzas da biomassa PN apresentaram menor razão B/A, seguido do CA, enquanto o BL e CM apresentaram altos valores. Embora os baixos valores obtidos para PN e CA, todos esses estão superiores a faixa de potencialidade de formação de escória (Tabela 2), que é alta para um valor de B/A superior a 1,75, como proposto por Garcia-Maraver *et al.* (2017). Desse modo, baseado nos dados de B/A, foi possível ordenar as biomassas de acordo com a potencialidade de formação de escória como: CM > BL > CA > PN. O índice BAI indica que apenas PN não demonstra tendência elevada de aglomeração de leito, e isso pode ser devido ao maior conteúdo de Fe derivado do óxido de ferro presente nas cinzas dessa biomassa quando comparada com as demais biomassas estudadas. Por sua vez, as biomassas provenientes de resíduos agroindustriais têm elevado teor de K, associado a óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), assim elevando o potencial de aglomeração. O índice FuI indica que os resíduos agroindustriais apresentam uma maior facilidade de gerar incrustações, uma vez que as cinzas dessas biomassas podem apresentar baixa temperatura de fusão (baseado nos dados de B/A) e possibilidade de produzir material eutético devido ao conteúdo de álcalis. O valor de FuI para PN foi o significativamente menor entre todas as biomassas nesse estudo, embora o baixo valor, a possibilidade de formação de incrustações pelo uso dessa biomassa é médio, de acordo com o proposto por Garcia-Maraver *et al.* (2017). Desse modo, PN e CA apresentam menor probabilidade de formação de escória quando utilizados como combustível em processos termoquímicos se comparados com BL e CM.

Os dados de composição elementar das cinzas também podem qualificar as biomassas nesse estudo para a sua aplicação em gaseificação com vapor de água por meio da razão K/(Si+P) que foi proposta por Dupont *et al.* (2016). Os valores da razão K/(Si+P)

mostram que as amostras tendem a seguir a seguinte ordem de reatividade na gaseificação com vapor de água: CM (22,87) (DA SILVA *et al.*, 2021) > BL (9,97) (DA SILVA *et al.*, 2019b) > CA (4,14) (DA SILVA *et al.*, 2021) > PN (0,55). Esses valores indicam que o CM apresenta uma elevada reatividade devido à reação catalítica do potássio presente em sua constituição, enquanto o PN pode apresentar um efeito retardador devido à desativação de sítios provocados por silício e fósforo.

Tais resultados indicam que o uso dos resíduos agroindustriais em processos de combustão pode provocar a redução da temperatura de fusão das cinzas provocando a formação de escória e incrustações, que são destacados pela razão ácido/base (B/A) e índice de aglomeração de leito (BAI), assim provocando a aglomeração de cinzas no leito. Existem certas complicações relacionadas ao uso desse tipo de biomassa em combustores, ao contrário do PN que é amplamente utilizado como combustível sólido para geração de calor. Porém, os resíduos agroindustriais apresentados podem ser aplicados em processos de conversão térmica juntamente com o *pinus*, de modo a “diluir” o conteúdo de cinzas e reduzir os problemas operacionais como escoria e incrustações. Por outro lado, a concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos tem a característica de promover a redução na temperatura de decomposição da lignocelulose (reações secundárias para geração de carvão), aumentar o rendimento do bio-óleo e do carvão, além de favorecer algumas reações catalíticas (WANG *et al.*, 2018). Na gaseificação, podem também atuar como catalisadores quando vapor de água é usado como agente oxidante pois aumentam a reatividade. Essas informações demonstram que embora a aplicação dos resíduos agroindustriais em processos de combustão possam ocasionar problemas, as características desses resíduos são promissoras nos demais processos termoquímicos (pirólise e gaseificação), assim, valorizando esse tipo de resíduos comumente descartado. Pode-se destacar ainda a presença de fósforo nas cinzas das biomassas agroindustriais, que pode ser recuperado para aplicação no setor agrícola, uma vez que o fósforo é um elemento limitado na natureza e um macronutriente essencial.

Os teores de matéria volátil e carbono fixo estão diretamente associados aos rendimentos de gás (condensável e não-condensável) e biocarvão, respectivamente, os quais podem ser utilizados como fonte de energia (CAI *et al.*, 2017). Nesse contexto, a seguinte ordem de rendimento de gases pode ser destacada: PN > BL  $\approx$  CM > CA. O PN apresenta a maior probabilidade de geração de produtos gasosos condensáveis e não-condensáveis comparado aos resíduos agroindustriais, onde tais rendimentos são superiores à produção de bio-óleo, por exemplo, a partir da pirólise da castanha do caju (matéria volátil = 81,18% e

carbono fixo = 11,50%) (ÁBREGO *et al.*, 2018). Por outro lado, os resíduos agroindustriais apresentam a possibilidade de maior rendimento de sólido carbonoso (biocarvão) em processos de pirólise. Esses dados corroboram como o discutido anteriormente, onde os elementos presentes nos resíduos agroindustriais proporcionam um maior rendimento de sólido na pirólise. A seguinte ordem de rendimento de biocarvão pode ser destacada baseada nos dados da Tabela 14: CA > BL > CM > PN.

Na gaseificação, um maior conteúdo de carbono fixo é desejável na biomassa, uma vez que este será convertido em gases combustíveis como, H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>. Nesse contexto, pode-se indicar que os resíduos agroindustriais apresentam conteúdo de carbono fixo favorável para aplicação em processos de gaseificação, porém, com certa preocupação na composição das cinzas embora sua atividade catalítica. A mistura desse tipo de resíduo ao PN pode proporcionar incremento das características do biocarvão produzido, assim, atribuindo as qualidades de cada tipo de biomassa (agroindustriais e *Pinus*) como aumento do rendimento de sólido e redução dos efeitos adversos da elevada concentração de metais alcalinos e alcalinos-terrosos. As características da mistura entre as biomassas serão discutidas em tópicos posteriores.

O poder calorífico dos resíduos agroindustriais foi menor que o da biomassa utilizada como combustível sólido comercial (PN). O baixo valor de poder calorífico observado nos resíduos agroindustriais quando comparados ao PN é justificado pelos maiores teores de cinzas e oxigênio e menor conteúdo de carbono comparativamente a combustíveis sólidos como o *pinus*. Os valores desses parâmetros afetam negativamente no poder calorífico dos sólidos.

A Tabela 14 mostra que foi detectado um teor de enxofre de aproximadamente 1% nas biomassas CA e CM, o que indica a possibilidade de emissão de gases tóxicos, como o SO<sub>2</sub>. Esse teor de enxofre para ambas as biomassas é próximo aos valores encontrados no carvão linhito (2,47%) e carvão betuminoso (1,71%) (JERZAK *et al.*, 2018). O teor de enxofre detectado pode estar associado à fixação desse elemento por agrotóxicos frequentemente utilizados na agricultura, uma vez que o teor de enxofre geralmente detectado na biomassa lignocelulósica é inferior a 0,60% (BALOCH *et al.*, 2018). Com base nesses dados, a aplicação dessas biomassas em processos termoquímicos limita-se à possibilidade de liberação de SO<sub>2</sub>, exigindo, portanto, um estudo sobre a emissão de gases tóxicos e o uso de

limpeza de gases (DA SILVA *et al.*, 2021). Por outro lado, a presença de potássio em elevada concentração pode minimizar, ou eliminar, as emissões associadas ao enxofre, conforme observado por Jerzak *et al.* (2018) na co-combustão de carvão betuminoso com biomassa. Um conteúdo de nitrogênio inferior a 2% foi observado para as biomassas na Tabela 14, e está na faixa de conteúdo geralmente encontrada na biomassa lignocelulósica (0,10-3,10% (BALOCH *et al.*, 2018)). Esse baixo teor de nitrogênio indica uma menor emissões de NO<sub>x</sub> por processos termoquímicos.

Pode-se destacar ainda que a utilização dos resíduos agroindustriais em processos termoquímicos de forma contínua pode ainda ser afetada pela sua sazonalidade. A sazonalidade na produção de alguns produtos agrícolas pode resultar na necessidade de armazenamento caso não haja uma biorrefinaria integrada ao processo agrícola. Assim, processos de pré-tratamento, como a torrefação, podem ser utilizados para evitar a biodegradação e a atividade microbiana em resíduos agroindustriais. Além da melhora no armazenamento, a torrefação pode aumentar o potencial bioenergético dos resíduos agroindustriais, principalmente pela redução o conteúdo de oxigênio.

## 5.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

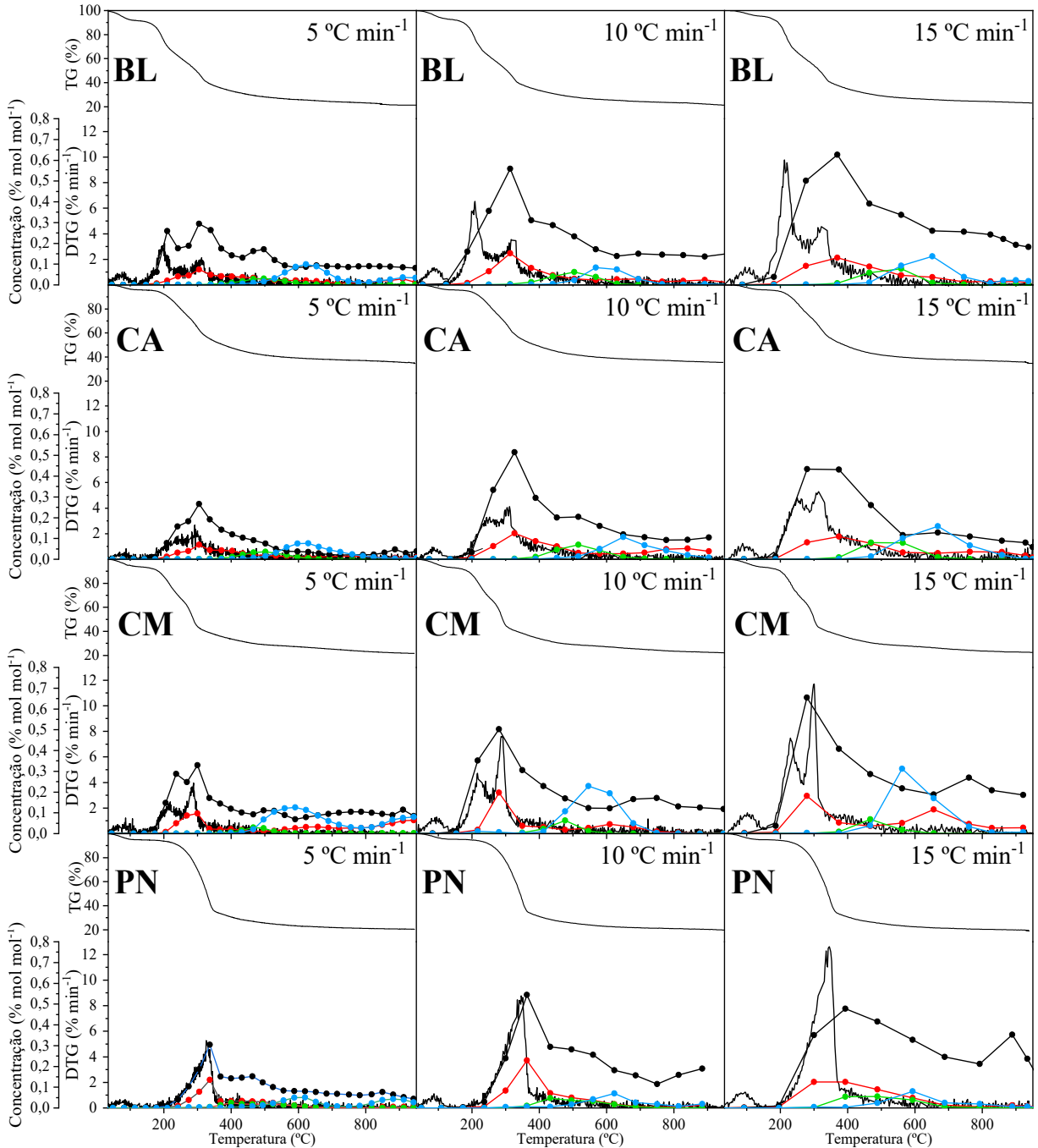
### 5.2.1 Pirólise da biomassa bruta

#### 5.2.1.1 Comportamento térmico da pirólise das biomassas brutas

A Figura 8 apresenta as curvas obtidas a partir de análises termogravimétricas (TG e DTG) para as biomassas brutas estudadas, obtidas em diferentes taxas de aquecimento, e suas respectivas evoluções de gases.



Figura 8 - Curvas termogravimétricas (TG) e curvas diferenciais de perda de massa (DTG) para as biomassas brutas (BL<sup>a</sup>, CA<sup>b</sup>, CM<sup>b</sup> e PN) nas taxas de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, 10 °C min<sup>-1</sup> e 15 °C min<sup>-1</sup> e suas respectivas evoluções de gases ((-●-) CO, (-●-) CH<sub>4</sub>, (-●-) CO<sub>2</sub> e (-●-) H<sub>2</sub>)



a: da Silva *et al.* (2019b); b: da Silva *et al.* (2021)

O primeiro pico observado na DTG para todas as biomassas (Figura 8) é associado à eliminação de água presente nos poros das biomassas (ALVES *et al.*, 2019b; MUMBACH *et al.*, 2020). Esse processo ocorre em temperaturas inferiores a 150 °C em todas as taxas de aquecimento aplicadas no presente estudo. Nessa etapa não foi detectada a formação de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, portanto, essa faixa de temperatura compreende exclusivamente no processo de secagem das biomassas. Após a etapa de secagem tem-se a pirólise das biomassas, que pode ser dividida em duas regiões de decomposição: alta taxa de perda de massa (conhecida como pirólise ativa) e baixa taxa de perda de massa (conhecida como pirólise passiva) (ALVES *et al.*, 2021, 2022; DA SILVA *et al.*, 2021; MUMBACH *et al.*, 2022). As faixas de temperaturas correspondentes a cada região de perda de massa (pirólise ativa e passiva) foram apresentadas na Tabela 16, bem como suas correspondentes temperaturas onde ocorreu a máxima taxa de perda de massa.

Tabela 16 - Faixa de temperatura identificadas na análise dos dados termogravimétricos para pirólise ativa e passiva

Região		Pirólise ativa						Pirólise passiva	
		1			2			-	
Sub-região	Taxa de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	T <sub>i</sub>	T <sub>max</sub>	T <sub>f</sub>	T <sub>i</sub>	T <sub>max</sub>	T <sub>f</sub>	T <sub>i</sub>	T <sub>f</sub>
		BL <sup>a</sup>	5 °C min <sup>-1</sup>	130	194	224	257	306	338
10 °C min <sup>-1</sup>	130		205	235	276	321	347	347	950
15 °C min <sup>-1</sup>	130		213	254	280	327	355	355	950
CA <sup>b</sup>	5 °C min <sup>-1</sup>	150	236	265	265	296	329	329	950
	10 °C min <sup>-1</sup>	150	247	279	279	303	347	347	950
	15 °C min <sup>-1</sup>	150	255	282	282	317	369	369	950
CM <sup>b</sup>	5 °C min <sup>-1</sup>	150	213	252	252	280	310	310	950
	10 °C min <sup>-1</sup>	150	220	257	257	286	319	319	950
	15 °C min <sup>-1</sup>	150	230	265	265	301	337	337	950
PN	5 °C min <sup>-1</sup>	160	330	352	-	-	-	352	950
	10 °C min <sup>-1</sup>	160	340	372	-	-	-	372	950
	15 °C min <sup>-1</sup>	160	345	377	-	-	-	377	950

a: da Silva *et al.* (2019b); b: da Silva *et al.* (2021)

A primeira região de decomposição (pirólise ativa) pode ser representada pela região de temperatura que inicia entre 130-160 °C e termina após a diminuição da taxa de perda de massa a um valor inferior à faixa de 1,0-1,5% min<sup>-1</sup>, que coincide com o início da detecção de CH<sub>4</sub> observada na Figura 8. Nesse contexto, a pirólise ativa ocorre entre as temperaturas

apresentadas na Tabela 16. Nota-se inicialmente que para os resíduos agroindustriais foi observada a presença de dois picos de perda de massa, o que não foi notado para a amostra PN. Esse comportamento térmico indica uma diferente distribuição de componentes lignocelulósicos nos resíduos agroindustriais comparado ao *pinus*. Com base nessa informação, a pirólise ativa dos resíduos agroindustriais foi dividida em duas sub-regiões para um melhor entendimento do comportamento térmico (Tabela 16).

Para os resíduos agroindustriais, a primeira sub-região da pirólise ativa pode ser caracterizada pela maior decomposição térmica da hemicelulose presente na fração lignocelulósicas, enquanto a celulose e a lignina correspondem a uma fração menor da taxa de decomposição nessa sub-região. A perda de massa na primeira sub-região da pirólise ativa foi de  $30,74 \pm 0,48\%$  (DA SILVA *et al.*, 2019b),  $21,37 \pm 0,34\%$  (DA SILVA *et al.*, 2021) e  $26,07 \pm 0,02\%$  (DA SILVA *et al.*, 2021) para BL, CA e CM, respectivamente. Nesse estágio, as biomassas geralmente produzem uma baixa quantidade de compostos voláteis (condensáveis e não-condensáveis), ao contrário das biomassas residuais. Esses tipos de biomassa tem elevadas taxas de perda de massa em baixas temperaturas, assim, eliminando compostos voláteis e aumento de densidade energética do sólido quando a torrefação é utilizada (DA SILVA *et al.*, 2019b). Nota-se que a liberação de gás é diretamente proporcional ao aumento da taxa de aquecimento, e que segue o comportamento observado nas curvas DTG, onde o aumento na taxa de aquecimento aumenta a taxa de perda de massa na pirólise ativa. Nesse contexto, CO<sub>2</sub> e CO são os principais gases não-condensáveis detectados na primeira sub-região da pirólise ativa, onde o CO<sub>2</sub> é liberado em concentração superior quando comparado com o CO. A liberação de CO<sub>2</sub> é resultado das reações de descarboxilação dos grupos acetil presentes em pectinas e alguns polissacarídeos com baixo grau de polimerização, o que resulta na liberação de ácido acético e CO<sub>2</sub> (ZHOU *et al.*, 2017; DA SILVA *et al.*, 2019b). A descarbonilação também ocorre nessa faixa de temperatura com liberação de CO. Zhou *et al.* (2017) observaram que a primeira via de decomposição da hemicelulose é o processo de descarboxilação de grupos acetila para gerar ácido acético e CO<sub>2</sub> como principais produtos. Yang *et al.* (2019) identificaram que CO e CO<sub>2</sub> são produtos de vias de reação de quebra e clivagem de estruturas de xilose para gerar 1,2-anidroxilose, 2,3-anidroxilose, hidroxil acetaldeído e metilglioxal.

Na segunda sub-região da pirólise ativa na decomposição de resíduos agroindustriais pode ser observado uma elevada perda de massa. Esta perda de massa é correspondente à rápida decomposição da celulose, que ocorre de forma majoritária nas faixas de temperatura apresentadas na Tabela 16. A perda de massa observada para a segunda sub-região de pirólise ativa foi de  $26,08 \pm 2,01\%$  (DA SILVA *et al.*, 2019b),  $19,91 \pm 1,48\%$  (DA SILVA *et al.*, 2021) e  $25,69 \pm 0,77\%$  (DA SILVA *et al.*, 2021) para BL, CA e CM, respectivamente. Elevadas concentrações de CO<sub>2</sub> e CO foram detectadas nessa faixa de temperatura para gases não-condensáveis, sendo resultado da decomposição da estrutura de celulose e que também geram furfural e 5-hidroximetilfurfural (HMF) (DA SILVA *et al.*, 2019b). As reações de descarboxilação e descarbonilação de anidro-sacarídeos são as principais responsáveis pela alta liberação de CO<sub>2</sub> e CO em gases não condensáveis detectados nessa sub-região, que também libera furano e oxigenados leves (DA SILVA *et al.*, 2019b).

Para o PN, nota-se que o comportamento térmico é representado apenas por um pico de perda de massa, o qual é frequentemente observado para esse tipo de biomassa, como nos trabalhos de da Silva *et al.* (2018b). Diferente dos resíduos agroindustriais, a decomposição da hemicelulose não é facilmente detectada, uma vez que sua concentração é inferior aos demais componentes lignocelulósicos. Desse modo, a menor fração de hemicelulose presente no PN resulta na maior perda de massa representada pela celulose. Nesse contexto, o pico observado em Figura 8 pode ser caracterizado pela decomposição da celulose de forma majoritária. A perda de massa observada para a pirólise ativa do PN foi de  $60,93 \pm 1,08\%$ . A elevada concentração de celulose no PN resulta em uma elevada liberação de CO<sub>2</sub> e CO, o que como destacado anteriormente, é devido às reações de descarboxilação e descarbonilação da estrutura da celulose.

De modo geral, a região de pirólise ativa é responsável pela alta concentração de produtos gasosos, como pode ser visto na Figura 8, onde CO e CO<sub>2</sub> são os gases não-condensáveis detectados dentro da faixa de detecção do cromatógrafo durante a faixa de pirólise ativa das biomassas. Além disso, nessa faixa de temperatura tem-se a eliminação de uma fração líquida composta de moléculas orgânicas com massa molecular inferior ao reagente (composição lignocelulósica), onde o aumento de temperatura eleva a concentração da fração líquida, juntamente com a fração de gases não-condensáveis (DA SILVA *et al.*, 2020b).

A região de pirólise passiva começa logo após o término da pirólise ativa e continua até a temperatura experimental máxima. Essa região é caracterizada pela baixa taxa de perda

de massa e detecção de diferentes gases não-condensáveis além do CO e CO<sub>2</sub> observados na pirólise ativa. Nas biomassas, o que a taxa de perda de massa não foi próxima de zero após a decomposição da celulose, isto indica a decomposição de um componente na biomassa que possui elevada estabilidade térmica em relação à celulose e hemicelulose. Tal comportamento térmico ocorre comumente na decomposição da lignina, onde tem-se um valor máximo de taxa de perda de massa entre 350-400 °C, embora sua decomposição ocorra em toda a faixa experimental. A lignina é o principal contribuinte para a geração de sólidos residuais devido à composição complexa e fortes ligações químicas, que se decompõem sob baixa taxa de perda de massa em todas as faixas experimentais. Isso causa a instabilidade das ligações C-C e quebra das ligações de grupos metóxi dos anéis aromáticos da lignina (mecanismo de desmetilação) liberando CH<sub>4</sub> em temperaturas iniciais entre 360-400 °C e com término temperaturas de 600 °C (COLLARD & BLIN, 2014). A redução contínua da taxa de perda de massa proporciona uma elevada estabilidade da estrutura sólida e atinge a energia suficiente para a liberação de H<sub>2</sub>. O H<sub>2</sub> produzido nessa faixa de temperatura ocorre devido ao rearranjo dos grupos aromáticos em uma estrutura policíclica, onde a energia fornecida favorece a ligação entre dois anéis aromáticos e a liberação de hidrogênio (COLLARD & BLIN, 2014). Em elevadas temperaturas, a fração sólida remanescente apresenta ligações químicas com elevada estabilidade térmica, onde grupos oxigenados remanescentes proporcionam a produção de CO e CO<sub>2</sub>. A perda de massa observada para a região de pirólise passiva foi de  $17,23 \pm 0,43\%$  (DA SILVA *et al.*, 2019b),  $19,54 \pm 1,51\%$  (DA SILVA *et al.*, 2021),  $19,24 \pm 0,87\%$  (DA SILVA *et al.*, 2021) e  $14,31 \pm 0,45\%$  para BL, CA, CM e PN, respectivamente.

Os dados da evolução dos gases liberados na pirólise das biomassas podem ser utilizados para conhecer a concentração de produtos gerados e seu efeito à medida que a taxa de aquecimento é aumentada. As concentrações dos produtos gasosos não-condensáveis em relação à massa de biomassa foram apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 - – Concentrações ( $\text{mol kg}^{-1}_{\text{biomassa}}$ ) de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> na mistura de gases não-condensáveis liberados após o processo de pirólise de BL, CA, CM e PN

	Taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	Concentração ( $\text{mol kg}^{-1}_{\text{Biomassa}}$ )			
		CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
BL	5	2,26 ± 0,34	0,61 ± 0,76	11,91 ± 0,01	2,19 ± 0,89
	10	1,63 ± 0,39	0,52 ± 0,77	10,65 ± 0,82	0,94 ± 0,38
	15	1,45 ± 0,35	0,49 ± 0,15	10,09 ± 0,28	1,06 ± 0,90
CA	5	1,65 ± 0,30	0,58 ± 0,64	6,63 ± 0,56	1,53 ± 0,82
	10	1,78 ± 0,95	0,58 ± 0,05	7,02 ± 0,00	0,98 ± 0,77
	15	1,33 ± 0,62	0,57 ± 0,57	5,53 ± 0,41	1,17 ± 0,36
CM	5	2,88 ± 0,76	0,41 ± 0,73	11,57 ± 0,12	3,79 ± 0,57
	10	1,43 ± 0,09	0,35 ± 0,83	8,48 ± 0,98	2,06 ± 0,31
	15	1,72 ± 0,15	0,30 ± 0,65	7,86 ± 0,55	1,80 ± 0,22
PN	5	1,72 ± 0,02	0,52 ± 0,50	8,16 ± 0,33	1,32 ± 0,20
	10	1,73 ± 0,04	0,49 ± 0,23	8,09 ± 0,28	0,67 ± 0,24
	15	1,42 ± 0,97	0,52 ± 0,49	9,07 ± 0,81	0,56 ± 0,62

A Tabela 17 nota-se uma variação da concentração dos gases não-condensáveis à medida que a taxa de aquecimento aumenta, com a redução para todas as condições exceto para a concentração de H<sub>2</sub> em BL e CA, a concentração de CO em CM e PN e a concentração de CH<sub>4</sub> em PN. Esse comportamento indica que as reações de decomposição dos voláteis para a formação de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> reduzem à medida que a taxa de aquecimento eleva, assim, indicando uma maior probabilidade de aumento na produção de semivoláteis (EPA, 2018) e condensáveis. Esse comportamento foi mais facilmente observado quando taxas de aquecimento elevadas ( $>100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) foram utilizadas, o que tem o objetivo de produzir hidrocarbonetos condensáveis. Entretanto, os dados da Tabela 17 mostram que uma pequena variação na taxa de aquecimento pode resultar em uma variação na composição dos gases.

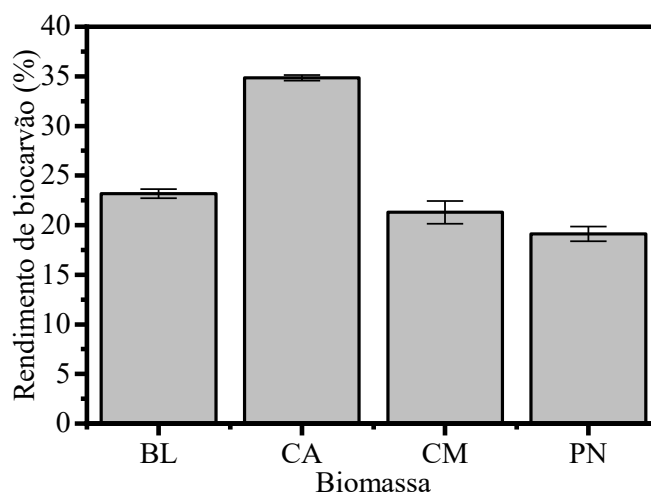
O CO<sub>2</sub> foi o gás não-condensável produzido em maior concentração, o que é devido a diversas reações de descarboxilação dos compostos lignocelulósicos, como a celulose (descarboxilação de anidro-sacarídeos) e hemicelulose (descarboxilação de grupos acetila), presentes em maior concentração na biomassa (COLLARD & BLIN, 2014; DA SILVA *et al.*, 2019b; YANG *et al.*, 2019). A concentração de CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> não apresentaram grande variação entre as biomassas se comparado ao CO<sub>2</sub>. Relacionando as concentrações de CO para as maiores e menores taxas de aquecimento foi possível notar que o aumento da taxa resultou em uma redução entre 36-40% para a pirólise de BL e CM, enquanto para PN e CA reduziram entre 17-19%. Similar comportamento foi notado que a concentração de CH<sub>4</sub> na pirólise de BL e CM reduziram entre 19-26%, enquanto na pirólise de PN e CA reduziram

entre 1-3%. Este comportamento pode estar associado ao comportamento térmico, uma vez que essas biomassas apresentaram elevadas taxas de perda de massa, e à composição físico-química das amostras de BL e CM, que têm maior concentração de álcalis. Para a concentração de H<sub>2</sub>, foi observado aumento entre 23-57% para todas as biomassas, sendo que o CA apresentou a menor concentração final na pirólise.

#### 5.2.1.2 Características dos biocarvões da pirólise

Inicialmente, é necessário avaliar o rendimento de biocarvão obtido ao fim da pirólise, uma vez, que essa fração será diretamente relacionada à quantidade de carbono que será convertido a H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> pelas reações de gaseificação (Tabela 5). Para isso, os resultados dos rendimentos de biocarvão obtidos ao final do processo de pirólise de cada biomassa são apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Rendimento de biocarvão obtido ao fim do processo de pirólise de cada biomassa



Pela Figura 9 observa-se que CA é a biomassa lignocelulósica que apresentou elevada geração de sólido carbonoso (biocarvão) quando comparada às demais biomassas desse estudo. Para essa biomassa, o sólido carbonoso representou uma fração mássica de  $34,84 \pm 0,28\%$  em relação a sua massa quando inicialmente bruta. Essa quantidade de sólido pode levar a uma maior geração de gás de síntese devido ao carbono disponível para as reações de reforma do biocarvão (Tabela 4). Esse valor corrobora com os dados de carbono

fixo apresentados na Tabela 14, o que demonstra um maior conteúdo para CA. Similarmente, os dados de carbono fixo demonstraram um menor conteúdo para PN, o que também reflete nos resultados apresentados na Figura 9 ( $19.12 \pm 0.75\%$ ). Diferente de CA, PN pode resultar em um menor rendimento de gás de síntese, uma vez que seu rendimento foi inferior às demais biomassas lignocelulósicas. A ordem de rendimento foi CA>BL>CM>PN. Os biocarvões produzidos tem elevada estabilidade térmica com elevada aromaticidade devido ao rearranjo entre as estruturas aromáticas (CHEN *et al.*, 2017a).

A Tabela 18 apresenta os resultados da caracterização físico-química para os biocarvões gerados ao fim do processo de pirólise e antecedente a etapa de gaseificação.

A primeira alteração importante destacada quando se compara os resultados da Tabela 14 e da Tabela 18 é o aumento no conteúdo de carbono fixo e da redução no teor de voláteis. Esses resultados são esperados para o processo de pirólise, uma vez que parte dos hidrocarbonetos são liberados na forma de voláteis, onde uma estrutura sólida carbonosa termicamente estável resta ao final do processo (DA SILVA *et al.*, 2019b, 2020b; MUMBACH *et al.*, 2022). Para o carbono fixo, foi observada a seguinte ordem de conteúdo cPN>cCA>cBL>cCM. Esses dados mostram que o biocarvão do *Pinus* apresenta um elevado conteúdo de carbono fixo em comparação com os biocarvões produzidos a partir das biomassas lignocelulósicas estudadas. Dentre as biomassas lignocelulósicas, o biocarvão do CA (cCA) resultou um maior conteúdo de carbono fixo em comparação as demais. Na comparação dos dados de carbono fixo das biomassas bruta e de seus biocarvões foi possível observar que o CA apresentou baixo aumento no conteúdo em relação à sua composição inicial, uma vez que este aumentou 2,67 vezes, enquanto BL e CM aumentaram 4,41 e 4,04 vezes respectivamente. Para a razão entre os teores de carbono fixo foi notada a seguinte ordem PN (6,59 vezes) > BL (4,41 vezes) > CM (4,04 vezes) > CA (2,67 vezes). Para o teor de voláteis observou-se a redução da ordem de 3,28-6,11 vezes, similar à variação do conteúdo de carbono fixo sendo a maior remoção de voláteis obtida pelo PN, o que pode ser notado pela relação entre os conteúdos de voláteis da biomassa bruta e de seus biocarvões. Para a razão entre os conteúdos de carbonos fixo verificou-se a seguinte ordem: PN (6,11 vezes) > CA (5,48 vezes) > BL (5,07 vezes) > CM (3,25 vezes).



Tabela 18 - Características físico-químicas dos biocarvões gerados a partir da pirólise das biomassas brutas

	cBL	cCA	cCM	cPN
<i>Análise imediata</i> (% em massa)				
MV <sup>b</sup>	15,94 ± 1,39	12,29 ± 0,77	24,46 ± 1,19	14,20 ± 0,18
CF <sup>b,c</sup>	74,74 ± 0,61	77,69 ± 0,83	60,58 ± 1,08	82,87 ± 0,23
Z <sup>b</sup>	9,33 ± 0,78	10,02 ± 0,07	14,97 ± 0,10	2,93 ± 0,05
<i>Análise elementar</i> <sup>b</sup> (% em massa)				
C	75,18	77,08	66,59	84,29
H	1,40	1,05	1,24	0,91
N	1,03	1,43	0,41	0,19
S	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sup>c</sup>	13,05	10,42	16,79	11,69
<i>Razão atômica</i>				
H/C	0,22	0,16	0,22	0,13
O/C	0,13	0,10	0,19	0,10
<i>Fórmula molecular</i>				
	CH <sub>0,22</sub> N <sub>0,01</sub> O <sub>0,1</sub>	CH <sub>0,22</sub> N <sub>0,01</sub> O <sub>0,19</sub>	CH <sub>0,16</sub> N <sub>0,02</sub> O <sub>0,10</sub>	CH <sub>0,13</sub> O <sub>0,10</sub>
<i>Poder calorífico</i> <sup>b</sup> (MJ kg <sup>-1</sup> )				
PCS	26,33	26,84	22,65	29,23
PCI	26,03	26,61	22,38	29,03
<i>Composição elementar das cinzas</i> <sup>b</sup> (mg g <sub>Biomassa</sub> <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>				
Si	0,21	3,44	0,28	1,26
K	21,88	24,70	41,53	0,79
Mg	4,27	1,68	2,83	0,92
S	n.d. <sup>d</sup>	1,91	2,28	n.d. <sup>d</sup>
P	1,98	2,53	1,54	0,17
Ca	17,99	2,89	5,98	2,90
Al	0,09	0,30	n.d. <sup>d</sup>	0,31
Fe	0,04	0,15	0,11	0,43
Na	0,86	n.d. <sup>d</sup>	12,67	0,14
Mn	n.d. <sup>d</sup>	0,03	0,07	0,15
Sr	0,48	n.d. <sup>d</sup>	0,05	n.d. <sup>d</sup>
Ti	0,10	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>	0,05
Ba	0,06	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>
Sr	0,11	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>
Rb	0,06	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>	n.d. <sup>d</sup>
Ce	0,21	3,44	0,28	1,26

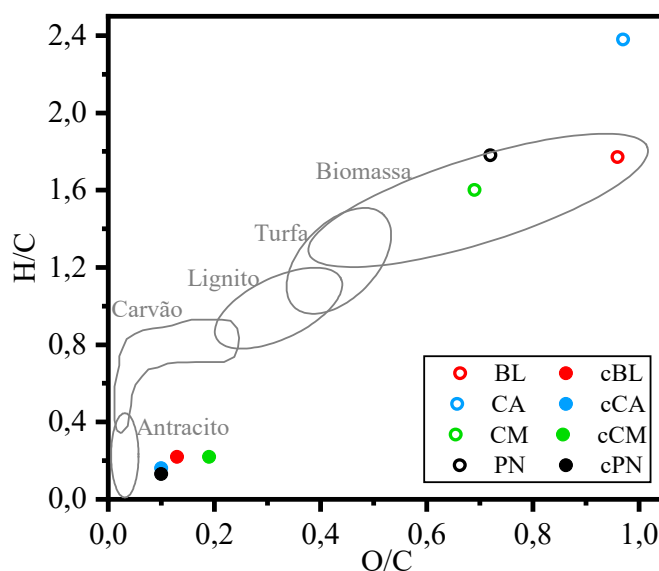
a: calculado pelo balanço de massa considerando a isenção de volatilização de cinzas durante a pirólise; b: base seca; c: calculado por diferença; d: não detectado

O conteúdo de carbono nos biocarvões é importante, uma vez que está relacionado com as reações de gaseificação e diretamente associado aos produtos gasosos desejados. Nesse contexto, dados qualitativos interessantes podem ser obtidos por meio da comparação

entre o rendimento de biocarvão e a fração de carbono (obtido pela análise elementar) para cada biocarvão de biomassa produzido neste trabalho. A partir dessa comparação foi possível notar que CA foi a biomassa que apresentou maior rendimento de carbono, apresentando ao final da pirólise 23,20% de carbono em sua constituição (comparado com a massa de carbono da biomassa bruta). Para as demais biomassas, o valor foi de 16,65% quando aplicada essa mesma relação, onde cBL, cCM e cPN, obtiveram 17,43% 16,41% e 16,12%, respectivamente. Esses valores indicam um possível maior rendimento de gás de síntese, proveniente das reações de gaseificação, quando o CA é utilizado como fonte de energia.

As razões atômicas (H/C e O/C) apresentadas na Tabela 18 mostram que as biomassas, após o processo de pirólise, têm características energéticas melhores comparativamente às biomassas brutas, uma vez que as mesmas sofreram redução de conteúdo de oxigênio e hidrogênio de sua estrutura. Esses dados podem ser comparados com os valores para a biomassa bruta (Tabela 14) no diagrama de Van Krevelen, como apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Sobreposição entre os dados de H/C versus O/C para as biomassas brutas e biocarvões no diagrama de van Krevelen



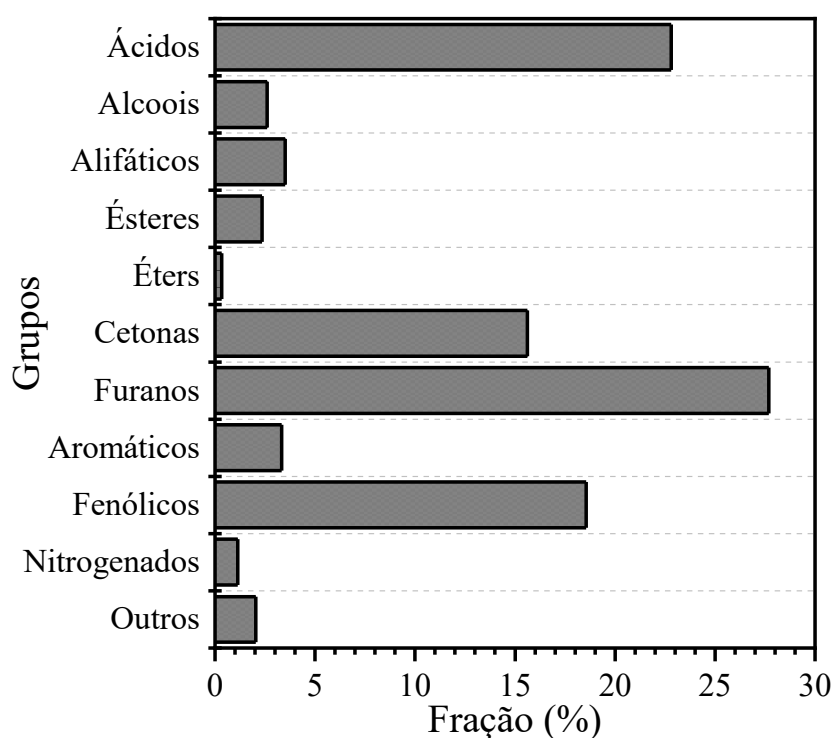
As características energéticas do biocarvão produzido a partir da pirólise de todas as biomassas foram melhores que as de sua forma bruta. Estes dados são observados a partir do baixo valor nas razões de O/C e H/C. As razões atômicas e o diagrama de van Krevelen mostraram que os biocarvões têm características energéticas aproximadamente similares

àquelas encontradas em carvão mineral antracito, as quais favorecem sua utilização em processo de gaseificação.

### 5.2.1.3 Produtos condensáveis da pirólise

A distribuição dos principais compostos nos gases condensáveis detectados são apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Distribuição dos principais compostos nos gases condensáveis produzidos a partir da pirólise de BL<sup>a</sup> a 10 °C min<sup>-1</sup>



a: da Silva *et al.* (2019b)

Conforme realizado no estudo da Silva *et al.* (2019b), na pirólise de BL foram identificados 90 compostos na fração condensável. A Figura 11 mostra que os principais grupos encontrados foram furano, ácidos, cetonas e fenóis, que correspondem a aproximadamente 85% dos gases condensáveis e 51 compostos identificados. No entanto, em torno de 46% é representado por apenas três compostos: ácido acético, 5-hidroximetilfurfural

e hidroxiacetona, tendo o 5-hidroximetilfurfural (HMF) como um produto de interesse comercial na produção de fármacos, polímeros, resinas, solventes, fungicidas e biocombustíveis, (YU & TSANG, 2017). Esse conteúdo de HMF detectado pode estar associado à decomposição de polissacarídeos e celulose em BL. Outros produtos interessantes são os compostos fenólicos, tendo como principais compostos fenol (2,89%), fenol, 3-metil- (2,05%), 1,2-benzenodiol (3,04%) e 2-metoxi-4-vinil fenol (2,59%), compreendendo 18,56% dos gases condensáveis. O fenol pode ser utilizado na indústria farmacêutica e de tinturas (DHYANI & BHASKAR, 2018). A composição dos gases condensáveis ainda pode ser utilizada para a geração de calor para o processo de torrefação, ou no auxílio das reações endotérmicas da gaseificação com vapor de água, assim apresentando tanto potencial energético para a aplicação nos demais processos como a produção de compostos de interesse comercial.

## 5.2.2 Torrefação das biomassas brutas

### 5.2.2.1 Comportamento térmico da torrefação de biomassas

A Figura 12 mostra os perfis de perda de massa (TG e DTG) obtidos nas três temperaturas (200 °C, 250 °C e 300 °C) de torrefação aplicadas aos resíduos agroindustriais (BL, CA e CM) e *pinus* (PN), enquanto a Figura 13 mostra suas respectivas evoluções de gases não-condensáveis (CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>).

Figura 12 – Sobreposição das curvas de TG e DTG para BL, CA, CM e PN obtidas em diferentes temperaturas de torrefação (200 °C, 250 °C e 300 °C)

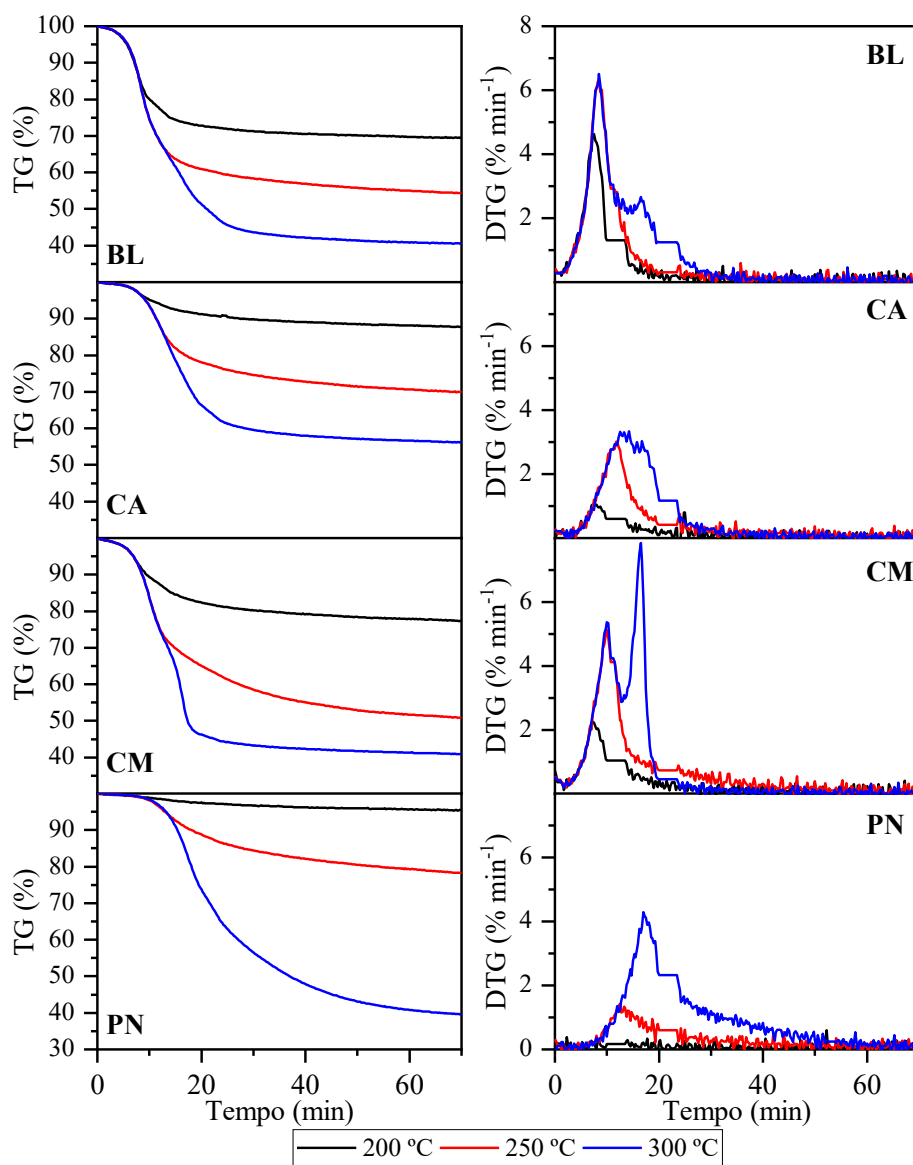
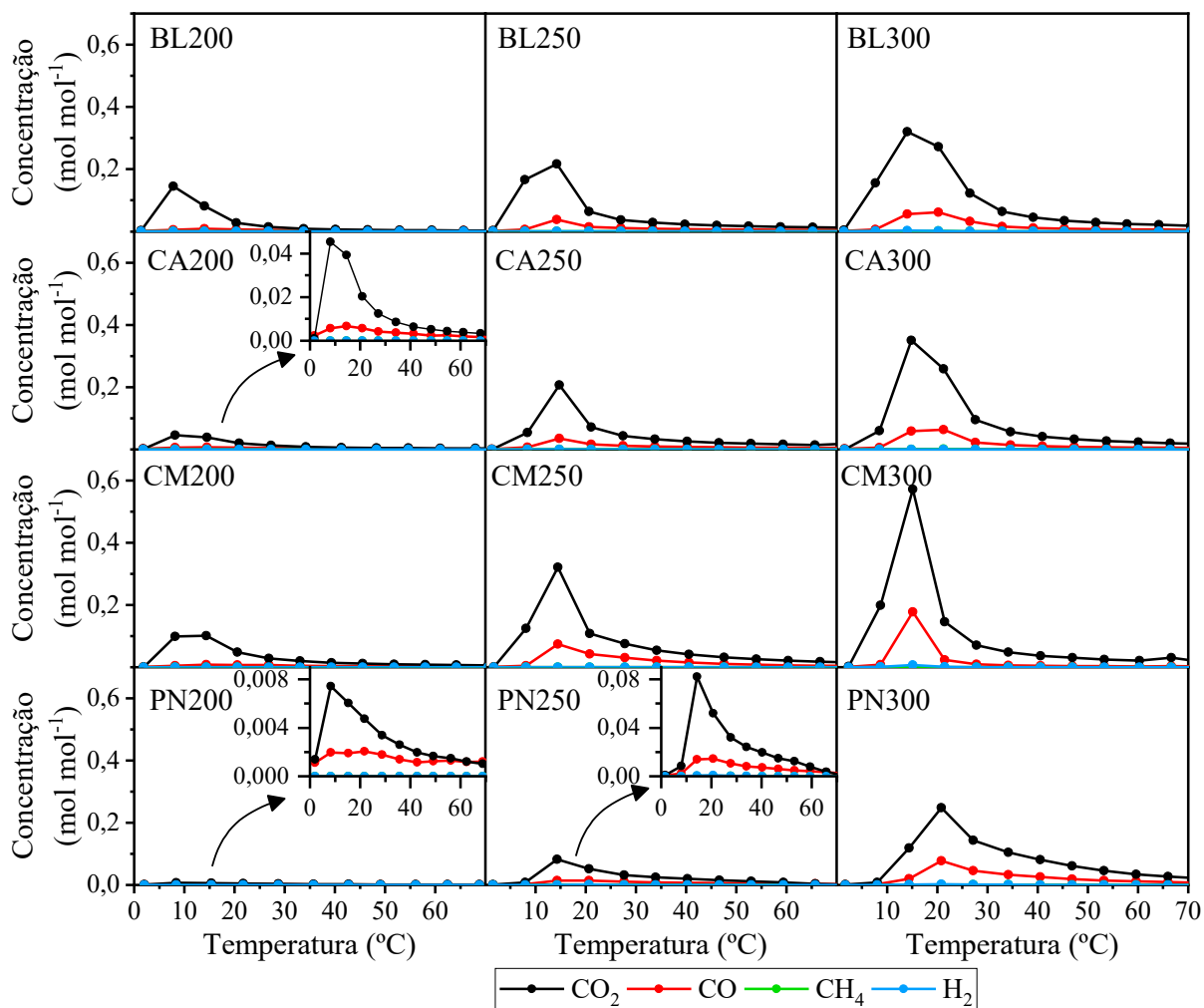


Figura 13 – Evolução dos gases não-condensáveis ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ) durante a torrefação de cada biomassa a 200, 250 e 300 °C



A Figura 12 mostra que o aumento da temperatura de torrefação influencia consideravelmente no rendimento final de sólido para todas as biomassas. Nota-se que cada biomassa apresenta um comportamento, e conseqüentemente, diferente rendimento de sólido em cada condição de temperatura e tempo de torrefação. O BL foi o que sofreu maior perda de massa para condições de torrefação amena (200 °C), o que pode ser observado na sua curva de DTG. Essa maior perda de massa em condições de torrefação de 200 °C está associada a elevada concentração de hemicelulose que é liberada inicialmente em uma temperatura de *onset* de 164 °C e que tem elevada taxa de perda de massa em 205 °C, como observado na Figura 8. Este comportamento foi seguido pelo CM que apresentou uma elevada perda de massa para condições de 200 °C, porém inferior a BL pois o primeiro pico de perda de massa ocorre em temperaturas de 247 °C e tem temperatura de *onset* de 183 °C, sendo esta superior

ao observado para BL. Estas duas biomassas apresentaram a maior detecção de gases não condensáveis, sendo o CO<sub>2</sub> o principal detectado, isto quando comparada para as mesmas condições de torrefação para todas as biomassas. A quantidade de CO<sub>2</sub> liberada foi de 1,1103 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> (BL) e 1,2571 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> (CM), sendo este valor superior a quantidade de CO liberado que foi de 0,1399 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> (BL) e 0,1877 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> (CM). Entre os resíduos agroindustriais, o maior rendimento de sólido para condição de temperatura de 200 °C foi do CA, o qual deve-se a maior estabilidade térmica observado para hemicelulose, tendo uma ampla faixa de temperatura e baixa taxa de perda de massa. A temperatura de *onset* para o CA foi de 194 °C, assim, superior aos demais. Essa baixa perda de massa resultou, por consequência, numa liberação de 0,1400 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> para CO e 0,5407 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> para CO<sub>2</sub>. CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> não foram detectados na temperatura amena de torrefação. Para PN, é notado uma baixíssima perda de massa em condições de torrefação de 200 °C, o que resulta na liberação de CO e CO<sub>2</sub> em baixíssima concentração 0,0560 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> e 0,1632 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup>. Para todas as biomassas, a maior taxa de liberação de voláteis ocorre entre 0-25 min, onde a variação de perda de massa entre 25 min e 70 min (tempo máximo experimental) foi inferior a 4%, como observado em Tabela 19.

Tabela 19 – Rendimento de sólido torrado obtido para os tempos de residência de 25 min e 70 min nas condições de temperatura de 200 °C, 250 °C e 300 °C na termobalança

Temperatura (°C)	Rendimento de sólido (%)							
	BL		CA		CM		PN	
	25 min	70 min	25 min	70 min	25 min	70 min	25 min	70 min
200	71,91	69,53	90,46	87,74	81,11	77,32	97,03	95,36
250	59,44	54,34	75,98	69,91	61,40	50,87	86,00	78,21
300	45,67	40,60	61,27	56,21	44,21	40,86	62,98	39,60

Para condição de temperatura moderada (250 °C) ocorreu o aumento na quebra de ligações químicas menos estáveis da estrutura lignocelulósicas, quando comparado com a torrefação a 200 °C. Este comportamento deve-se principalmente à faixa de decomposição da hemicelulose presente em todas as biomassas lignocelulósicas nesse estudo, a qual é eliminada por completo. A hemicelulose é responsável por uma pequena fração de biocarvão residual, o qual representa entre (1,3-13,1%) (WERNER *et al.*, 2014), assim, a maior fração da hemicelulose será eliminado na forma de voláteis. Para as biomassas lignocelulósicas, a

taxa de perda de massa máxima foi entre 3,01-6,28% min<sup>-1</sup> que ocorreu em intervalo de tempo inicial do processo de torrefação (8,25-11,75 min). O menor rendimento de sólido torrado na condição de torrefação de 250 °C foi obtido para BL e CM, os quais obtiveram rendimento de 45,66% e 49,13%, respectivamente. Na torrefação a 200 °C o rendimento de sólido de CM foi superior ao de BL, enquanto na torrefação a 250 °C ocorreu o inverso. Este comportamento pode ser notado pelas curvas de DTG da Figura 13, onde a taxa de perda de massa apresenta um declínio lento entre 16-33 min (1,21-0,37% min<sup>-1</sup>) e aproximadamente constante entre 16-24 min (0,744% min<sup>-1</sup>), o que não é observado para BL. Deste modo, tem-se uma maior perda de massa da estrutura do CM comparado ao BL, reduzindo o rendimento de sólido torrado. CO<sub>2</sub> e CO foram os gases não-condensáveis detectados que apresentaram maior concentração final para ambas as biomassas. Nesta condição de torrefação pode-se notar a evolução do CO, uma vez que o aumento da temperatura resultou em uma maior fragmentação de grupos C-O da lignocelulose (DA SILVA *et al.*, 2020b). As concentrações de CO<sub>2</sub> e CO para BL foram de 0,3903 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> e 2,1514 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto para CM foram de 0,7502 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> e 2,8588 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup>. Nesta condição de temperatura, a liberação de CH<sub>4</sub> da estrutura lignocelulósica foi detectada em baixíssima concentração que representou 0,0004 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> e 0,0006 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> para BL e CM, respectivamente. Dentre os resíduos agroindustriais, o CA permaneceu com maior rendimento de sólido, como observado na Tabela 19, e com menor taxa de perda de massa, o qual demonstra uma estrutura lignocelulósica termicamente mais estável que as demais. A Figura 12 mostra que parte do pico de perda de massa que representa a hemicelulose foi eliminado da estrutura do CA, conferindo esse maior rendimento de sólido torrado. CO e CO<sub>2</sub> também foram os principais gases não-condensáveis detectados com concentração de 0,3886 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> e 1,7516 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto o CH<sub>4</sub> foi detectado em baixíssima concentração (0,0009 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup>). Não foi detectado concentração de H<sub>2</sub> durante a torrefação dos resíduos agroindustriais. Para PN, observou-se que a condição de torrefação de 250 °C eliminou uma quantidade elevada de voláteis (21,79%), quando comparado com a condição de 200 °C (4,64%). O comportamento da DTG destaca a baixa fração de hemicelulose presente no PN e que está sobreposta ao pico de decomposição da celulose. CO (0,2527 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup>) e CO<sub>2</sub> (0,9077 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup>) foram liberados do PN durante a torrefação a 250 °C em baixa concentração quando comparado com os resíduos agroindustriais. CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> foram detectados em baixas concentrações, sendo de 0,0035 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> e 0,0067 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup>, respectivamente. Similar à torrefação a



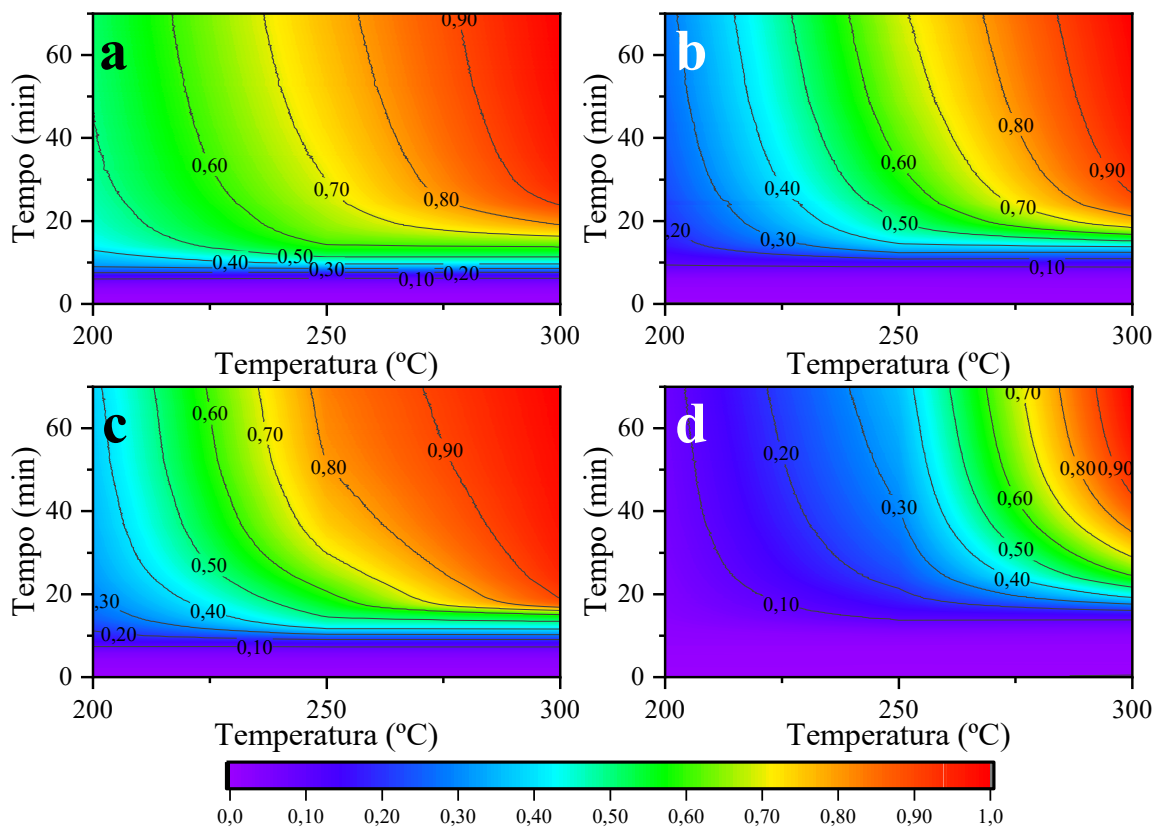
200 °C, a maior taxa de liberação de voláteis ocorreu entre 0-25 min na torrefação em condições moderadas. Além disso, pode-se notar que a variação de perda de massa entre 25 min e 70 min (tempo máximo experimental) ficou entre 5,1-10,53%, que é inferior à perda de massa para os primeiros 25 min de torrefação para esta condição (14-40,56%). Deste modo, um tempo de torrefação de 25 min é suficiente para obter um satisfatório rendimento de sólido torrado para condições de torrefação moderada.

Na torrefação em condições severas (300 °C) é observado um perfil de perda de massa similar ao da pirólise (curva de DTG). Este comportamento ocorre devido à condição de torrefação abranger grande parte da etapa de pirólise ativa, onde tem-se elevadas taxas de perda de massa. Além disso, esta condição de temperatura resulta na decomposição da estrutura da celulose, levando a formação de voláteis, uma vez que a perda de massa desses componentes fica em torno dos 300 °C. Para os resíduos agroindustriais, a eliminação de voláteis sob elevadas taxas de perda de massa ocorreu em intervalo de tempo inferior a 30 min de torrefação. Para BL e CM, a fração de voláteis liberados foi superior a 50% da massa inicial (59,40% para BL e 59,14% e CM), assim, uma elevada liberação de gases não-condensáveis, como CO e CO<sub>2</sub>, pode ser observado na Figura 13. A concentração de CO<sub>2</sub> para essas biomassas ao fim da torrefação foi superior a 3 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> (3,5564 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> para BL e 4,0941 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> para CM), enquanto o CO continuou inferior a 1 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> (0,6854 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> para BL e 0,8230 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> para CM). Como destacado anteriormente, a elevada eliminação de CO e CO<sub>2</sub> ocorre devido à rápida decomposição da celulose nessa faixa de temperatura. Nesta condição de temperatura pode ocorrer a decomposição da lignina por meio das reações de desmetilação e o rearranjo da estrutura aromática para formação de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> (COLLARD & BLIN, 2014), respectivamente, porém em baixíssima taxa de liberação de gases. Estes gases foram detectados para o BL e CM nas concentrações de 0,0074 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> (BL) e 0,0070 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> (CM) de CH<sub>4</sub> e 0,0120 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> (BL) e 0,0300 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup> (CM) de H<sub>2</sub>. Para CA, a condição de torrefação de 300 °C não resulta em uma elevada taxa de perda de massa comparável as observadas para BL e CM em condições similares. Este comportamento indica que a estrutura lignocelulósica apresenta uma maior estabilidade térmica nessa condição de temperatura. CO (0,6551 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup>) e CO<sub>2</sub> (3,1161 mol kg<sub>biomassa</sub><sup>-1</sup>) foram os principais gases não-condensáveis detectados, como uma

baixa concentração de  $\text{CH}_4$  ( $0,0073 \text{ mol kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$ ) e ausência de  $\text{H}_2$ , similar ao obtido para a torrefação a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para PN, a condição de torrefação severa teve máxima taxa de perda de massa em 17 min de torrefação e uma gradual redução da taxa de perda de massa com o tempo até aproximadamente 50 min de torrefação. Este comportamento também pode ser observado para  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  na Figura 13, onde tem-se uma redução aproximadamente linear desses gases na faixa de tempo de torrefação de 20-70 min. Isto demonstra que a estrutura lignocelulósicas do PN apresenta uma elevada estabilidade térmica, mesmo em condições severas de torrefação. A concentração de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  liberado para a torrefação do PN na condição severa de temperatura foi de  $0,8745 \text{ mol kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$ ,  $0,0173 \text{ mol kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$ ,  $2,9958 \text{ mol kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$  e  $0,0224 \text{ mol kg}_{\text{biomassa}}^{-1}$ , respectivamente. Nota-se na Tabela 19 que um tempo de residência de 25 min é suficiente para produção de sólido torrado para os resíduos agroindustriais, uma vez que a variação de perda de massa entre 25 min e 70 min (tempo máximo experimental) foi inferior a 5,07%. Diferente os resíduos agroindustriais, o tempo de residência na torrefação do PN em condições severas representa um parâmetro importante para o rendimento de sólido, isto devido à baixa taxa de decomposição em uma ampla faixa de temperatura. Este comportamento pode ser observado no rendimento de sólido torrado nos tempos de residência de 25 min e 70 min, o qual obtiveram 62,98% e 39,60%, i.e., variação de 23,38% entre os dois tempos de residência.

As curvas de TG da Figura 12 podem ser utilizadas na avaliação o índice de severidade da torrefação (TSI), assim destacando de maneira mais clara o comportamento do rendimento de sólido na torrefação sob diferentes condições de tempo e temperatura. Deste modo, a Figura 14 apresenta as curvas de contorno para os dados de TSI na torrefação de BL, CM, CA e PN.

Figura 14 – Curvas de contorno para os dados de TSI obtidos a partir das curvas termogravimétricas de torrefação das biomassas (a) BL (b) CA (c) CM e (d) PN



A Figura 14 mostra que cada biomassa estudada apresenta diferente sensibilidade a condição de torrefação. Baseado nos dados de TSI apresentados na Figura 14, a ordem de sensibilidade (maior para menor) à temperatura de torrefação foi: BL>CM>CA>>PN. O BL apresenta uma maior sensibilidade a torrefação ao longo de todo perfil de temperatura e tempo. Este comportamento pode ser notado em condições amenas de torrefação, em que um valor entre 0,4-0,5 é atingido no início da torrefação (<20 min) para condições de torrefação amena. O similar é observado para condições severas de temperatura, onde em aproximadamente 20 min é atingido um valor de 0,8. Este perfil de TSI demonstra o a importante influência da temperatura no rendimento de sólido final, uma vez que se tem o rápido aumento do valor de TSI. Para o CM, nota-se uma menor sensibilidade em condições amenas de torrefação, quando comparado a BL, entretanto, essa biomassa apresenta uma maior sensibilidade a temperatura em condições severas, com rápido aumento no valor de TSI no intervalo de tempo inicial de torrefação (<20 min). Tal comportamento indica que a

torrefação do CM deve ser realizada com baixos tempos de residências para condições severas de torrefação. Dentre os resíduos agroindustriais, o CA apresentou menor sensibilidade a condição de torrefação para condições amenas e severas, o que resulta em uma menor variação do TSI com o tempo em uma condição de torrefação específica. Além disso, essa biomassa demonstra um maior tempo para atingir valores de TSI superior a 0,1, em comparação com os demais resíduos agroindustriais. O PN apresenta a maior resistência a temperatura de torrefação, sendo o tempo fundamental para cada condição de temperatura de torrefação em condições de torrefação moderada e severa, enquanto valor de TSI inferior a 0,1 é observado para condições de torrefação amena.

Os dados de TSI apresentados na Figura 14 suportam os dados de perfil de perda de massa da Figura 12 para a indicação de uma condição de torrefação de 250 °C como sendo satisfatória para produção de sólido torrado aplicado a sistemas de pirólise e gaseificação. Essa condição de temperatura favorece um suprimento de calor moderado com a melhora das características do material pela remoção de voláteis e favorável rendimento de sólido.

#### 5.2.2.2 Características dos sólidos torrados

As características físico-químicas das biomassa torrefadas foram determinadas experimentalmente por meio de análise imediata e análise elementar, a partir dos quais foram determinados pela razão atômica, fator de melhoramento e poder calorífico. Os resultados dessas características são apresentados na Tabela 20, Tabela 21, Tabela 22 e Tabela 23.

Tabela 20 – Características físico-químicas de BL torrada nas condições de temperatura amena (200 °C), moderada (250 °C) e severa (300 °C) em tempos de residência de 15 min e 60 min

	BL20015 <sup>d</sup>	BL20060 <sup>d</sup>	BL25015 <sup>d</sup>	BL25060 <sup>d</sup>	BL30015 <sup>d</sup>	BL30060 <sup>d</sup>
<i>Análise imediata</i> (% em massa)						
U <sup>a</sup>	6,18 ± 0,18	6,53 ± 0,26	4,27 ± 0,07	4,18 ± 0,14	3,19 ± 0,05	3,29 ± 0,12
MV <sup>b</sup>	70,64 ± 0,07	72,09 ± 1,55	65,12 ± 0,10	63,00 ± 0,50	56,48 ± 2,75	46,87 ± 0,24
CF <sup>b,c</sup>	26,26 ± 0,06	24,61 ± 1,56	30,89 ± 0,04	32,73 ± 0,33	38,37 ± 2,68	47,41 ± 0,45
Z <sup>b</sup>	3,10 ± 0,13	3,29 ± 0,01	3,98 ± 0,14	4,27 ± 0,17	5,14 ± 0,07	5,72 ± 0,21
<i>Análise elementar</i> <sup>b</sup> (% em massa)						
C	49,38	49,41	53,56	54,34	59,91	62,53
H	6,50	6,38	6,14	6,00	5,75	5,39
N	0,98	1,01	1,08	1,18	1,30	1,37
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sup>c</sup>	40,05	39,91	35,24	34,22	27,97	25,19
<i>Razão atômica</i>						
H/C	1,57	1,54	1,37	1,32	1,14	1,03
O/C	0,61	0,61	0,49	0,47	0,35	0,30
<i>Fator de melhoramento</i> ( $\epsilon_f$ )						
	1,333	1,325	1,431	1,444	1,591	1,640
<i>Poder calorífico</i> <sup>b</sup> (MJ kg <sup>-1</sup> )						
PCS	20,67	20,55	22,19	22,39	24,67	25,43
PCI	19,25	19,16	20,85	21,08	23,41	24,26

a: base úmida; b: base seca; c: calculado por diferença; d: dados de da Silva *et al.* (2019b)

Tabela 21 - Características físico-químicas de CA torrada nas condições de temperatura amena (200 °C), moderada (250 °C) e severa (300 °C) em tempos de residência de 15 min e 60 min

	CA20015	CA20060	CA25015	CA25060	CA30015	CA30060
<i>Análise imediata</i> (% em massa)						
U <sup>a</sup>	4,30 ± 0,27	3,54 ± 0,20	3,87 ± 0,27	3,86 ± 0,23	3,82 ± 0,19	3,73 ± 0,07
MV <sup>b</sup>	62,64 ± 0,26	62,11 ± 0,55	55,51 ± 0,66	52,77 ± 0,49	42,89 ± 0,04	38,95 ± 0,27
CF <sup>b,c</sup>	33,09 ± 0,00	33,67 ± 0,39	39,27 ± 0,10	41,16 ± 0,39	49,31 ± 0,12	52,95 ± 0,16
Z <sup>b</sup>	4,26 ± 0,26	4,22 ± 0,16	5,22 ± 0,56	6,07 ± 0,87	7,80 ± 0,15	8,10 ± 0,11
<i>Análise elementar</i> <sup>b</sup> (% em massa)						
C	49,58	50,57	55,09	56,05	58,91	61,37
H	5,60	5,84	5,05	4,94	4,54	4,37
N	0,67	1,00	1,07	1,17	1,17	1,30
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sup>c</sup>	39,88	38,37	33,57	37,84	27,57	32,96
<i>Razão atômica</i>						
H/C	1,35	1,38	1,09	1,05	0,92	0,85
O/C	0,60	0,57	0,46	0,51	0,35	0,40
<i>Fator de melhoramento</i>						
	1,038	1,079	1,138	1,124	1,206	1,211
<i>Poder calorífico</i> <sup>b</sup> (MJ kg <sup>-1</sup> )						
PCS	19,69	20,46	21,58	21,33	22,88	22,97
PCI	18,47	19,19	20,48	20,25	21,89	22,02

a: base úmida; b: base seca; c: calculado por diferença

Tabela 22 - Características físico-químicas de CM torrada nas condições de temperatura amena (200 °C), moderada (250 °C) e severa (300 °C) em tempos de residência de 15 min e 60 min

	CM20015	CM20060	CM25015	CM25060	CM30015	CM30060
<i>Análise imediata</i> (% em massa)						
U <sup>a</sup>	5,36 ± 0,77	4,76 ± 0,19	3,93 ± 0,53	3,82 ± 0,20	3,79 ± 0,03	3,88 ± 0,03
MV <sup>b</sup>	75,31 ± 0,37	73,50 ± 0,68	66,97 ± 0,22	59,32 ± 0,52	50,46 ± 0,04	45,79 ± 0,18
CF <sup>b,c</sup>	18,46 ± 0,39	20,19 ± 0,48	25,51 ± 0,71	30,57 ± 0,07	35,97 ± 0,65	40,19 ± 0,83
Z <sup>b</sup>	6,23 ± 0,76	6,31 ± 0,20	7,52 ± 0,49	10,11 ± 0,59	13,57 ± 0,61	14,02 ± 0,65
<i>Análise elementar</i> <sup>b</sup> (% em massa)						
C	44,35	44,82	52,10	53,87	54,03	56,71
H	6,64	6,59	5,48	5,20	4,59	4,41
N	0,87	0,76	0,90	1,05	0,74	1,11
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sup>c</sup>	41,91	41,52	34,01	39,88	27,06	37,77
<i>Razão atômica</i>						
H/C	1,78	1,75	1,25	1,15	1,01	0,93
O/C	0,71	0,70	0,49	0,56	0,38	0,50
<i>Fator de melhoramento</i>						
	1,106	1,115	1,231	1,209	1,244	1,220
<i>Poder calorífico</i> <sup>b</sup> (MJ kg <sup>-1</sup> )						
PCS	18,83	18,97	20,95	20,58	21,18	20,78
PCI	17,38	17,53	19,76	19,45	20,17	19,81

a: base úmida; b: base seca; c: calculado por diferença

Tabela 23 - Características físico-químicas de PN torrada nas condições de temperatura amena (200 °C), moderada (250 °C) e severa (300 °C) em tempos de residência de 15 min e 60 min

	PN20015	PN20060	PN25015	PN25060	PN30015	PN30060
<i>Análise imediata</i> (% em massa)						
U <sup>a</sup>	4,58 ± 0,31	4,48 ± 0,01	4,22 ± 0,17	3,91 ± 0,20	3,99 ± 0,05	3,80 ± 0,62
MV <sup>b</sup>	80,54 ± 0,17	80,51 ± 0,14	79,53 ± 0,01	77,76 ± 0,14	70,51 ± 0,41	54,32 ± 0,09
CF <sup>b,c</sup>	18,33 ± 0,03	18,66 ± 0,08	19,54 ± 0,07	21,60 ± 0,12	28,88 ± 0,41	44,58 ± 0,10
Z <sup>b</sup>	1,12 ± 0,14	0,83 ± 0,06	0,93 ± 0,06	0,64 ± 0,02	0,61 ± 0,00	1,10 ± 0,19
<i>Análise elementar</i> <sup>b</sup> (% em massa)						
C	48,33	48,52	50,20	51,93	56,80	68,15
H	5,95	7,22	5,96	7,07	5,61	5,93
N	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O <sup>c</sup>	44,60	43,43	42,91	41,00	36,98	25,92
<i>Razão atômica</i>						
H/C	1,47	1,77	1,41	1,62	1,18	1,04
O/C	0,69	0,67	0,64	0,59	0,49	0,29
<i>Fator de melhoramento</i>						
	0,957	1,041	0,999	1,104	1,124	1,396
<i>Poder calorífico</i> <sup>b</sup> (MJ kg <sup>-1</sup> )						
PCS	19,24	20,94	20,09	22,21	22,60	28,08
PCI	17,94	19,36	18,79	20,66	21,38	26,78

a: base úmida; b: base seca; c: calculado por diferença

As tabelas mostram que a torrefação de todas as biomassas estudadas resultou em um menor de teor de umidade em equilíbrio nas biomassas torrefadas. A remoção de umidade aumenta a densidade energética e a resistência à biodegradação, assim, evitando a perda característica de combustível sólido e possíveis danos, como explosões, durante o armazenamento (CHEN *et al.*, 2018b). Essa característica de umidade também reduz custo no manuseio e armazenamento. Nota-se que os sólidos torrados em condições moderadas (250 °C) e severas (300 °C) apresenta uma grande redução na absorção de umidade em comparação com a torrefação realizada sob condição amena (200 °C). Esse comportamento pode estar associado à remoção de compostos orgânicos, em sua maioria oxigenados, que reduz a afinidade para absorção de água. Para as cinzas, foi observado um comportamento inverso em relação ao teor de umidade. Notou-se que o sólido torrado sofreu um aumento no teor de cinzas em relação à quantidade presente na biomassa bruta, entretanto, esse aumento era esperado, uma vez que a composição das cinzas, em massa, é ligeiramente alterada durante a conversão térmica. Por outro lado, o teor de cinzas do sólido torreficado permaneceu na faixa para a maioria das condições de torrefação, com exceção de CM25060, CM30015 e

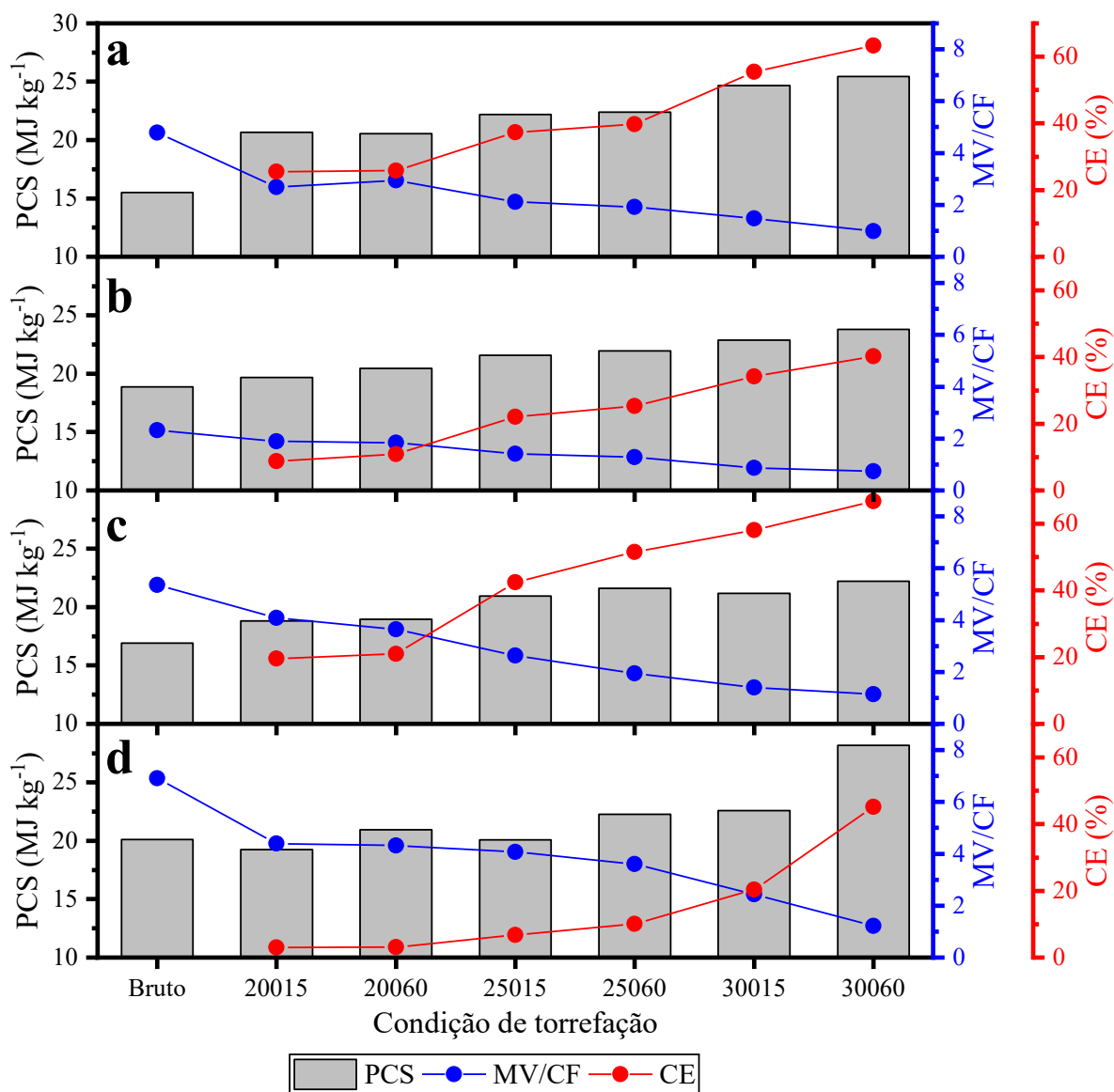


CM30060. Esse maior conteúdo de cinzas pode estar associado a elevada quantidade de material que se decompõe essa biomassa em condições severas, ou condições leves sob elevados tempo de residência. O aumento gradual no teor de cinzas na biomassa torrefada também foi observado em outros estudos (ZHANG *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2017a; LAMPROPOULOS *et al.*, 2021), porém esse aumento não deve ser superior a 10%, dado que alguns estudos em baixas concentrações teor de cinzas são obtidos melhores desempenhos da biomassa em processos de combustão e gaseificação (NUNES *et al.*, 2016; GARCIA-MARAVÉ *et al.*, 2017). Nesse contexto, todas as biomassas torrefadas apresentam características satisfatórias para a aplicação em processo de gaseificação, exceto na torrefação do CM em condições severas e moderadas com elevados tempos residência.

Os dados das tabelas mostram também que a aplicação do processo de torrefação diminuiu o teor de matéria volátil e aumentou o teor de carbono fixo quando comparado com a biomassa bruta. Os valores de MV diminuíram aproximadamente para 40% do valor presente na biomassa bruta, onde inicialmente eram 67,4-86,83% e atingiram um mínimo de 38,95-54,32% para condições severas de torrefação. Para CF é observado um aumento com a elevação da temperatura de torrefação utilizada, o qual representou aproximadamente um aumento de 60% de torrefação. Os valores de CF aumentaram de 12,58-29,13% para 44,58-52,95% em condições severas de torrefação. O maior conteúdo de carbono fixo pode indicar uma maior geração de gás de síntese pela gaseificação, uma vez que mais carbono estará disponível para as reações. Essas características físico-químicas demonstram que a biomassa torrada apresenta características melhoradas em vários fatores, seja em questão de armazenamento e transporte, pela redução da atividade microbiana e redução da umidade, como energéticas, pelo maior conteúdo de carbono fixo disponível.

Para a gaseificação, o combustível sólido deve ter um baixo teor de MV e alto teor de CF para evitar a geração de alcatrão e promover maior geração de energia a partir da reforma e das reações de Boudouard, respectivamente (BASU, 2013; NIU *et al.*, 2019). Desse modo, a Figura 15 mostra os resultados de MV/CF, CE e PCS para as biomassas torrefadas.

Figura 15 – Comparação entre os dados de relação entre MV e CF (MV/CF), enriquecimento de carbono (CE) e poder calorífico superior (PCS) para as biomassas brutas e torrefadas (a) BL<sup>a</sup>, (b) CA, (c) CM e (d) PN



a: Da Silva *et al.* (2020b)

Na Figura 15 é possível notar que a torrefação resulta na redução da razão MV/CF, o que se intensifica à medida que a temperatura ou tempo de residência aumentam. Esse resultado é consistente com a perda de massa pela torrefação, uma vez que hidrocarbonetos menos estáveis termicamente são eliminados, assim aumentado o conteúdo de CF (denominador da razão). Os valores observados para MV/CF na biomassa bruta são diversificados e depende das características de cada biomassa. Neste estudo, a ordem de

magnitude de MV/CF para as biomassas brutas foi PN (6,91) > CM (5,36) > BL (4,78) (DA SILVA *et al.*, 2020b) > CA (2,31).

A biomassa torrefada que apresentou melhor resultado para a torrefação em condições amenas (200 °C) foi o BL (Figura 15a), o qual houve uma redução no valor de MV/CF de aproximadamente 41,05% (média entre os dados dos dois tempos de residência). Nessa condição de torrefação, o menor tempo de residência (15 min) resultou em um aumento em PCS (15,51 MJ kg<sup>-1</sup> a 20,67 MJ kg<sup>-1</sup>) e enriquecimento de carbono (25,48%) (DA SILVA *et al.*, 2020b). Para CA (Figura 15b), nota-se que obteve a menor redução da razão MV/CF para condição amena de torrefação (19,26%), quando comparada aos demais resíduos agroindustriais. Diferente do BL, o aumento do tempo de residência proporcionou um aumento no valor da razão de MV/CF, porém muito baixa a diferença (2,07%). Nesse contexto, pode-se sugerir que o tempo de residência não tem grande influência na melhora dessa característica, algo similar ao observado para BL. Para condição amena e baixo tempo de residência foi observado um aumento em PCS de 18,86 MJ kg<sup>-1</sup> para 19,69 MJ kg<sup>-1</sup> com baixo enriquecimento de carbono (8,76%), enquanto para alto tempo de residência foi observado um valor de 20,46 MJ kg<sup>-1</sup> e 10,88% para PCS e CE, respectivamente. Para CM (Figura 15c) foi observada uma redução no valor da razão de MV/CF (27,91%) e aumento no enriquecimento de carbono (19,61-20,97%) intermediário aos demais resíduos agroindustriais para condição amena de torrefação. Similar aos demais resíduos agroindustriais, o CM apresentou um aumento no valor de PCS de 16,91 MJ kg<sup>-1</sup> para 18,83-18,97 MJ kg<sup>-1</sup>, onde o tempo de residência não influenciou muito nesse parâmetro. Nesta mesma condição de temperatura é observado que o PN (Figura 15d) apresentou um valor de MV/CF superior as demais biomassas, e com uma redução dessa razão de aproximadamente 36,97%, além do poder calorífico superior de 19,24-20,93 MJ kg<sup>-1</sup>. Isso indica que os resíduos agroindustriais, além de serem mais sensíveis à temperatura de torrefação, como também constatado pela Figura 14, podem obter características energéticas similares às do *Pinus* (amplamente utilizado como fonte de energia). Pode-se destacar que o tempo de residência não influencia diretamente nas melhoras das características energéticas em temperatura amenas de torrefação.

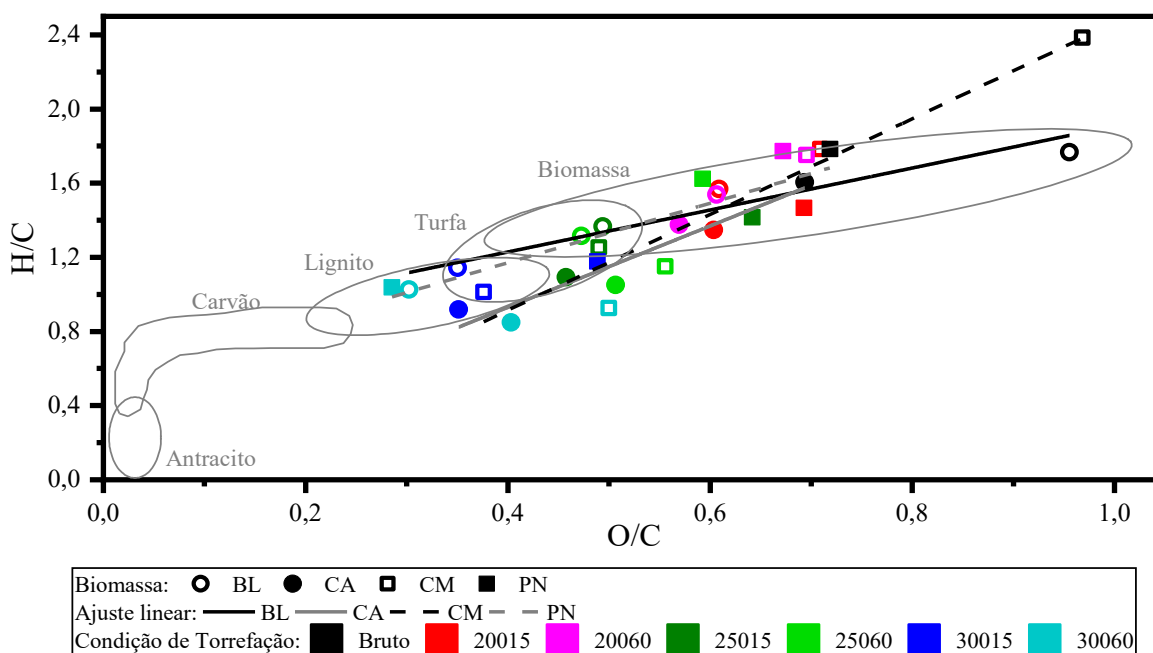
Nas condições moderadas e severas de torrefação foi observado que o tempo se torna mais importante, porém, a sua influência ainda é relativamente menor que a da temperatura.

Essas maior influência se deve às condições de temperatura que favorecem reações de decomposição da hemicelulose e da celulose de maneira mais intensa (COLLARD & BLIN, 2014). Desse modo, um aumento no enriquecimento de carbono e uma diminuição na razão MV/CF são maiores para essas condições de temperatura, seguido de elevada geração de voláteis devido à quebra de ligações químicas, como observado na Figura 13. Dentre as duas condições de torrefação, o efeito do tempo de residência é mais intensamente observado nas condições severas (300 °C), o que se deve à condição de alta severidade da torrefação (Figura 14). Esse efeito é fortemente observado para PN e CA, uma vez que estes apresentaram maiores resistências térmicas (Figura 12). Para condições moderadas de torrefação, os menores valores de MV/CF foram observados para os resíduos agroindustriais, o qual apresentou valores inferiores a 2,63, enquanto o PN ficou em torno de 4. Nessa condição de torrefação, o valor de PCS para os resíduos agroindustriais foi similar ao obtido para o PN, enquanto o enriquecimento foi superior para os resíduos agroindustriais (22,06-51,55%). Em condições severas de torrefação foi observada uma rápida redução no valor de MV/CF e aumento de CE para PN (Figura 15d), o que é devido a região de decomposição de compostos lignocelulósicos presentes no *pinus*, assim levando à rápida alteração na estrutura do sólido quando torrado. Nessa condição de temperatura, o *Pinus* apresentou os índices de MV/CF e CE aproximadamente similares aos dos resíduos agroindustriais. Os valores de MV/CF, CE e PCS foram entre 0,74-2,44, 20,42-66,79% e 21,18-28,19 MJ kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Esses dados sugerem que a temperatura de 250 °C pode ser o tratamento térmico para obtenção de sólido torrado para a aplicação em processos de gaseificação e/ou combustão, dado que as características energéticas são similares às de biomassas amplamente utilizadas como fonte de energia, como o PN. Para BL (DA SILVA *et al.*, 2020b) e CA, a condição de torrefação amena já permite melhora interessantes nas características do sólido.

Os dados da análise elementar para as biomassas torrefadas (Tabela 20, Tabela 21, Tabela 22 e Tabela 23) e biomassas brutas (Tabela 14) mostraram diminuição no conteúdo de oxigênio com o aumento da intensidade da condição de torrefação, enquanto uma ligeira diminuição do conteúdo de hidrogênio foi observada. Com base nesses dados, a Figura 16 mostra os valores das razões atômicas de H/C e O/C para as biomassas brutas e torrefadas sobrepostos no diagrama de Van Krevelen.

Figura 16 - Perfil de H/C versus O/C para (○) BL<sup>a</sup>, (●) CA, (□) CM e (■) PN bruta e torradas no diagrama de van Krevelen.



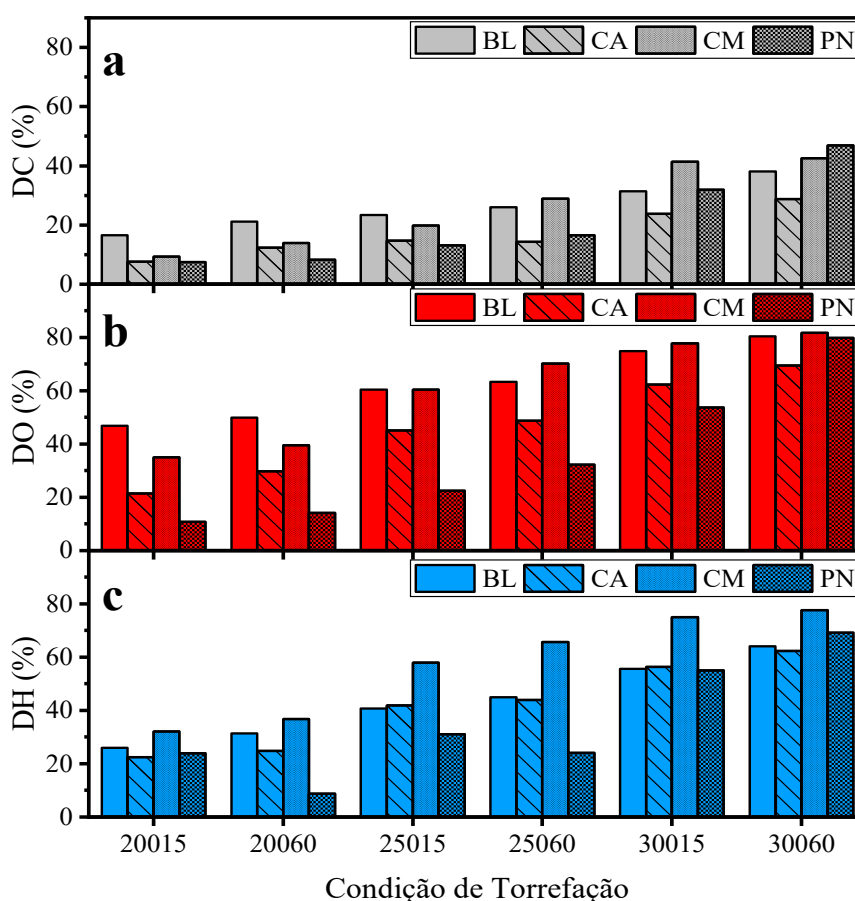
a: Da Silva *et al.* (2020b)

A Figura 16 mostra que existe a relação entre as razões atômicas de H/C e O/C e a condição de torrefação das biomassas. A temperatura de torrefação teve forte impacto nas características energéticas do sólido torrado para resíduos agroindustriais, podendo resultar em um sólido que apresenta características energéticas à turfa e ao lignito nas condições moderadas e severas de torrefação, respectivamente. Para o PN foi observado a maior influência da temperatura quando torrada em condições severa, que apresenta característica similar a turfa para baixos tempos de residência, e lignito para longos tempos de residência. A Figura 16 indica que o tempo de residência teve um leve efeito nas características energéticas do sólido em baixas temperaturas de torrefação, enquanto se tornou mais significativo em altas temperaturas de torrefação. As razões atômicas de H/C e O/C para os sólidos torrados estão diretamente associadas ao aumento do carbono e à eliminação de hidrogênio e oxigênio na estrutura sólida. A diminuição das relações H/C e O/C no sólido torreficado foi quase linear, e o tempo de residência foi um parâmetro importante. As razões H/C e O/C de CA ( $H/C=2,1945O/C+0,0525$ ) e CM ( $H/C=2,5832O/C-0,1188$ ) reduziram de maneira mais rápida que as de BL ( $H/C=1,1325O/C+0,7759$ ) (DA SILVA *et al.*, 2020b) e PN

( $H/C=1,6066O/C+0,5283$ ). Esse resultado indica que as biomassas CA e CM são mais sensíveis à temperatura quando avaliadas em razão de sua composição elementar.

A Figura 17 apresenta os dados de descarbonização (DC), desidrogenação (DH) e desoxigenação (DO) obtidos a partir dos conteúdos de carbono, oxigênio e hidrogênio da análise elementar de cada biomassa torrefada.

Figura 17 – Comparação entre os dados de (a) descarbonização, (b) desoxigenação e (c) desidrogenação para as biomassas (BL<sup>a</sup>, CA, CM e PN) torrefadas nas diferentes condições de torrefação



a: Da Silva *et al.* (2020b)

A Figura 17 mostra que a temperatura tem um papel importante na composição no aumento dos valores de DC, DH e DO, enquanto o tempo de residência tem um efeito menor. A desidrogenação e desoxigenação ocorreram com maior intensidade que a descarbonização. Esse resultado é satisfatório, dado que é desejável uma maior concentração de carbono na estrutura sólida, assim, afetando diretamente no conteúdo energético do sólido torrado. Os

dados de DC, DO e DH mostraram uma ordem de magnitude de  $DO > DH > DC$ , que também foi observada para torrefação de diferentes biomassas (CHEN *et al.*, 2018b; ZHANG *et al.*, 2018, 2019a). Entretanto, para condições amenas de torrefação de CA e PN foi possível observar que a ordem ficou como  $DH > DO > DC$ . Os dados de Figura 13 mostram que em condições amenas de torrefação, a torrefação de CA e PN apresentou baixíssima liberação de  $CO_2$  e CO, o que indica que os compostos voláteis podem ser hidrocarbonetos com maior conteúdo de hidrogênio em sua constituição. da Silva *et al.* (2020b) observaram que os compostos voláteis liberados têm maior concentração de compostos ácidos (maior composição de ácido aceito) e furanos (maior concentração de furfural) nas condições amenas de torrefação da casca da ponkan. Chen *et al.* (2021a) observaram que apenas uma pequena fração de álcoois, ésteres e cetonas são obtidas a partir da torrefação em condições amenas de casca e palha de arroz. A redução de oxigênio e hidrogênio de maneira majoritária ocorreu devido à quebra das ligações químicas proporcionarem a eliminação de compostos voláteis que possuem maiores frações de oxigênio e hidrogênio do que o carbono (DA SILVA *et al.*, 2020b). Esses voláteis podem ser compostos de  $CO_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $H_2$  e compostos orgânicos leves (COLLARD & BLIN, 2014; KAN *et al.*, 2016). Além disso, os maiores valores de DO e DH refletiram no aumento das características energéticas, conforme observado nos valores das razões de O/C e H/C pelo diagrama de van Krevelen (Figura 16).

A eliminação de carbono apresentou valores superiores para os resíduos agroindustriais comparados ao PN. Tal comportamento pode estar associado à quantidade de massa perdida durante a torrefação, dado que o PN só apresentou decomposição expressiva em condições severas de torrefação. A eliminação de hidrogênio e oxigênio são maiores para os resíduos agroindustriais por consequência da maior eliminação de carbono, uma vez que os compostos voláteis são constituídos de moléculas de carbono ligadas a hidrogênio e oxigênio. A máxima eliminação de carbono apresentou valores entre 28,81-46,96%. A eliminação de oxigênio e hidrogênio apresentou valores elevados para os resíduos agroindustriais, atingindo valores superiores a 45% quando em condições moderadas, enquanto o PN apenas apresentou remoção de 32,25%. A máxima remoção de oxigênio foi aproximadamente similar para BL (80,40%) (DA SILVA *et al.*, 2020b), CM (81,75%) e PN (79,83%), enquanto o CA apresentou menor eliminação de oxigênio (69,54%) comparado aos demais. Acerca da eliminação de hidrogênio, foram observados maiores valores de DH para CM, enquanto o BL

e CA apresentaram comportamentos aproximadamente similares. Para o PN, foi notado um comportamento diferente entre os tempos de residência quando uma mesma condição de temperatura é aplicada. Essa variação de resultado pode estar associada à baixa eliminação de voláteis do PN, assim, diferentes repetições podem provocar diferentes características em condições amenas.

### 5.2.2.3 Comportamento térmico das biomassas torrefadas

A Figura 18 apresenta a sobreposição das curvas de TG e DTG sob atmosfera inerte de argônio para as biomassas (BL, CA, CM e PN) brutas e torrefadas, e permite avaliar e comparar o comportamento térmico de decomposição de cada sólido torrado.

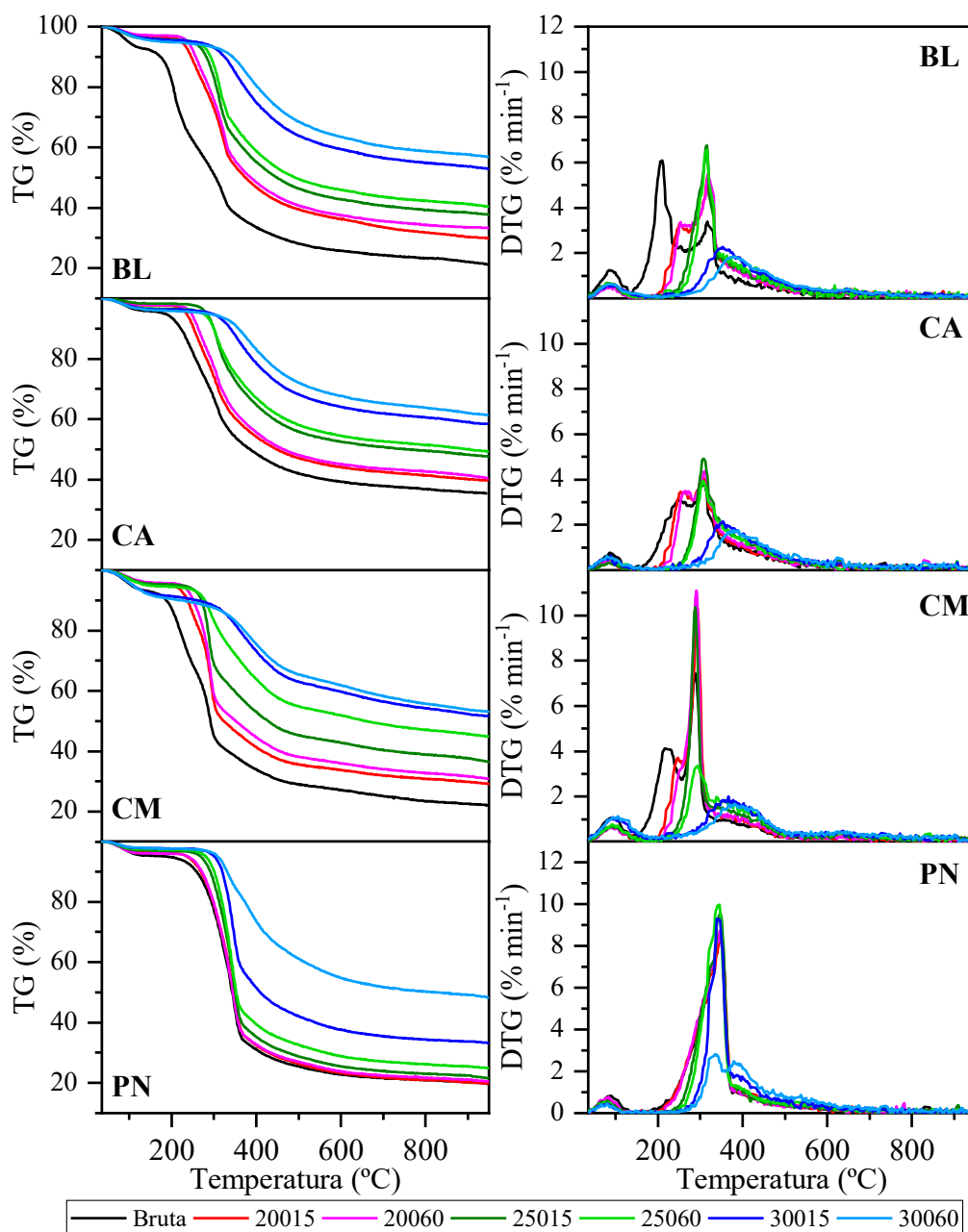
A Figura 18 mostra que a temperatura é o principal parâmetro quando se deseja remover compostos e aumentar a densidade energética da biomassa, *i.e.*, esse parâmetro leva a grande remoção de compostos lignocelulósicos presentes na biomassa bruta, porém, mantendo o perfil de perda de massa da biomassa bruta em temperaturas acima das selecionadas para a torrefação (DA SILVA *et al.*, 2020b). Isso leva ao aumento do rendimento final do sólido torrado, como observado nas curvas de TG da Figura 18. O tempo de residência aplicado auxilia na garantia da remoção dos componentes em uma determinada região de temperatura (DA SILVA *et al.*, 2020b). Nos resíduos agroindustriais, o tempo de residência não proporcionou um aumento no rendimento de sólido quando comparado com a variação de temperatura aplicada na torrefação.

Para a torrefação na condição de temperatura de 200 °C (temperatura amena), foi observado que o primeiro pico na DTG de BL (210 °C) (DA SILVA *et al.*, 2020b) e de CM (222 °C) brutas quando submetida à menor temperatura de torrefação (200 °C) em ambos os tempos de residência. A temperatura inicial para a eliminação desse componente foi de 179 °C (DA SILVA *et al.*, 2020b) para BL e 192 °C para CM, que se baseia no comportamento térmico da biomassa bruta. Para o CA, a condição de 200 °C não conduziu a uma grande alteração no comportamento térmico quando comparado a BL e CM, isso devido ao primeiro pico apresentar uma maior estabilidade térmica e ocorre em uma larga faixa de temperatura. Para essa biomassa, uma porção da estrutura de hemicelulose, de menor estabilidade térmica, foi removida, assim resultando em uma maior intensidade do pico observado em 260 °C. A partir da TG do PN foi possível notar que a estrutura lignocelulósicas desse material não sofreu alteração considerável quando a condição de temperatura de 200 °C foi aplicada. Os



sólidos torrados produzidos a 200 °C apresentaram comportamento térmico semelhante em ambos os tempos de residência. Uma maior variação do comportamento térmico foi observada para o CM, onde o maior tempo de residência reduziu a intensidade do segundo pico de decomposição da hemicelulose em 249 °C.

Figura 18 – Sobreposição das curvas termogravimétricas (TG e DTG) obtidas para as biomassas brutas e torrefadas a 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de argônio



Para a torrefação na condição de temperatura de 250 °C (temperatura moderada), foi observado que o segundo pico da hemicelulose dos resíduos agroindustriais foi removido completamente. O sólido produzido nessa temperatura apresentou apenas um pico de perda de massa, similar ao comportamento térmico do PN, o que indica apenas a presença da celulose e lignina remanescente. Além disso, indica um incremento das características energéticas dos resíduos agroindustriais, melhorando seu potencial de aplicação nos processos termoquímicos. Para o PN, uma pequena variação na perda de massa foi provocada devido à remoção da pequena fração de hemicelulose que pode estar presente nesse material. Similar ao observado para condição de 200 °C, o aumento do tempo de residência não provocou grandes alterações para BL, CA e PN, enquanto para CM notou-se uma redução da intensidade do pico associado à celulose.

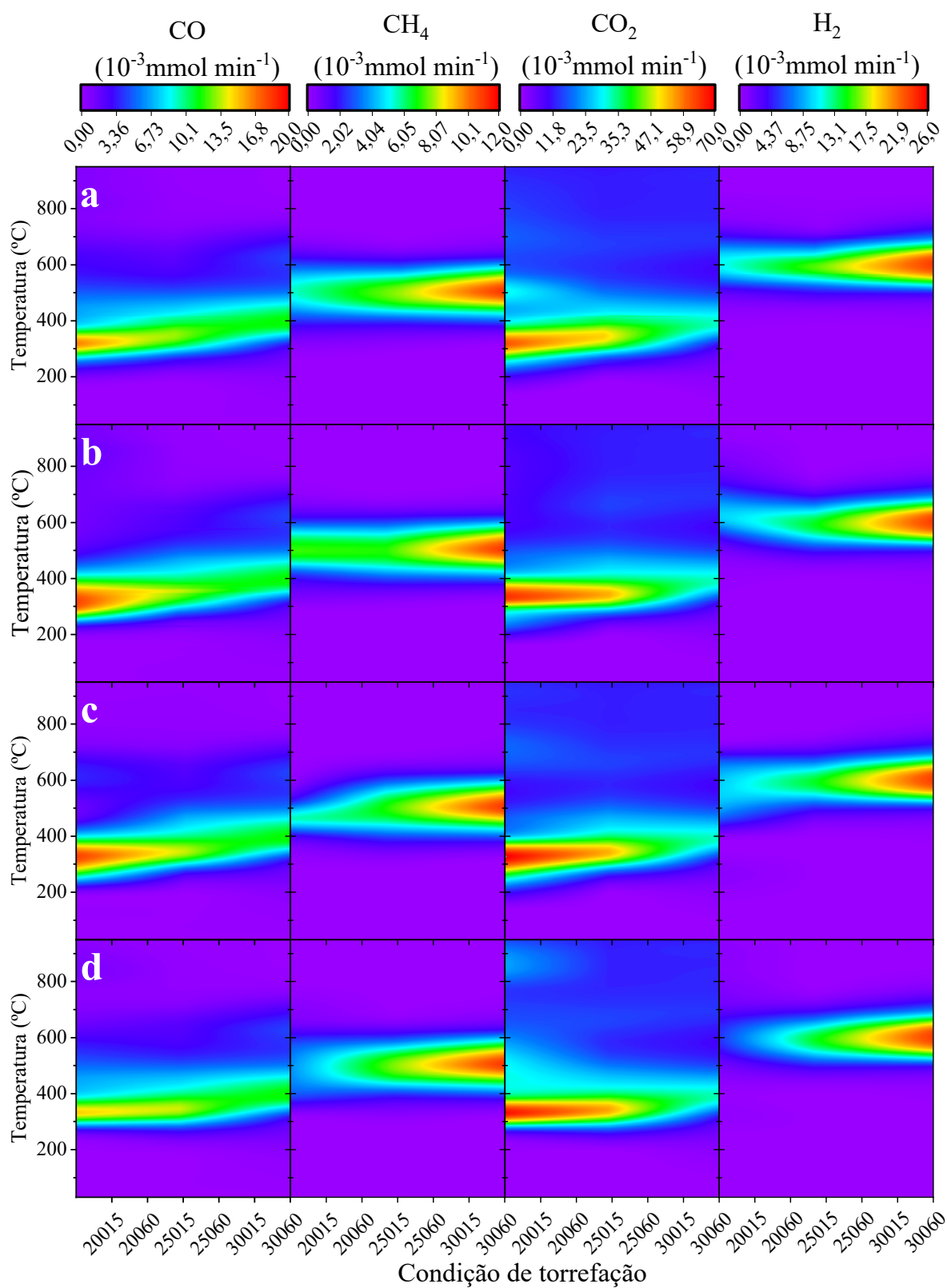
Para a torrefação na condição de temperatura de 300 °C (temperatura severa), observou-se diferentes comportamentos térmicos para cada tempo de residência em todas as biomassas. Um tempo de residência de 15 min não foi suficiente para a eliminação completa da celulose para BL, CA e PN. Por outro lado, a torrefação realizada com tempo de residência de 60 min removeu esse componente, mantendo o comportamento térmico da cauda observada em temperaturas superiores a 370 °C, que é composta majoritariamente por lignina. Para CM, notou-se que o menor tempo de residência aplicado resultou uma eliminação similar ao tempo de residência de 60 min, assim, não sendo necessários longos tempos de residência para a torrefação desse material. Para PN, nota-se que um tempo de residência de 15 min não resultou na eliminação da celulose dessa biomassa, enquanto uma grande porção desse material foi removido em 60 min, assim, o tempo de residência para esse material é importante em temperaturas severas de torrefação.

Os comportamentos térmicos apresentados na Figura 18 demonstram que uma condição de temperatura moderada de 250 °C com tempo de residência de 15 min pode ser a mais adequado para a produção de material torrado de alta densidade energética. Embora a temperatura de 300 °C apresenta a maior densidade energética, o considerável aumento da temperatura requer energia do processo de torrefação, assim aumentando os custos para produção desse material. Além disso, perde-se mais massa que poderia ser gaseificada para formação de gás de síntese.

O perfil dos gases não-condensáveis detectados (CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) liberados durante a pirólise de cada biomassa torrefada em sua respectiva condição de torrefação é apresentado na Figura 19 como gráfico de contorno.

A sobreposição entre os dados da taxa de liberação dos gases não-condensáveis apresentados no gráfico de contorno mostra de maneira clara um aumento na taxa de liberação de gases durante a pirólise dos sólidos previamente torrados. A região em vermelho representa as maiores taxas de produção de gases, e a partir dela foi possível observar a gradual redução na liberação de CO e CO<sub>2</sub> com o incremento da condição de torrefação na região de temperatura entre 200 °C e 400 °C. Essa região é representada pelas elevadas taxas de decomposição da biomassa, sendo associada às reações de decomposição da celulose e da hemicelulose, como observado na Figura 12 e Figura 18. Desse modo, a mudança do perfil de produção de gases não-condensáveis é devido a prévia etapa de torrefação, que proporcionou também a redução da produção dos gases CO e CO<sub>2</sub>. Notou-se que a redução da taxa de produção de CO e CO<sub>2</sub> levou a uma alteração na faixa em que esses compostos são eliminados da estrutura sólida, onde foi possível notar uma pequena inclinação na coloração do gráfico de contorno. Esse comportamento pode ser associado à faixa de temperatura na qual a torrefação foi realizada (200-300 °C), e assim a composição de CO e CO<sub>2</sub>, que são formados em temperaturas superiores a essa torna-se detectável. Observando o gráfico de contorno para CO, foi possível notar uma redução na taxa de liberação entre regiões de temperatura entre 450-700 °C, apresentando valores inferiores a  $6,73 \times 10^{-3} \text{ mmol min}^{-1}$ , até sua não detecção em temperaturas superiores a 700 °C. Para CO<sub>2</sub>, sua formação foi detectada em toda a faixa experimental após temperaturas próximas de 200 °C, como observado na decomposição da biomassa bruta na Figura 8.

Figura 19 – Gráfico de contorno contendo os dados de gases CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> liberados durante a pirólise dos sólidos torrados a partir das biomassas (a) BL, (b) CA, (c) CM e (d) PN nas diferentes condições de torrefação

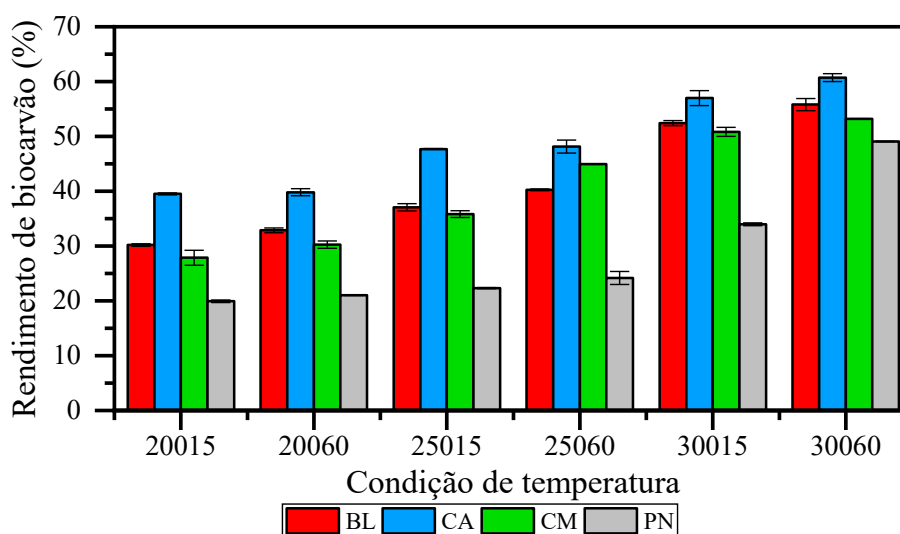


Para a liberação de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> houve um comportamento inverso ao observado para CO e CO<sub>2</sub>. Em condições de torrefação a 300 °C valores de concentração de CO<sub>2</sub> entre 4,64-7,91 mol kg<sup>-1</sup><sub>torrado</sub> (Tabela E - 1) foram observados que são inferiores aos obtidos para a biomassa bruta nas mesmas condições (Tabela 17). O aumento da temperatura de torrefação resultou em uma maior taxa de formação desses gases, elevando a concentração de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (Tabela E - 1). Nessa região ocorre os mecanismos de desmetilação oriundos da quebra das ligações de grupos metoxi dos anéis aromáticos da lignina e rearranjo dos grupos aromáticos com liberação de hidrogênio, que não estão na região de tratamento térmico pela torrefação (COLLARD & BLIN, 2014). Com a redução das reações de produção de CO e CO<sub>2</sub>, as taxas de produção de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> aumentaram em aproximadamente duas vezes. Essa maior eliminação de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> é uma característica satisfatória para a aplicação desses sólidos em processos como a combustão.

#### 5.2.2.4 Características dos biocarvões das biomassas torrefadas

Os rendimentos de biocarvão obtido ao final do processo de pirólise das biomassas torrefadas foram apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Rendimento de biocarvão obtido ao final do processo de pirólise de cada biomassa torrefada



Pela Figura 20 foi possível notar que a condição de torrefação está diretamente relacionada com o rendimento de biocarvão. Porém, cada biomassa apresentou um perfil de aumento diferente, o que pode depender das características químicas e do perfil de decomposição durante a torrefação. Os dados mostraram que o maior rendimento de sólido foi obtido para o CA, similar ao observado para o uso da biomassa bruta.

Para as condições de torrefação a 200 °C foi notado que o tempo de residência não afetou diretamente no rendimento do biocarvão. Nessa condição de temperatura, o fator de melhora do rendimento de biocarvão ( $\zeta$ ) apresentou maior magnitude para BL (1,30 para 15 min e 1,42 para 60 min) e CM (1,31 para 15 min e 1,42 para 60 min), assim, indicando que para esta condição de temperatura o rendimento de biocarvão para essas biomassas aumentou entre 30-42% em relação ao rendimento da biomassa bruta. Desse modo, é possível obter uma melhora na disponibilidade de carbono para a gaseificação apenas utilizando condições amenas de torrefação para BL e CM. CA obteve um aumento no valor de  $\zeta$  de 1,13 (tempo de residência de 15 min) e 1,14 (tempo de residência de 60 min), mostrando que o impacto do tempo de residência é mínimo e que a melhora no rendimento de biocarvão foi inferior a BL e CM sob mesma condição de torrefação. Para PN não foi observado aumento no rendimento de biocarvão, que apresentou magnitude entre 1,04-1,10. Desse modo, condições amenas não são adequadas para o aumento no rendimento de biocarvão de PN e CA satisfatórios.

Para condições de torrefação a 300 °C, os resíduos agroindustriais (35,82-48,15%) apresentaram um aumento no rendimento superior ao PN (22,31-24,17%). Nota-se que  $\zeta$  foi superior para BL (1,60-1,74) e CM (1,68-2,11), onde o tempo de residência apenas foi importante para a produção de biocarvão de CM. Como resultado desse impacto, foi possível notar que nessa condição de temperatura e elevados tempos de residência, o CM apresentou um rendimento de biocarvão próximo ao CA, que por sua vez aumentou pouco ( $\zeta = 1,37-1,38$ ).

Os maiores rendimentos de biocarvão foram obtidos para as condições severas de torrefação e em elevados tempos de residência, que atingiu valores de rendimento superiores a 49,09%. Nessa condição de temperatura, o tempo de residência foi um importante parâmetro para o aumento do rendimento de PN, uma vez que em 15 min de torrefação foi notado rendimento de apenas 33,69% (ainda inferior ao da biomassa bruta de CA), enquanto em tempos de residências de 60 min o rendimento atingiu 49,09%. Esse comportamento pode estar relacionado a relação entre o tempo de residência e a transferência de calor, onde

maiores tempos de residências garantem que a biomassa busque o equilíbrio de temperatura (pequenas variações de temperatura dentro da estrutura sólida) devido ao processo de transferência de calor. Notou-se que PN apresentou um elevado valor de  $\zeta$  (2,57) em elevados tempos de residência, embora o PN tenha tido o menor rendimento de biocarvão em todas as condições. Esse valor para PN foi superior as demais biomassas na mesma condição de torrefação (2,41 para BL, 1,74 para CA e 2,50 para CM), indicando que a torrefação do PN só apresenta elevado rendimento de biocarvão quando utilizado condições severas de torrefação. Tal resultado para PN pode ser notado em suas características físico-químicas.

Baseado nos dados de rendimento de biocarvão para o material torrado, é sugerida a utilização da torrefação na condição moderada, uma vez que esse obtém um rendimento médio superior a 50% para todas as biomassas. Para essa condição de torrefação, baixos tempos de residência proporcionaram rendimento médio de 45,44%, o qual foi inferior aos 62,33% obtidos para tempos de residências elevados. Embora o menor rendimento, um baixo tempo de residência é sugerido para a geração de sólido torrado para a aplicação em sistema de gaseificação, dado que o gasto energético será 1/4 vezes menor que para elevados tempos de residência.

A Tabela 24 apresenta os resultados das análises de caracterização físico-química dos biocarvões gerados no processo de pirólise das biomassas torrefadas.

A Tabela 24 mostra que a condição de torrefação foi diretamente relacionada à redução do material volátil presente na estrutura sólida do seu respectivo biocarvão, quando comparado com os biocarvões das biomassas brutas. Este comportamento pode estar relacionado a decomposição de voláteis remanescentes da estrutura sólida (aqueles que não foram eliminadas durante a torrefação). Nota-se ainda que houve uma redução da razão de MV/CF das amostras, indicando um maior rendimento de carbono fixo quando uma etapa de pré-tratamento térmico é aplicada. Por outro lado, o conteúdo de cinzas aumentou no biocarvão comparado ao biocarvão da biomassa bruta. Este comportamento pode estar associado a maior eliminação de voláteis (combinação entre voláteis removidos pela torrefação e pirólise), enquanto a fração de cinzas permanece quase que inalterada quando observado os dados em massa.

Tabela 24 - Características físico-químicas dos biocarvões gerados na pirólise das biomassas torrefadas

	Análise imediata (%) <sup>a</sup>			Poder calorífico (MJ kg <sup>-1</sup> )	
	MV	CF	Z <sup>b</sup>	MV/CF	PCS <sup>c</sup>
<b>BL</b>					
20015	15,08 ± 0,25	75,02 ± 0,54	9,91 ± 0,84	0,201	28,80
20060	15,16 ± 0,30	73,58 ± 0,42	11,26 ± 0,53	0,206	28,29
25015	14,15 ± 0,23	75,26 ± 0,24	10,59 ± 0,25	0,188	28,73
25060	13,42 ± 0,19	72,93 ± 0,53	13,65 ± 0,87	0,184	27,77
30015	11,42 ± 0,19	74,17 ± 0,33	14,41 ± 0,47	0,154	27,89
30060	9,99 ± 0,61	69,36 ± 0,44	20,65 ± 0,27	0,144	25,92
<b>CA</b>					
20015	12,08 ± 0,02	76,92 ± 0,24	11 ± 0,47	0,157	29,00
20060	12,07 ± 0,59	76,42 ± 0,57	11,5 ± 0,54	0,158	28,82
25015	11,33 ± 0,02	75,06 ± 0,20	13,61 ± 0,39	0,151	28,20
25060	10,92 ± 0,59	72,81 ± 0,48	16,27 ± 0,36	0,150	27,32
30015	9,52 ± 0,27	72,65 ± 0,49	17,83 ± 0,70	0,131	27,03
30060	9,14 ± 0,22	71,38 ± 0,42	19,48 ± 0,63	0,128	26,51
<b>CM</b>					
20015	22,85 ± 0,40	60,45 ± 0,28	16,69 ± 0,17	0,378	24,81
20060	21,91 ± 0,81	60,87 ± 0,47	17,21 ± 0,13	0,360	24,81
25015	21,07 ± 0,81	59,35 ± 0,76	19,58 ± 0,71	0,355	24,12
25060	20,26 ± 0,20	58,37 ± 0,45	21,37 ± 0,70	0,347	23,63
30015	17,89 ± 0,82	59,23 ± 0,58	22,88 ± 0,33	0,302	23,55
30060	17,26 ± 0,75	57,35 ± 0,61	25,38 ± 0,47	0,301	22,77
<b>PN</b>					
20015	13,94 ± 0,19	82,99 ± 0,35	3,07 ± 0,5	0,168	31,490
20060	13,7 ± 0,15	82,53 ± 0,26	3,77 ± 0,38	0,166	31,290
25015	13,96 ± 0,54	82,11 ± 0,58	3,93 ± 0,61	0,170	31,180
25060	13,98 ± 0,61	81,3 ± 0,34	4,72 ± 0,08	0,172	30,890
30015	12,78 ± 0,88	83,53 ± 0,94	3,69 ± 1,00	0,153	31,500
30060	12,09 ± 0,98	82,25 ± 0,62	5,66 ± 0,26	0,147	30,930

a: base seca; b: calculado por diferença; c: Calculado pela correlação de Parikh e Channiwala (2005)

O menor valor de PCS dos biocarvões das biomassas torrefadas pode estar associado a equação empírica utilizada, onde as cinzas representam um aspecto negativo no poder calorífico. Por outro lado, os valores obtidos para PCS foram aproximadamente similares aos observados na Tabela 18.



## 5.3 ESTUDO CINÉTICO

### 5.3.1 Cinética da torrefação

A torrefação das biomassas lignocelulósicas foram realizadas a partir das biomassas brutas em três isotermas (Tabela 9) com um tempo de residência de 60 min, após atingir a temperatura desejada. Todos os experimentos foram realizados na termobalança sob uma atmosfera de argônio e pressão atmosférica. parâmetros cinéticos que descrevem esses processos (função empírica para torrefação global com modelo de reação de  $n$ -ordem e modelo de duas etapas proposto por Di Blasi e Lanzetta), como discutido no tópico 2.2.1.

A seguir serão mostrados os resultados obtidos, assim como uma discussão baseada nos dados experimentais e na literatura.

#### 5.3.1.1 Cinética de torrefação $n$ -ordem

Os dados obtidos pela avaliação do processo como uma etapa global são apresentados na Tabela 25.

Nota-se, a partir dos dados da Tabela 25, que o processo de torrefação pode ser mais bem representado por um modelo de reação de primeira ordem, isto é, a quantidade de massa liberada a partir das reações endotérmicas são proporcionais a uma função de potência com  $n=1$ . Essa afirmação pode ser confirmada a partir dos dados de coeficiente de determinação obtidos para esse modelo de reação, o qual foram superiores a 0,94 para a torrefação de todas as biomassas lignocelulósicas avaliadas neste estudo. Quando os modelos de ordem superiores a 1 são avaliados, notou-se uma gradual redução no coeficiente de determinação com o aumento da ordem de reação avaliada. Diante desses dados, as constantes de velocidade para as reações de primeira ordem são as mais adequadas para a descrição da cinética de torrefação dessas biomassas pelo estudo de uma etapa global.

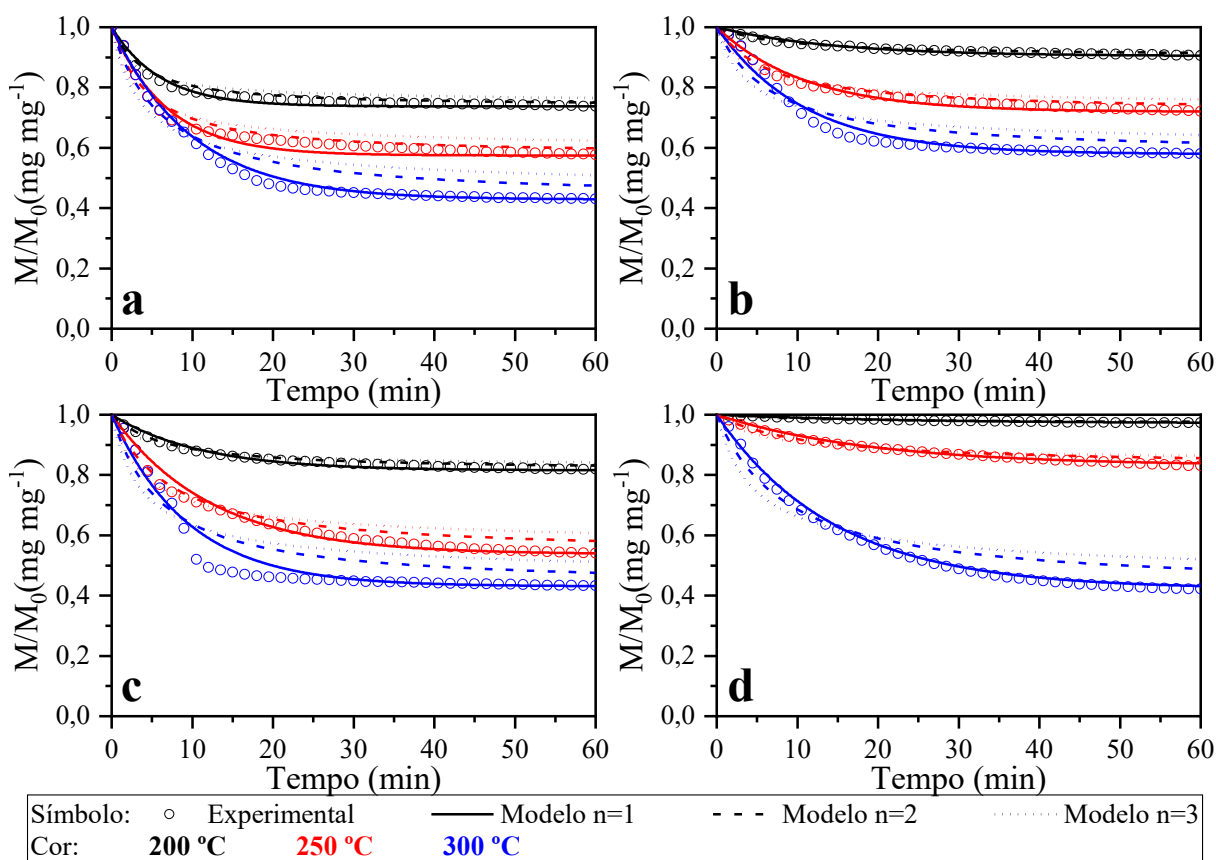
Tabela 25 - Constantes de velocidade e coeficientes de correlação para a cinética de torrefação avaliada como um modelo global

Biomassa	$k(T)$			$R^2$ <sup>a</sup>		
	200 °C	250 °C	300 °C	200 °C	250 °C	300 °C
<i>n=1</i>						
BL	0,1094	0,1645	0,1920	0,9465	0,9428	0,9893
CM	0,0976	0,0873	0,1156	0,9539	0,9745	0,9415
CA	0,0733	0,0976	0,0994	0,9612	0,9661	0,9722
PN	0,0435	0,0543	0,0723	0,9889	0,9860	0,9942
<i>n=2</i>						
BL	0,2040	0,3084	0,3629	0,9356	0,9428	0,8406
CM	0,1868	0,1675	0,2083	0,9502	0,9180	0,7587
CA	0,1408	0,1860	0,1811	0,9509	0,9376	0,8214
PN	0,0817	0,1032	0,1360	0,9116	0,9111	0,8747
<i>n=3</i>						
BL	0,4460	0,6814	0,8065	0,7392	0,7739	0,6528
CM	0,4211	0,3781	0,4387	0,8222	0,7865	0,5554
CA	0,3178	0,4184	0,3875	0,8477	0,8061	0,6488
PN	0,1800	0,2302	0,3006	0,8094	0,8084	0,7390

a: Ajustes gráficos estão presentes na Tabela B - 1 presente no Anexo B deste documento

Pode-se observar ainda na Tabela 25 que o valor da constante de velocidade aumentou com a elevação da temperatura, o qual é esperado pela função de Arrhenius. Esses dados associados às temperaturas de torrefação tornam possível plotar um gráfico de  $\ln[k(T)]$  versus  $-1000/RT$  para assim serem determinados os valores de  $E_a$  e  $A$  para as torrefações das biomassas lignocelulósicas. As curvas de  $\ln[k(T)]$  versus  $-1000/RT$  e seus respectivos valores de  $E_a$  e  $A$  são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Curvas reconstruídas a partir dos dados cinéticos de torrefação para uma reação global de n-ordem para as biomassas (a), BL(b) CA, (c) CM e (d) PN



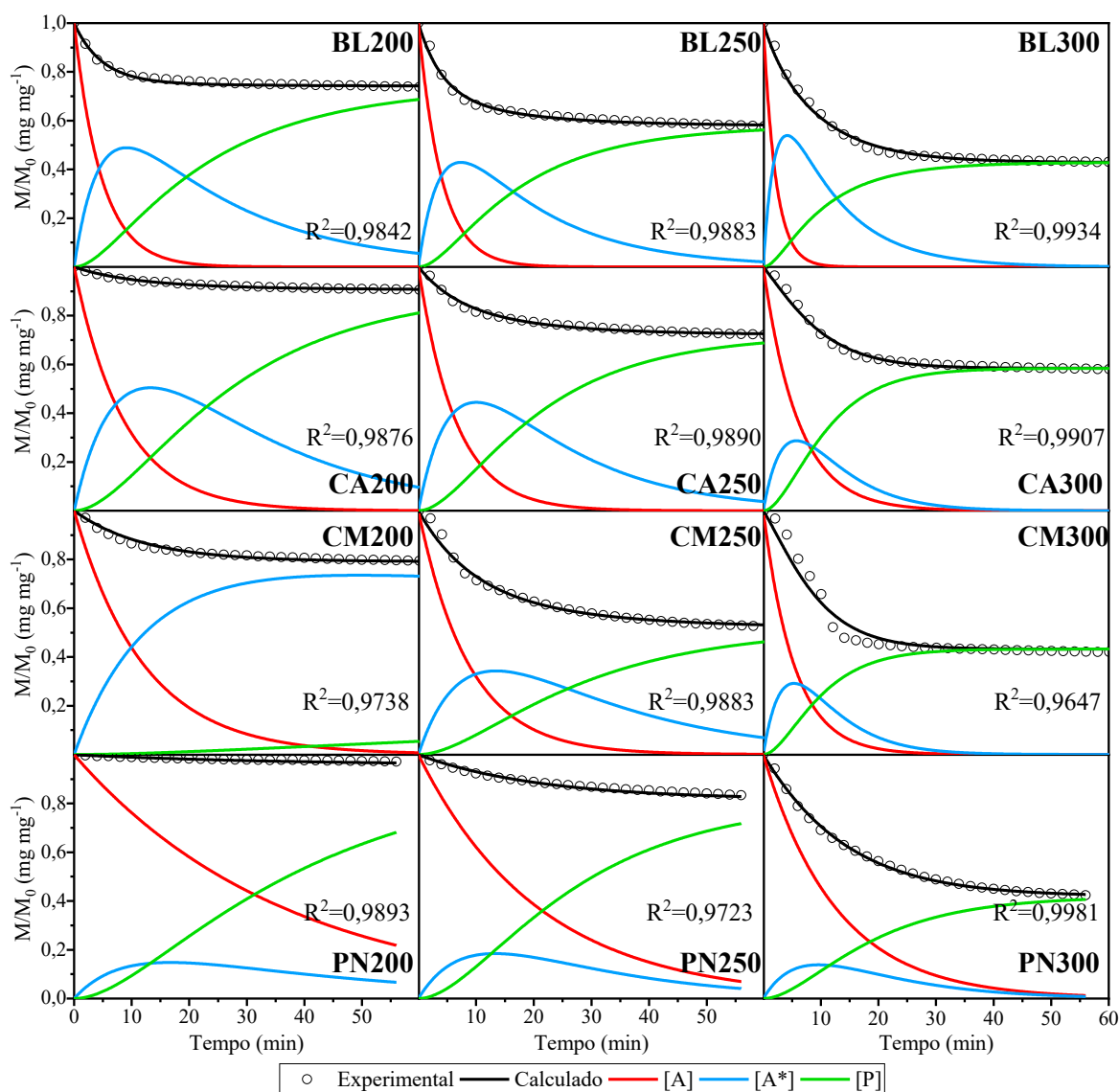
Os valores de  $E_a$  e  $A$  obtidos a partir da regressão linear foram entre 1,4-12,8 kJ mol<sup>-1</sup> e 0,2-1,0 min<sup>-1</sup> para energia de ativação e fator pré-exponencial, respectivamente. Os valores obtidos assumindo uma reação global foram inferiores aos encontrados na literatura, como madeira de faia (33,37 kJ mol<sup>-1</sup>) e lignina (37,58 kJ mol<sup>-1</sup>) (ŚWIECHOWSKI *et al.*, 2019; DUAN *et al.*, 2020). Quando os dados são plotados e comparados com os valores experimentais, foi possível observar que um bom ajuste dos parâmetros cinéticos com os dados experimentais é obtido apenas para PN (Tabela B - 1 no ANEXO - B). O menor ajuste foi observado para o CM em temperaturas superiores a 250 °C. Esse diferente perfil é devido a suposição do processo de torrefação como uma reação global (descrita apenas por um único perfil de decomposição), assim desconsiderando os efeitos dos três principais componentes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina). A presença desses componentes e as

diferentes estabilidades térmicas entre eles provoca um desvio do perfil de perda de massa como observado na Figura 21.

### 5.3.1.2 Cinética de torrefação de duas etapas

O estudo cinético da torrefação pelo modelo de duas etapas considera a formação de um intermediário. Os resultados derivados da aplicação desse modelo são apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Perfis de torrefação obtidos para o método de duas etapas na torrefação do BL, CA, CM e PN e suas respectivas formações de  $[A^*]$  e  $[P]$  e consumo de  $[A]$



Na Figura 22, a soma das frações mássicas dos três hipotéticos pseudo-componentes produzidos durante a torrefação ([A], [A\*], [P]) descrevem o perfil individual para sua respectiva condição de temperatura, o qual obtiveram coeficiente de correlação ( $R^2$ ) superior a 0,96. Para os resíduos agroindustriais, foi observado a formação de grande quantidade do intermediário [A\*], se comparado ao *pinus*. Nota-se que nos tempos iniciais o componente [A] é rapidamente convertido em [A\*] que por sua vez atinge o máximo ( $[A^*_{\max}]$ ) valor em aproximadamente 10 min após o início da torrefação, com exceção da torrefação de CA200, CM200 e CM250 ( $T_{200\text{ °C}}=8.52$  min,  $T_{250\text{ °C}}=7.36$  min e  $T_{300\text{ °C}}=4.19$  min para BL,  $T_{200\text{ °C}}=12.92$  min,  $T_{250\text{ °C}}=9.81$  min e  $T_{300\text{ °C}}=5.56$  min para CA,  $T_{200\text{ °C}}=49.85$  min,  $T_{250\text{ °C}}=12.01$  min e  $T_{300\text{ °C}}=9.14$  min para CM). Para condições amenas de torrefação (200 °C) tem-se uma maior formação do intermediário [A\*] que produto [P] no sólido final quando comparado com as demais condições de torrefação. Esse efeito pode estar associado a constituição das biomassas agroindustriais, onde sua estrutura química provoca uma complexa decomposição e liberação de grande quantidade de voláteis se comparado com as biomassas derivadas de madeiras (*pinus*), como observado na Figura 25. Um caso especial para o CM pode ser observado na Figura 22, onde uma elevada concentração de [A\*] e pouca produção de [P] foi encontrado na composição do sólido torrado na condição de 200 °C. Esse comportamento pode estar associado à sua estrutura lignocelulósica, o qual é a mais complexa entre as biomassas lignocelulósicas avaliadas, apresentando ainda elevadas taxas de decomposição em baixa temperatura. Esse comportamento pode também ser observado pela comparação entre as constantes de velocidade na Tabela 26.

Na Tabela 26 pode ser observado que a constante de velocidade para a reação  $[A] \rightarrow [A^*]$  em CM tem um valor inferior as demais biomassa em condições amenas de torrefação. Este baixo valor associado a constantes de  $0,1482 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$ , demonstra que a formação de [A\*] será priorizada, uma vez que uma baixa velocidade de [P] é obtida. Deste modo, para uma maior geração de [P] são necessários tempos de residências superiores as realizadas no atual estudo caso esta condição de torrefação seja selecionada para CM.

A formação de [A\*] é minimizada, enquanto o [P] é maximizado na composição do sólido final à medida que a condição de torrefação é elevada. Este comportamento provoca uma redução no tempo em que [A\*] está presente no sólido torrado para o tempo de residência total utilizado neste estudo, como observado na Figura 22. Este perfil também pode

ser notado numericamente pela constante de velocidade da Tabela 26, o qual aumenta com o aumento da temperatura devido à direta relação com a temperatura (exponencial). Para CM, a presença de  $[A^*]$  no sólido torrado cai drasticamente com o aumento da temperatura, onde para condições de 250 °C e 300 °C, que é resultado do aumento da velocidade de reação de consumo de  $[A^*]$  para a formação de  $[P]$ , como observado na Tabela 26. O aumento da constante de velocidade da condição de temperatura amena para a moderada na torrefação de CM demonstra a maior participação da reação de consumo do  $[A^*]$ , onde este valor aumentou 25 vezes, enquanto a reação de consumo de  $[A]$  ( $[A] \rightarrow [A^*]$ ) pouco foi alterada.

Tabela 26 – Constantes de velocidade obtidas para o método de duas etapas

Biomassa	Temperatura (°C)	$k(T) \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$				RSS
		$[A] \rightarrow [A^*]$	$[A^*] \rightarrow [P]$	$[A] \rightarrow [V_1]$	$[A^*] \rightarrow [V_2]$	
BL	200	15,9328	4,7057	5,1353	0,0942	0,0219
	250	17,0931	5,3639	7,9457	0,9559	0,1064
	300	38,5926	5,3639	7,9457	5,0164	0,0420
CA	200	10,7150	4,5005	0,8043	0,1227	0,0200
	250	12,4686	5,3049	2,9817	0,6253	0,0833
	300	13,5580	13,0032	2,9908	5,2347	0,0600
CM	200	6,5417	0,1482	1,7214	0,0013	0,0671
	250	7,1722	3,7205	4,2389	0,7805	0,2589
	300	14,8586	10,2255	3,8388	8,5701	0,4642
PN	200	2,6039	11,1744	0,1172	0,0005	0,0006
	250	3,8845	11,1758	0,8743	0,0085	0,0614
	300	3,9630	11,1776	3,9077	2,2729	0,0714

Para PN, foi observado que o intermediário  $[A^*]$  é pouco presente no sólido final em todas as condições de torrefação avaliadas neste estudo. Diferente das biomassas agroindustriais, a composição de  $[A]$  reduz gradualmente com o tempo, onde uma fração mássica de reagente  $[A]$  não convertido ainda está presente na estrutura sólida final. Com o aumento da temperatura de torrefação, a fração de  $[A]$  não reagido no sólido torrado reduz, até sua completa conversão em  $[P]$  e voláteis em condições severas de torrefação. A constante de velocidade para a reação de produtos  $[P]$  é superior a formação de  $[A^*]$ , assim, o intermediário é logo consumido quando formado pela primeira reação tendo como preferência a formação de  $[P]$  para condições amenas e moderadas. Para condições severas de torrefação, a constante de velocidade para a formação de voláteis aumenta, assim provocando a redução da massa do sólido torrado final e, conseqüentemente, o aumento na geração de voláteis.

Baseado nas constantes de velocidade apresentadas na Tabela 26, que foram obtidas para o método de duas etapas, foi possível extrair os parâmetros de energia de ativação e fator

pré-exponencial para cada reação. Os valores de  $E_a$  e  $A$ , bem como seus respectivos coeficientes de determinação, são apresentados na Tabela 27.

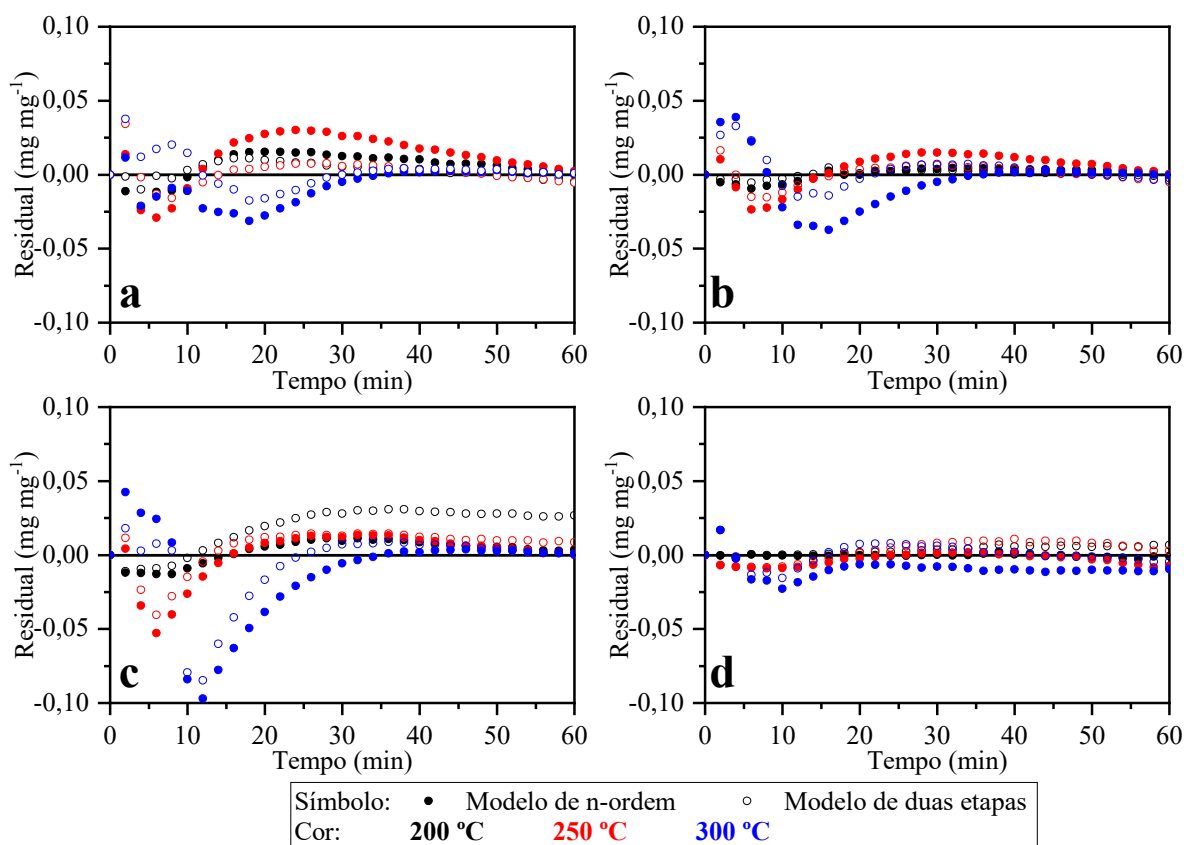
Tabela 27 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir das constantes de velocidade obtidas pelo método de duas etapas

Biomassa		[A]→[A*]	[A*]→[P]	[A]→[V <sub>1</sub> ]	[A*]→[V <sub>2</sub> ]
BL	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	<b>19,3529</b>	<b>3,0363</b>	<b>10,1240</b>	<b>89,8293</b>
	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	1,9267×10 <sup>1</sup>	1,0365×10 <sup>-1</sup>	7,1457×10 <sup>-1</sup>	8,1187×10 <sup>6</sup>
	$R^2$	0,7641	0,7961	0,7961	0,9984
CA	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	<b>5,3383</b>	<b>23,3252</b>	<b>30,4580</b>	<b>84,0150</b>
	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	4,1909×10 <sup>-1</sup>	1,4928×10 <sup>1</sup>	2,2138×10 <sup>1</sup>	2,0342×10 <sup>6</sup>
	$R^2$	0,9880	0,8230	0,7977	0,9829
CM	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	<b>17,9847</b>	<b>96,7560</b>	<b>18,7443</b>	<b>199,8644</b>
	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	5,6831	9,3509×10 <sup>7</sup>	2,3204	2,4909×10 <sup>17</sup>
	$R^2$	0,7899	0,9445	0,7098	0,9602
PN	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	<b>9,7129</b>	<b>6,0064</b>	<b>79,2017</b>	<b>188,1646</b>
	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	3,2368×10 <sup>-1</sup>	1,1193×10 <sup>-1</sup>	6,6733×10 <sup>5</sup>	1,6888×10 <sup>15</sup>
	$R^2$	0,8290	0,9824	0,9992	0,9444

A Tabela 27 mostra que os valores de  $E_a$  para as reações de formação sólido são inferiores às das reações de formação de voláteis, o que mostra que as reações que envolvem a formação de sólido apresentam menor barreira energética que para as reações de formação de voláteis. O valor de  $E_a$  para a formação de intermediário [A\*] ficou entre 9,7129-19,3529 kJ mol<sup>-1</sup>, que é próximo dos valores obtidos por meio do método de reação global de n-ordem. Os resultados para os valores de  $E_a$  na reação a reação [A]→[A\*] seguiram a seguinte ordem: BL>CM>PN>CA. A energia de ativação para a formação de [P] apresentou uma faixa maior, que foi de 3,0363-96,7560 kJ mol<sup>-1</sup>, seguindo a ordem CM>CA>PN>BL. As reações para a formação de voláteis apresentaram os maiores valores de energia de ativação que para a formação de sólido. Os valores de  $E_a$  para [V<sub>2</sub>] foram superiores as [V<sub>1</sub>]. Os valores de  $E_a$  estão em faixa de valores similares a outros encontrados na literatura para cavaco ( $k_{[A^*]}(T)=46,854$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $k_{[P]}(T)=6,100$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $k_{[V_1]}(T)=122,110$  kJ mol<sup>-1</sup> e  $k_{[V_2]}(T)=94,396$  kJ mol<sup>-1</sup>) (SHANG *et al.*, 2014) e serragem ( $k_{[A^*]}(T)=10,292$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $k_{[P]}(T)=141,279$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $k_{[V_1]}(T)=80,291$  kJ mol<sup>-1</sup> e  $k_{[V_2]}(T)=137,364$  kJ mol<sup>-1</sup>) (IKEGWU *et al.*, 2021).

A comparação entre os dados obtidos pelo método considerando a reação global e o método de duas etapas foi realizada por meio de seu valor residual (relação entre dados experimentais e calculados) que são apresentados na Figura 23.

Figura 23 - Comparação entre os valores resíduos para o método considerando uma reação global e o método considerando duas etapas para (a) BL, (b) CA, (c) CM e (d) PN



A Figura 23 mostra que o perfil dos valores residuais tende a ser favorável ao método de duas etapas, porém, cada modelo tem mostrado sua limitação. Nota-se que para estrutura com decomposição complexa como a dos resíduos agroindustriais, o método de duas etapas pode ser mais adequado para a descrição do processo de decomposição durante a torrefação. Por outro lado, para a torrefação de estrutura com decomposição simples, como o *Pinus*, o modelo global pode descrever de maneira satisfatória o comportamento térmico da torrefação. De modo geral, o método de duas etapas tem a vantagem de conseguir descrever de maneira mais clara o possível comportamento dos produtos que estão sendo gerados.



### 5.3.2 Cinética da pirólise

As pirólises das biomassas lignocelulósicas foram realizadas a partir da biomassa bruta na termobalança seguindo as metodologias apresenta na Tabela 10, onde variou-se as taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C min<sup>-1</sup>, em uma atmosfera inerte de argônio.

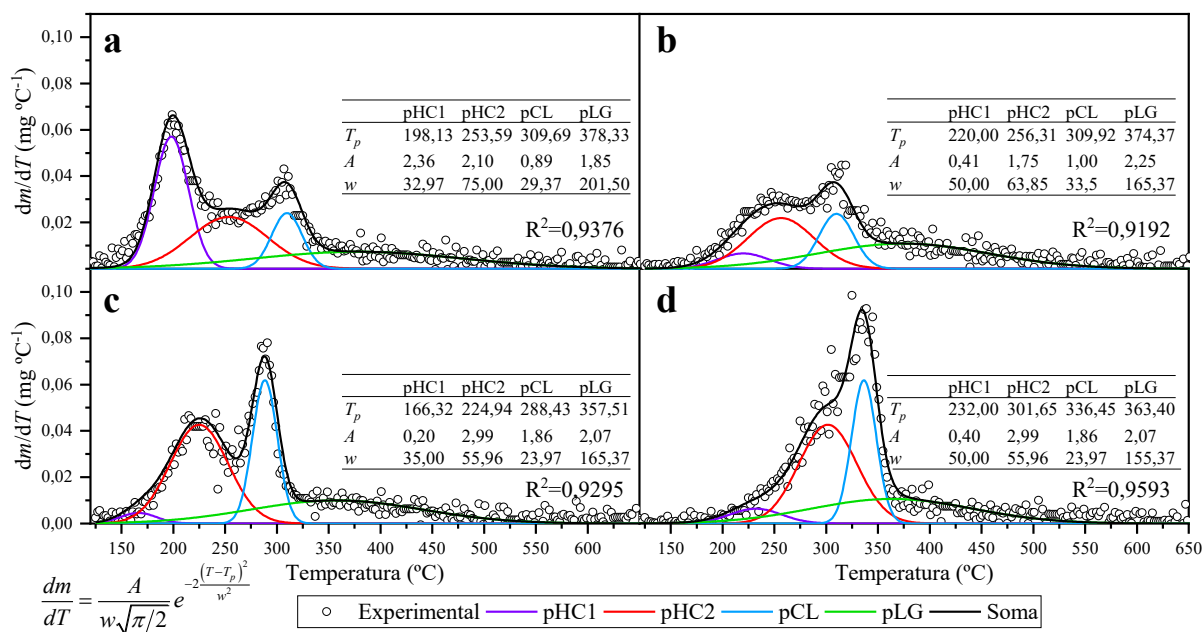
No estudo cinético das biomassas foram obtidos os parâmetros cinéticos inerentes ao processo de decomposição não-isotérmica. Os dados termogravimétricos utilizados foram inicialmente tratados pelo método de deconvolução a fim de se extrair as possíveis curvas de decomposição que estão sobrepostas aos dados originais. Posteriormente, os dados tratados pela deconvolução foram utilizados para a determinação do  $E_a$ ,  $k_0$  e  $f(\alpha)$  pelos métodos isoconversionais, efeito de compensação e *master plot*, respectivamente. Por fim, a validade dos parâmetros cinéticos estimados foi avaliada por meio da reconstrução das curvas e comparação com os dados experimentais.

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos, assim como uma discussão baseada nos dados experimentais e da literatura.

#### 5.3.2.1 Tratamento dos dados usando deconvolução

As curvas termogravimétricas das biomassas lignocelulósicas apresentam um processo de decomposição complexo, conforme observado na Figura 8. As reações de decomposição dos componentes presentes na biomassa lignocelulósica ocorrem por reações paralelas, portanto, o tratamento dos dados por ferramentas matemáticas como a deconvolução é importante. Desse modo, as curvas obtidas a partir da deconvolução dos dados termogravimétricos de BL, CA, CM e PN na taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> utilizando a função de Gauss são mostradas na Figura 24. Para a deconvolução, foi assumido que a pirólise de ambas as biomassas ocorreu por reação de decomposição de quatro pseudo-componentes diferentes: pHC1 (hemicelulose 1), pHC2 (hemicelulose 2), pCL (celulose) e pLG (lignina).

Figura 24 - Curvas (símbolo) experimentais e (linha) estimadas de cada pseudo-componente do (a) BL<sup>a</sup>, (b) CA<sup>b</sup>, (c) CM<sup>b</sup> e (d) PN para condição de 10 °C min<sup>-1</sup> obtido por deconvolução usando a função de Gauss e seus respectivos parâmetros



a: da Silva *et al.* (2019b); b: da Silva *et al.* (2021)

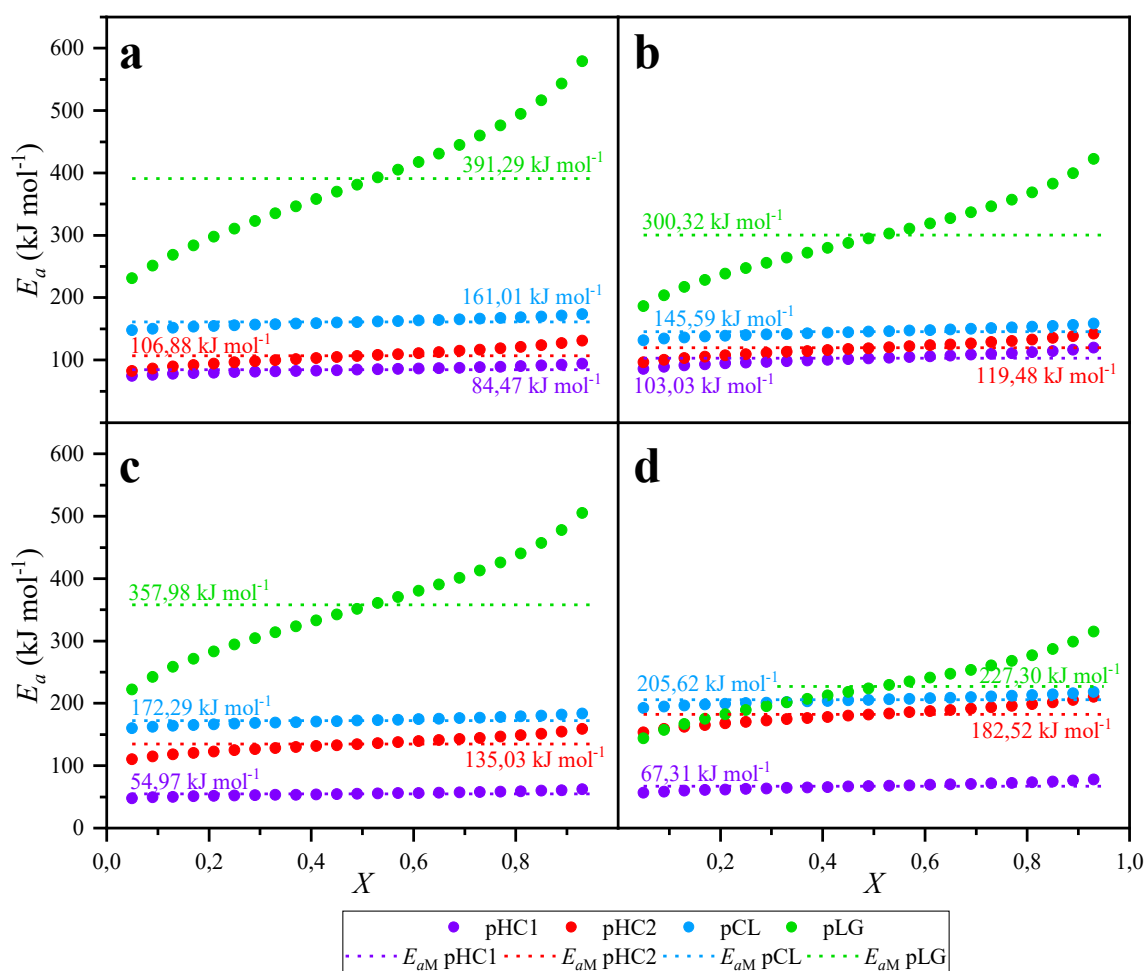
O estudo cinético da pirólise foi realizado por meio da suposição do mecanismo *multi-step* como descrito por da Silva *et al.* (2020a) utilizando a função de Gauss para a obtenção dos pseudo-componentes da biomassa. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para a soma das curvas extraídas ficou entre 0,8149-0,9611 (Tabela D - 1). Nota-se que o valor médio no valor de  $R^2$  para todas as curvas foi superior a 0,9. Esse menor valor de  $R^2$  ocorreu devido à grande quantidade de ruídos presente nos dados experimentais coletados pela termobalança. Este elevado número de ruídos levou ao menor valor de  $R^2$  foi observado para a deconvolução realizada para a taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup>.

Para todas as biomassas, nota-se que os perfis das curvas obtidos por meio da deconvolução são comparáveis aos descritos na avaliação do comportamento térmico na Figura 8, portanto, pode indicar que os parâmetros obtidos (Tabela D - 1) podem ser usados para estimar os parâmetros cinéticos da pirólise.

### 5.3.2.2 Determinação da energia de ativação

A Figura 25 apresenta os dados de energia de ativação para os pseudo-componentes nas biomassas que foram estimadas usando o método de Vyazovkin na faixa de conversão de  $0,05 \leq X \leq 0,95$ .

Figura 25 - (símbolo) Energia de ativação em função da conversão e o seu (linha tracejada) valor médio estimado para cada pseudo-componentes em (a) BL<sup>a</sup>, (b) CA<sup>b</sup>, (c) CM<sup>b</sup> e (d) PN por meio do método isoconversional de Vyazovkin



a: da Silva *et al.* (2019b); b: da Silva *et al.* (2021)

Para pHC1, um valor aproximadamente constante de  $E_a$  com o aumento da conversão pode ser observado na Figura 25 para todas as biomassas. O desvio médio entre os valores de

$E_a$  para esse pseudo-componente foi da faixa de 2,99-7,14 kJ mol<sup>-1</sup>. Essa pequena mudança no valor de  $E_a$  pode indicar um processo de conversão que ocorre sob um único modelo de reação, portanto, os parâmetros cinéticos obtidos podem descrever satisfatoriamente o comportamento térmico do pHCl para ambas as biomassas. Os baixos valores de  $E_a$  são suficientes para a decomposição completa deste pseudo-componente, tendo com resultado a liberação de CO e CO<sub>2</sub>. O baixo valor médio da energia de ativação ( $E_{aM}$ ) para pHCl em BL (84,47 kJ mol<sup>-1</sup>) (DA SILVA *et al.*, 2019b) indica que uma baixa quantidade de energia é necessária para a decomposição de pCH1 que está em maior concentração nessa biomassa quando comparado com as demais. Esse resultado é favorável para aplicação em sistemas de tratamento térmico (torrefação) em temperaturas <250 °C, dado que são necessárias baixas energias de ativação para a eliminação de elevado conteúdo de voláteis (DA SILVA *et al.*, 2019b). A ordem dos valores de  $E_{aM}$  para pCH1 em cada biomassa foi: CA>BL>PN>CM, que indica uma maior estabilidade térmica da estrutura lignocelulósica em CA em comparação às demais biomassas, *i.e.*, uma maior quantidade calor é necessária para a decomposição do CA. Valores semelhantes de  $E_a$  foram observados para pirólise de xilana de madeira (41,9-226 kJ mol<sup>-1</sup>) e hemicelulose extraída de 9 diferentes madeiras (100 kJ mol<sup>-1</sup>) (WANG *et al.*, 2016b; ZHOU *et al.*, 2017).

A conversão de pHCl começa ( $x=0,05$ ) com um valor  $E_a$  entre 95,95-123,73 kJ mol<sup>-1</sup> para os resíduos agroindustriais e 169,27 kJ mol<sup>-1</sup> para PN, o qual aumentam com o decorrer da conversão. Essa variação no valor de  $E_a$  mudou com a biomassa, onde uma menor mudança no valor de  $E_a$  foi observada para os resíduos agroindustriais, enquanto o PN apresentou uma grande variação. Chen *et al.* (2020) observaram que o segundo perfil de decomposição na pirólise de xilana estão associados ao processo de fragmentação de unidades de xilana despolimerizadas. O lento aumento no valor  $E_a$  para os resíduos agroindustriais indica que parte da estrutura do pHCl se clivou por reações de descarboxilação e decarbonilação para liberar CO<sub>2</sub> e CO em baixas conversões devido à menor estabilidade térmica, porém, essas reações proporcionam o aumento da estabilidade térmica da estrutura sólida remanescente, assim, exigindo mais energia para quebrar as ligações subsequentes. A ordem dos valores de  $E_{aM}$  para pCH1 em cada biomassa foi: PN>CM>CA>BL. Para PN, observa-se uma maior variação no valor de  $E_a$  ( $x=0,05$  tem valor de 169,27 kJ mol<sup>-1</sup> e  $x=0,95$  tem valor de 213,39 kJ mol<sup>-1</sup>), assim indicando uma elevada estabilidade térmica desse componente na estrutura lignocelulósica que pode estar fortemente ligada a estrutura da celulose, uma vez que esse componente se apresenta sobreposto a decomposição da celulose.

Os valores de  $E_{aM}$  obtidos para CM e CA indicam que a condição de temperatura moderada de torrefação (219,94-234 °C para CM e 246,31-266,31 °C para CA) fornece energia suficiente para quebrar as ligações químicas da hemicelulose para produzir um sólido com características energéticas melhoradas (DA SILVA *et al.*, 2021).

A decomposição de pCL inicia com um valor de  $E_a$  aproximadamente igual ao valor final de  $E_a$  para pH2 e que foi aproximadamente constante para todo o intervalo de conversão, similar ao obtido para pCH1. Esse comportamento pode estar associado à curta faixa de temperatura frequentemente observada para a decomposição completa da celulose, que são responsáveis por 80% dos voláteis nesta faixa de temperatura de conversão (YANG *et al.*, 2007). Desse modo, as reações de decomposição da estrutura da celulose se iniciam ao atingir a temperatura mínima exigida, que resulta em diversas reações de fragmentação e a elevada liberação de CO e CO<sub>2</sub>, conforme observado na Figura 8, onde essas reações apresentam valor de  $E_{aM}$  entre 145,59-205,62 kJ mol<sup>-1</sup>. O desvio médio entre os valores de  $E_a$  de pCL foi da faixa de 4,95-5,69 kJ mol<sup>-1</sup>. Os valores de  $E_a$  obtidos para as biomassas indicaram que o mecanismo de reação para pCL pode ser descrito por apenas um modelo de reação. O valor  $E_{aM}$  para pCL dos resíduos agroindustriais foi similar ao observado na decomposição térmica do pó de celulose (157,2–175,6 kJ mol<sup>-1</sup>) (WANG *et al.*, 2017), enquanto o para PN foi similar ao obtido para celulose microcristalina (279 kJ mol<sup>-1</sup>) (ZHOU *et al.*, 2015).

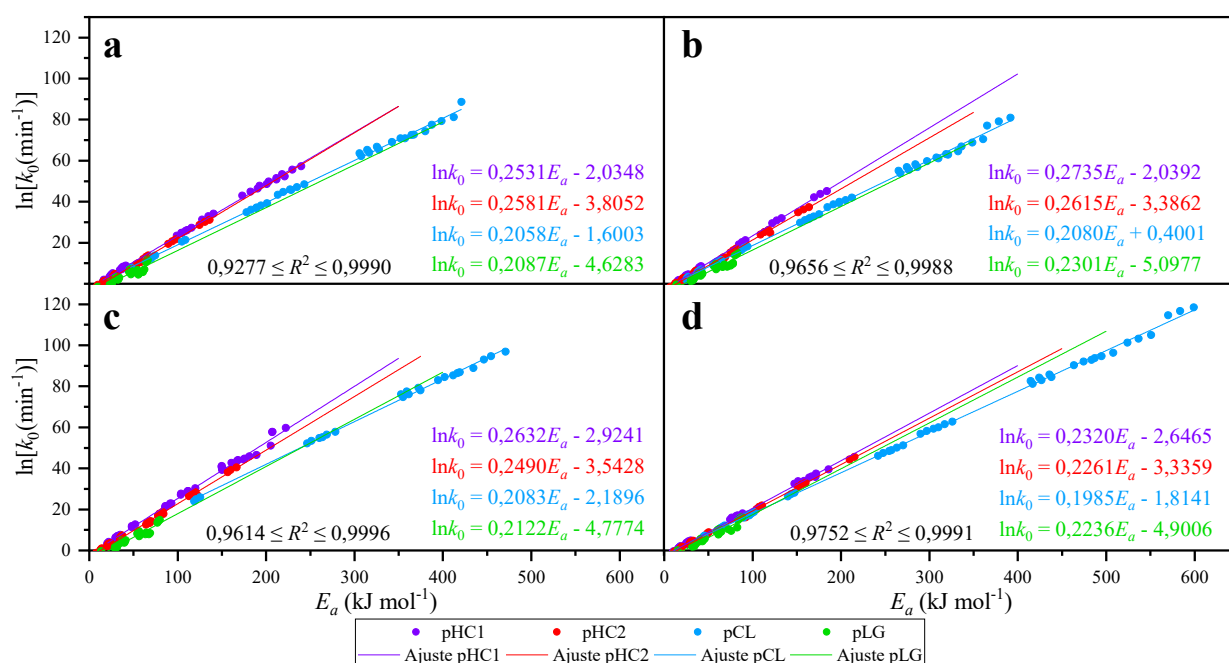
Para o pLG, observa-se uma grande alteração nos valores de  $E_a$  quando comparados aos demais pseudo-componentes em todas as biomassas. Esses valores começam entre 143,81-231,20 kJ mol<sup>-1</sup> e estendem-se a valores superiores a 300 kJ mol<sup>-1</sup>. O valor de  $E_{aM}$  apresentou um desvio médio entre 36,74-76,41 kJ mol<sup>-1</sup>, sendo esse valor superior aos observados para os demais pseudo-componentes. Essa mudança nos valores de  $E_a$  se deve à elevada estabilidade térmica encontrada na estrutura molecular da lignina e do biocarvão produzido. Essa estabilidade térmica intensifica com o aumento da conversão devido à remoção de grupos funcionais de menor estabilidade térmica e aumento das ligações C-C estáveis (COLLARD & BLIN, 2014). Assim, os grupos oxigenados são inicialmente liberados na forma de CO e CO<sub>2</sub> em conversões inferiores a 0,5, enquanto para conversões superiores a 0,5 ocorre a liberação de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> pelo mecanismo de desmetilação e rearranjo do anel aromático. A liberação dos grupos oxigenados ocorre em uma ampla faixa de

conversão, pois requer menos energia que mecanismo de desmetilação, e tem menor estabilidade térmica que as ligações C-C remanescentes da estrutura sólida. Por outro lado, com o decorrer da conversão, a estabilidade térmica total da fração sólida aumenta, sendo observado elevados valores de  $E_a$  para conversões superiores a 0,8, e que aumenta rapidamente com a conversão. A ordem dos valores de  $E_{aM}$  para pLG em cada biomassa foi: BL>CM>CA>PN.

### 5.3.2.3 Determinação do fator pré-exponencial

O ajuste linear obtido a partir do método de efeito de compensação para a pirólise dos pseudo-componentes presentes nas biomassas são mostrados na Figura 26.

Figura 26 - (símbolo) Valores de  $\ln(k_0)$  versus  $E_a$  e (linha) seus respectivos ajustes obtidos por meio do efeito de compensação para as pirólises dos pseudo-componentes em (a) BL<sup>a</sup>, (b) CA<sup>b</sup>, (c) CM<sup>b</sup> e (d) PN



a: da Silva *et al.* (2019b); b: da Silva *et al.* (2021)

O ajuste linear obtido por  $\ln k_0$  versus  $E_a$  para cada pseudo-componente apresentou um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior a 0,9277. Esse elevado valor de  $R^2$  obtido pelo efeito de compensação indica que o fator pré-exponencial pode ser estimado a partir do uso dos parâmetros de compensação (a e b) apresentados na Figura 26. Deste modo, aplicando os

valores de  $E_a$  estimados pelo método de Vyazovkin e os parâmetros de compensação são obtidos os respectivos valores de  $\ln k_0$  e  $k_0$  na Tabela 28.

Tabela 28 – Valores de  $\ln k_0$  e  $k_0$  obtidos utilizando os parâmetros de compensação

Biomassa	pHC1		pHC2		pCL		pLG	
	$\ln k_0$	$k_0(\text{min}^{-1})$	$\ln k_0$	$k_0(\text{min}^{-1})$	$\ln k_0$	$k_0(\text{min}^{-1})$	$\ln k_0$	$k_0(\text{min}^{-1})$
BL <sup>a</sup>	19,34	$2,51 \times 10^8$	23,78	$2,12 \times 10^{10}$	31,53	$4,93 \times 10^{13}$	77,04	$2,86 \times 10^{33}$
CA <sup>b</sup>	24,19	$3,20 \times 10^{10}$	26,21	$2,40 \times 10^{11}$	28,14	$1,67 \times 10^{12}$	58,94	$3,97 \times 10^{25}$
CM <sup>b</sup>	13,00	$4,41 \times 10^5$	31,92	$7,32 \times 10^{13}$	36,23	$5,43 \times 10^{15}$	77,27	$3,61 \times 10^{33}$
PN	12,97	$4,30 \times 10^5$	37,93	$2,98 \times 10^{16}$	39,00	$8,66 \times 10^{16}$	45,92	$8,75 \times 10^{19}$

a: da Silva *et al.* (2019b); b: da Silva *et al.* (2021)

O fator pré-exponencial é representado pelas colisões efetivas por unidade de tempo para a geração de produto. Na pirólise, valores com ordem menor que  $10^9$  estão associados à geração do complexo ativado e baixa geração de produto, enquanto valores com ordem maior que  $10^9$  estão associados à rápida formação de produtos pelo complexo ativado (AHMAD *et al.*, 2017; CHONG *et al.*, 2019). Com base nessa informação, nota-se que apenas os valores de  $k_0$  de pHC1 para BL, CM e PN foram inferiores a  $10^9$ , portanto, indicando uma baixa geração de produtos pelo complexo ativado devido ao baixo quantidade de energia fornecida para colisões efetivas em temperaturas abaixo de 250 °C. Para os demais pseudo-componentes, foram obtidos valores de  $A$  maiores que  $10^9$  (faixa de  $10^{10}$ - $10^{33}$ ) indicando que a temperatura de decomposição em cada pseudo-componente é suficiente para uma colisão efetiva e com energia necessária para a geração do produto.

#### 5.3.2.4 Determinação do modelo de reação

Os modelos de reação para pirólise dos pseudo-componentes foram estimados pelo erro relativo entre os dados teóricos e calculados como mostra a Tabela 29, onde os modelos de reação usados para o cálculo compreendem no modelo de nucleação, de difusão, de contração geométrica, e de modelos de ordem de reação.

Tabela 29 - Erros relativos entre os dados de *master plot* calculados ( $p(\varphi)/p(\varphi_0, s)$ ) e teóricos ( $g(x)/g(0,5)$ ) para a pirólise dos pseudo-componentes

Modelo	BL <sup>b</sup>			CA <sup>c</sup>			CM <sup>c</sup>			PN						
	pHC1	pHC2	pCL	pLG	pHC1	pHC	pCL	pLG	pHC1	pHC2	pCL	pLG	pHC	pHC	pCL	pLG
P2	0,29	1,36	0,35	52136,41	0,77	1,21	0,37	521,44	0,16	1,49	0,30	3934,00	0,32	1,57	0,32	51,90
P3	0,39	1,50	0,45	57818,83	0,88	1,34	0,47	576,76	0,25	1,64	0,40	4358,19	0,41	1,73	0,41	57,21
P4	0,43	1,58	0,49	60888,66	0,93	1,41	0,52	606,60	0,30	1,73	0,45	4587,20	0,46	1,82	0,46	60,07
P2/3	0,58	0,59	0,53	28038,14	0,35	0,49	0,50	285,12	0,80	0,67	0,59	2129,71	0,54	0,72	0,57	29,00
A2	0,23	1,03	0,20	36122,78	0,56	0,91	0,22	369,91	0,06	1,13	0,15	2753,21	0,21	1,19	0,22	37,78
A3	0,28	1,26	0,34	45257,50	0,72	1,12	0,36	458,43	0,16	1,38	0,29	3433,75	0,31	1,45	0,30	46,24
A4	0,35	1,38	0,41	50664,21	0,81	1,24	0,43	510,50	0,23	1,51	0,36	3835,46	0,38	1,59	0,38	51,18
D1	1,53	0,48	1,39	20567,08	0,66	0,50	1,32	211,03	1,98	0,52	1,53	1567,77	1,42	0,55	1,50	21,72
D2	1,89	0,41	1,73	14665,12	0,78	0,47	1,65	153,47	2,40	0,44	1,89	1126,96	1,76	0,45	1,86	16,16
D3	2,35	0,39	2,16	8739,96	1,03	0,50	2,06	95,39	2,95	0,39	2,35	683,51	2,20	0,39	2,31	10,53
D4	2,04	0,39	1,87	12408,57	0,84	0,46	1,78	131,50	2,58	0,41	2,04	958,55	1,90	0,42	2,00	14,05
R2	0,22	0,73	0,20	28251,17	0,28	0,62	0,20	289,99	0,34	0,81	0,22	2154,74	0,19	0,86	0,16	29,77
R3	0,15	0,65	0,20	24860,03	0,23	0,55	0,19	257,51	0,38	0,73	0,23	1903,38	0,17	0,77	0,23	26,70
F1	0,33	0,50	0,27	18407,70	0,13	0,40	0,24	195,37	0,49	0,56	0,32	1424,00	0,29	0,60	0,31	20,79
F2	0,65	0,11	0,59	5347,22	0,22	0,06	0,57	65,17	0,83	0,13	0,65	438,88	0,61	0,15	0,64	7,99
F3	1,03	0,20	0,96	1148,96	0,51	0,27	0,92	18,13	1,26	0,18	1,03	105,53	0,98	0,17	1,01	2,81
Fn <sup>a</sup>	7,96	2,46	7,43	2,48	6,68	4,37	11,31	0,59	40,97	8,98	33,35	0,63	7,52	2,35	7,86	0,56

a:  $n = 8$  para BL e PN;  $n = 9$  para CA;  $n = 12$  para CM; b: da Silva *et al.* (2019b); c: da Silva *et al.* (2021)



Os dados da Tabela 29 mostram que o modelo de reação pode ser diferente de acordo com o perfil de decomposição da biomassa. Para pHC1, pode ser observado que o modelo de reação foi caracterizado por contração geométrica, nucleação e ordem de reação nas biomassas. O pHC1 em BL e PN foram caracterizados por um modelo de contração geométrica (R3), sendo este associado a decomposição da amostra com alteração de volume de forma controlada. A fração de massa liberada para BL foi o maior em comparação as demais biomassas, onde alta taxa de perda de massa provoca a rápida redução na massa da amostra e, conseqüentemente, uma redução rápida no tamanho da amostra (DA SILVA *et al.*, 2019b). O processo de pirólise de pHC1 em CM sofre uma baixa taxa de decomposição seguindo um modelo nucleação de Avrami-Erofeyev (A2), que provoca a aglomeração das estruturas lignocelulósicas (DA SILVA *et al.*, 2021). A pirólise do CA é inicialmente descrita como um modelo de primeira ordem (F1), com baixa liberação de voláteis (DA SILVA *et al.*, 2021).

A decomposição do pHC2 para todas as biomassas foi mais bem descrita como um modelo de ordem de reação, o qual seguiu a segunda ordem (F2). Nessa etapa, a taxa de reação é proporcional à concentração do reagente remanescente, reduzindo a massa proporcionalmente.

A decomposição da celulose (pCL) na estrutura lignocelulósica das biomassas estudadas ocorreu por meio dos modelos de nucleação e contração geométrica. De acordo com os dados da Tabela 29, os modelos de contração geométrica melhor descrevem a decomposição de pCL em BL (R3) (DA SILVA *et al.*, 2019b), CA (R3) (DA SILVA *et al.*, 2021), e PN (R2). Contrações volumétricas são observadas para BL e CA, enquanto o PN é descrito como contração de área. Estes diferentes modelos são associados a forma das partículas, onde a contração de área é correspondente a contração de uma partícula de formato cilíndrico, enquanto a contração volumétrica é correspondente ao formato de uma partícula esférica (KHAWAM & FLANAGAN, 2006). Porém, ambas os modelos descrevem um processo de rápida redução do tamanho e formato da estrutura sólida. Para CM, um modelo de nucleação Avrami-Erofeyev (A2) é observado para o pCL, que altera o tamanho da amostra. Nesse modelo, os núcleos das partículas começam a interagir e se fundir para formar estruturas maiores, o que resulta na alteração do tamanho da amostra sólida.

Finalmente, o pLG foi mais bem descrita pela ordem de reação em todas as biomassas. Por outro lado, as ordens de reação para a pLG foram entre 8-11, assim, indicando um complexo processo de decomposição. Esse alto valor do modelo de ordem n foi observado por Wang *et al.* (2016c), onde o modelo de reação para a lignina foi da ordem n=12 devido à complexa decomposição dessa estrutura polimérica que ocorre nas reações de quebra e ligação entre os anéis aromáticos. Esse modelo resulta na decomposição proporcional dos reagentes ao longo da faixa de temperatura experimental, bem como na redução do tamanho da amostra.

### 5.3.2.5 Reconstrução das curvas usando os parâmetros cinéticos

Os parâmetros de  $E_a$ ,  $k_0$  e  $f(x)$  da pirólise descrevem matematicamente o perfil térmico das biomassas, portanto, esses parâmetros podem ser usados para a reconstrução das curvas termogravimétricas das biomassas. Nesse contexto, os parâmetros cinéticos, estimados a partir do método de Vyazovkin, efeito de compensação e *master plot*, foram associados à Equação ( 5 ) para descrever uma equação que represente o comportamento térmico de BL (Equação ( 38 )) (DA SILVA *et al.*, 2019b), CA (Equação ( 39 )) (DA SILVA *et al.*, 2021), CM (Equação ( 40 )) (DA SILVA *et al.*, 2021) e PN (Equação ( 41 )).

$$\begin{aligned} \left( \frac{dX}{dt} \right)_{BL} = & \kappa_{pCH1} 2,51 \times 10^8 e^{-84470/RT} \left[ 3(1-X)^{2/3} \right] \\ & + \kappa_{pCH2} 2,12 \times 10^{10} e^{-106880/RT} (1-X)^2 \\ & + \kappa_{pCL} 4,93 \times 10^{13} e^{-161010/RT} \left[ 3(1-X)^{2/3} \right] \\ & + \kappa_{pLG} 2,86 \times 10^{33} e^{-391290/RT} (1-X)^8 \end{aligned} \quad (38)$$

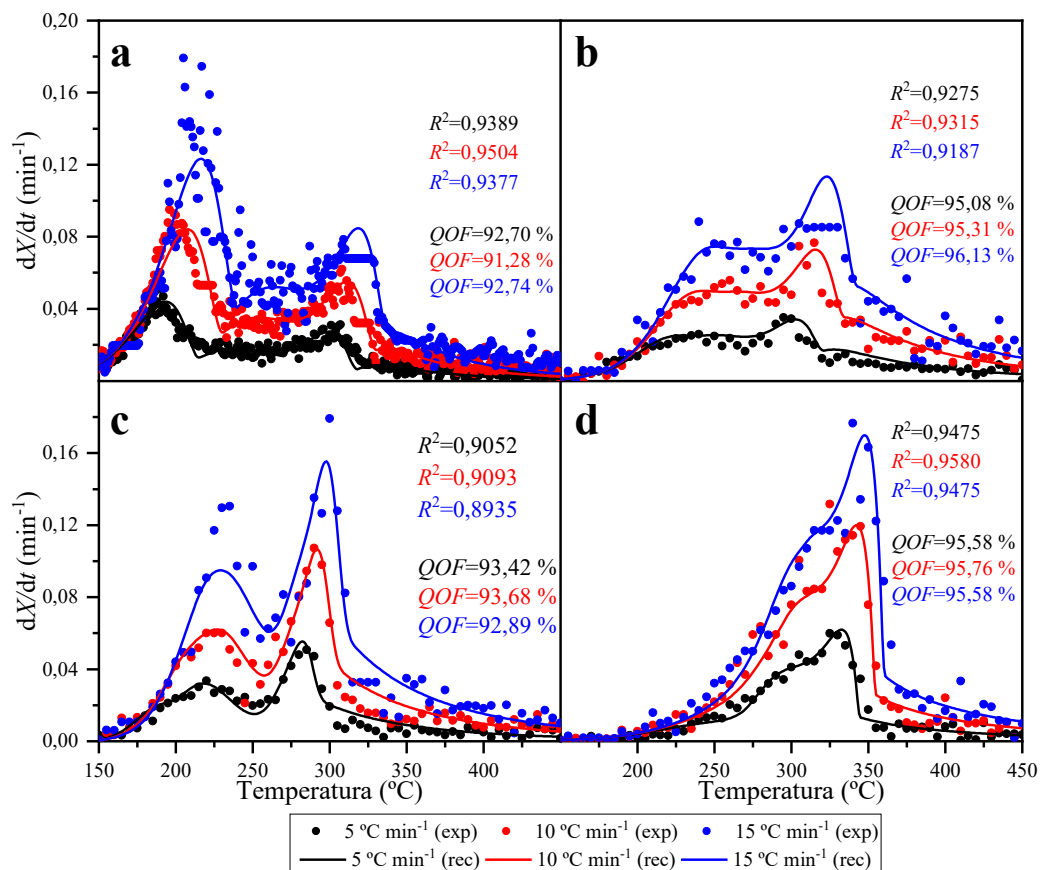
$$\begin{aligned} \left( \frac{dX}{dt} \right)_{CA} = & \kappa_{pCH1} 3,20 \times 10^{10} e^{-103029/RT} (1-X) \\ & + \kappa_{pCH2} 2,40 \times 10^{11} e^{-119480/RT} (1-X)^2 \\ & + \kappa_{pCL} 1,67 \times 10^{12} e^{-145591/RT} \left[ 3(1-X)^{2/3} \right] \\ & + \kappa_{pLG} 3,97 \times 10^{25} e^{-300318/RT} (1-X)^9 \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dX}{dt}\right)_{CM} = & \kappa_{pCH1} 4,41 \times 10^5 e^{-54972/RT} \left\{ 2(1-X) [-\ln(1-X)]^{1/2} \right\} \\
& + \kappa_{pCH2} 7,32 \times 10^{13} e^{-135031/RT} (1-X)^2 \\
& + \kappa_{pCL} 5,43 \times 10^{15} e^{-172287/RT} \left\{ 2(1-X) [-\ln(1-X)]^{1/2} \right\} \\
& + \kappa_{pLG} 3,61 \times 10^{33} e^{-357975/RT} (1-X)^{11}
\end{aligned} \tag{40}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{dX}{dt}\right)_{PN} = & \kappa_{pCH1} 4,30 \times 10^5 e^{-67310/RT} \left[ 3(1-X)^{2/3} \right] \\
& + \kappa_{pCH2} 2,98 \times 10^{16} e^{-182522/RT} (1-X)^2 \\
& + \kappa_{pCL} 8,66 \times 10^{16} e^{-205619/RT} \left[ 2(1-X)^{1/2} \right] \\
& + \kappa_{pLG} 8,75 \times 10^{19} e^{-227299/RT} (1-X)^8
\end{aligned} \tag{41}$$

O termo  $\kappa$  representa a contribuição de cada pseudo-componente (hemiceluloses, celulose e lignina) na conversão global. Os valores de cHC1, cHC2, cCL e cLG foram de 0,34, 0,26, 0,17 e 0,13 para BL, 0,12, 0,32, 0,19 e 0,37 para CA, 0,05, 0,36, 0,11 e 0,47 para CM e 0,10, 0,22, 0,26 e 0,42 para PN. As curvas  $X$  versus  $T$  e  $dX/dt$  versus  $T$  comparando os dados experimentais e calculados foram plotadas, onde a resolução das equações foi realizada utilizando o método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem. Assim, a sobreposição dos comportamentos térmicos experimentais e reconstruídos são mostrados na Figura 27 e Figura 28.

Figura 27 - Comparação das curvas experimentais (símbolo) e calculadas (linha) de  $dX/dt$  vs  $T$  para pirólise de (a) BL<sup>a</sup>, (b) CA<sup>b</sup>, (c) CM<sup>b</sup> e (d) PN para as taxas de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, 10 °C min<sup>-1</sup> e 15 °C min<sup>-1</sup>.

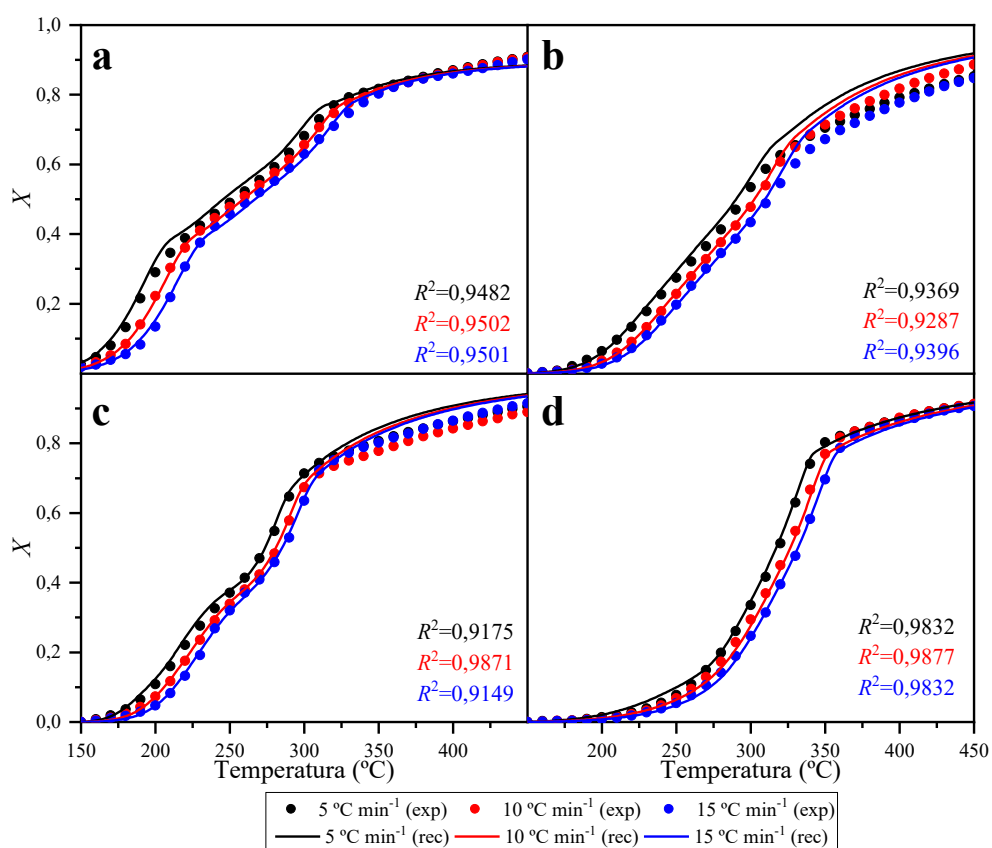


a: da Silva *et al.* (2019b); b: da Silva *et al.* (2021)

As Figura 27 (a-d) mostram que as curvas reconstruídas (plotadas usando os parâmetros cinéticos estimados) de  $dX/dt$  versus  $T$  apresentam um bom ajuste com os dados experimentais. Esse ajuste pode ser visto no coeficiente de determinação que foi superior a 0,9 para a maioria das curvas reconstruídas na pirólise das biomassas lignocelulósicas. O valor abaixo de 0,9 observado para o CM na taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup> foi provocado por erro experimental inerente ao equipamento utilizado, uma vez que o reator realiza periodicamente um processo de tara (cada 10 min de coleta de dados de massa) a fim de corrigir o arrasto do gás na amostra e cadinho. Durante a tara, um intervalo de 30 s é usado para a correção do arrasto, e nesse curto intervalo de tempo nenhum dado é armazenado. Desse modo, a região de máxima taxa de perda de massa a uma taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup> coincide com o processo de tara, consequentemente, o pico não é observado e reduz o coeficiente de determinação. O valor de  $QOF$  para a pirólise das biomassas

lignocelulósicas foram superiores a 90%, o qual indicando um bom ajuste dos dados experimentais e um baixo desvio entre os valores experimentais. Semelhante aos valores de  $R^2$ , o menor valor de  $QOF$  foi obtido para a taxa de aquecimento de  $15\text{ °C min}^{-1}$  para pirólise de PF.

Figura 28 - Comparação das curvas experimentais (símbolo) e calculadas (linha) de  $X$  vs  $T$  para pirólise de (a) BL, (b) CA, (c) CM e (d) PN para as taxas de aquecimento de 5, 10 e  $15\text{ °C min}^{-1}$



a: da Silva *et al.* (2019b); b: da Silva *et al.* (2021)

Os parâmetros cinéticos estimados resultaram em um valor de coeficiente de determinação superior a 0,9 para as pirólises de biomassa lignocelulósica. O melhor ajuste entre os dados experimentais e reconstruídos foi obtido na faixa de temperatura em que ocorreu a pirólise ativa. Nessa região, os modelos de reação descreveram a decomposição da hemicelulose e da celulose de forma satisfatória. Por outro lado, nota-se que os modelos de

reação para a pirólise da lignina na região de pirólise passiva (temperaturas superiores 350 °C) apresentaram um desvio dos dados, isso se deve aos complexos processos de decomposição da lignina. Nos dados cinéticos de decomposição de lignina foi observada uma elevada variação da energia de ativação, o que pode ter provocado o desvio dos dados em temperaturas na região de pirólise passiva, o que sugere uma possível utilização de uma função que descreva a variação dos parâmetros cinéticos em função da conversão em vez de se utilizar o seu valor meio. Por outro lado, as equações utilizando os valores médios de  $E_a$  e  $k_0$ , bem como a separação dos pseudo-componentes, podem descrever satisfatoriamente as regiões de maior taxa de perda de massa, o que torna essas equações úteis em futuras aplicações de simulação e desenvolvimento de reatores pirolíticos.

### 5.3.3 Cinética de gaseificação com vapor de água

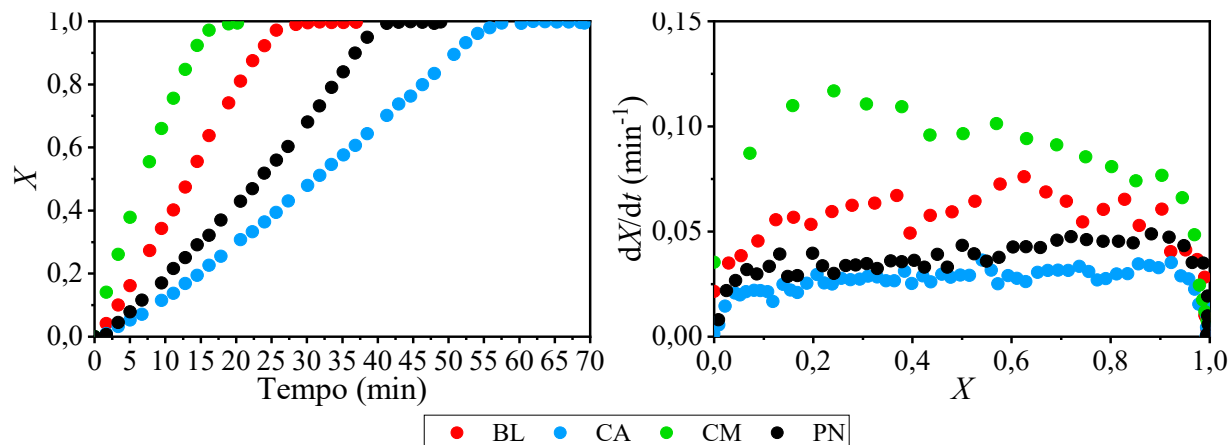
A gaseificação com vapor de água das biomassas lignocelulósicas foi realizada a partir do sólido carbonoso formado da pirólise na termobalança, *i.e.*, a massa residual de sólido carbonoso que é formado durante a reação de pirólise no reator em uma atmosfera inerte de argônio foi gaseificado a temperatura constante com composição da atmosfera na razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$ . A primeira etapa do estudo de gaseificação foi avaliar os perfis de reatividade e produção de gás sob três diferentes isotermas, bem como a determinação dos parâmetros cinéticos da gaseificação de biomassas que passaram pelo processo de pirólise sem nenhum tratamento térmico (torrefação). Após isto, foi realizado a gaseificação das biomassas torrefadas em uma isoterma de temperatura de gaseificação, onde a reatividade e produção de gás foram comparados.

A seguir serão mostrados os resultados obtidos, assim como uma discussão baseada nos dados experimentais e da literatura.

#### 5.3.3.1 Comparação entre perfis de conversão e $dX/dt$ dos biocarvões durante a gaseificação a 850 °C e razão $H_2O/Ar = 0,1/0,9$

A Figura 29 apresenta a sobreposição dos perfis de conversão e  $dX/dt$  para a gaseificação com vapor de água na isoterma de 850 °C, a fim de se comparar o desempenho de decomposição e  $dX/dt$  dos biocarvões residuais da pirólise das biomassas lignocelulósicas utilizadas no atual estudo.

Figura 29 – Sobreposição dos perfis de (a)  $X$  e (b)  $dX/dt$  para gaseificação com vapor de água a  $T=850\text{ °C}$  e razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}=0,1/0,9$  dos diferentes biocarvões produzidos a partir da pirólise das biomassas lignocelulósicas ● BL, ● CA, ● CM e ● PN



Para a isoterma de temperatura selecionada para comparação dos perfis de  $dX/dt$  (Equação ( 22 )) e conversão ( $T=850\text{ °C}$ ), nota-se que cada biocarvão tem distinto comportamento de  $dX/dt$  com a atmosfera de  $\text{H}_2\text{O}$ . CM apresentou elevado  $dX/dt$  se comparada às demais biomassas na temperatura de gaseificação de  $850\text{ °C}$  (máximo de  $0,117\text{ min}^{-1}$  quando  $x=0,23$ ), e atingido a completa conversão de carbono em 17,1 min, sendo ela a completa decomposição. Vários fatores podem ter influenciado ao alto  $dX/dt$  para a gaseificação do CM, o qual envolvem o baixo rendimento de biocarvão e o baixo conteúdo de carbono disponível para gaseificação, como discutido no tópico 5.2.1.2, além da qualificação pela razão  $\text{K}/(\text{Si}+\text{P})$  indicar o favorecimento de reações catalíticas, como discutido no tópico 5.1. O segundo maior perfil de  $dX/dt$  foi observada para o BL, que apresentou maior taxa de conversão de  $0,078\text{ min}^{-1}$  quando a conversão de carbono atingiu 62%. O rendimento de biocarvão para BL foi comparável à de CM, porém, a razão  $\text{K}/(\text{Si}+\text{P})$  foi inferior em aproximadamente 2,3 vezes. (22,87 para CM e 9,97 para BL). O resultado obtido para PN pode reforçar a afirmação anteriormente destacada, uma vez que a disponibilidade de carbono presente do biocarvão de PN foi similar aos das demais biomassas. A razão  $\text{K}/(\text{Si}+\text{P})$  para PN foi a inferior entre todas as biomassas desse estudo, que como consequência levaria a um baixo  $dX/dt$ . Para PN, a completa conversão de carbono foi atingida em 39,5 min com máxima  $dX/dt$  de  $0,052\text{ min}^{-1}$  na conversão de 0,88. A conversão de CA apresentou distinto

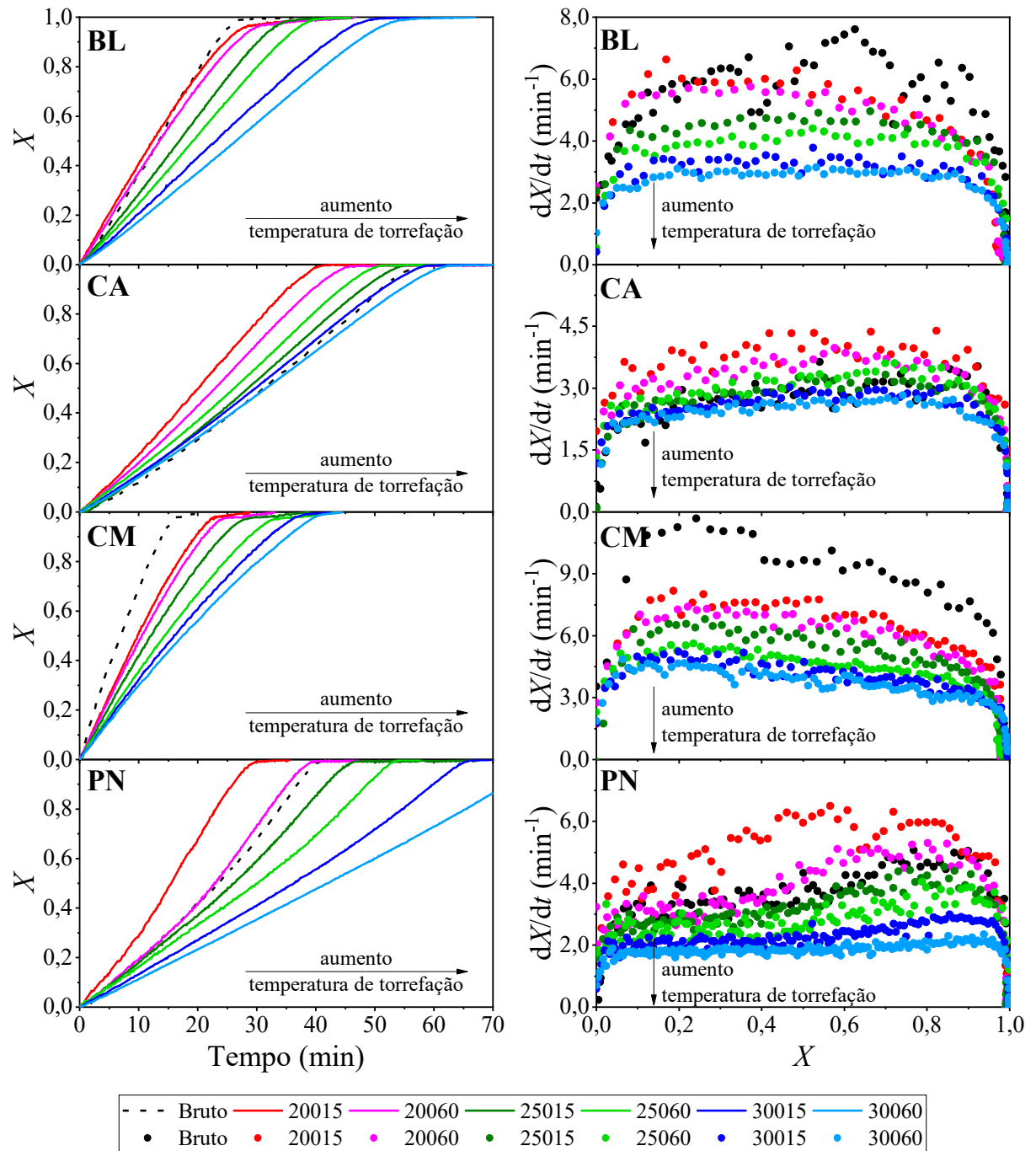
comportamento em relação às demais biomassas com o maior tempo para conversão completa do carbono na temperatura de 850 °C e mínimo  $dX/dt$ . Embora o valor da razão  $K/(Si+P)$  tenha sido superior que para PN, CA apresentou tempo de conversão de 56,8 min e máximo  $dX/dt$  de  $0,036 \text{ min}^{-1}$  quando  $x=0,85$ . Esse perfil distinto pode estar associado com a maior disponibilidade de carbono para as reações de gaseificação quando comparado com os biocarvões das demais biomassas, e com o valor de  $K/(Si+P)$  entre os encontrados para BL e PN. Tais fatores podem ter levado ao maior tempo de conversão em relação ao PN para a temperatura de gaseificação de 850 °C, uma vez que estas duas biomassas apresentaram perfis de  $dX/dt$  ligeiramente similares.

A Figura 30 mostra os perfis de conversão em função do tempo e  $dX/dt$  em função da conversão para a gaseificação dos sólidos torrados em diferentes condições de temperatura e tempo de residência, a fim de se comparar o desempenho de decomposição e  $dX/dt$  dos biocarvões residuais da pirólise.

Para a isoterma de temperatura selecionada para comparação dos perfis de  $dX/dt$  e conversão ( $T=850 \text{ °C}$ ) foi possível notar que a condição de torrefação afeta diretamente no tempo de conversão de carbono e  $dX/dt$ . Nota-se que o aumento da condição de torrefação leva a um aumento do tempo de conversão de carbono aproximadamente linear na condição de gaseificação utilizada neste estudo. Esse aumento no tempo de conversão de carbono resultou em uma redução do perfil de  $dX/dt$  de maneira gradual, como observado nos perfis de  $dX/dt$  versus  $X$  da Figura 30. A alteração do perfil de conversão de carbono e  $dX/dt$  variou de acordo com a biomassa e condição de torrefação. O  $dX/dt$  para os biocarvões produzidos após a pirólise do CM e BL torrados apresentou valores inferiores aos daqueles observados para quando usado a biomassa bruta (Figura 29) em todas as condições de torrefação, enquanto o  $dX/dt$  foi superior para CA e PN e reduziu gradualmente até atingir um valor menor que para a biomassa bruta (Figura 29).



Figura 30 - Perfis de (a)  $X$  versus  $t$  e (b)  $dX/dt$  versus  $X$  para gaseificação com vapor de água a  $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$  e razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}=0,1/0,9$  dos diferentes biocarvões produzidos na pirólise das biomassas torrefadas nas condições ● 20015, ● 20060, ● 25015, ● 25060, ● 30015 e ● 30060



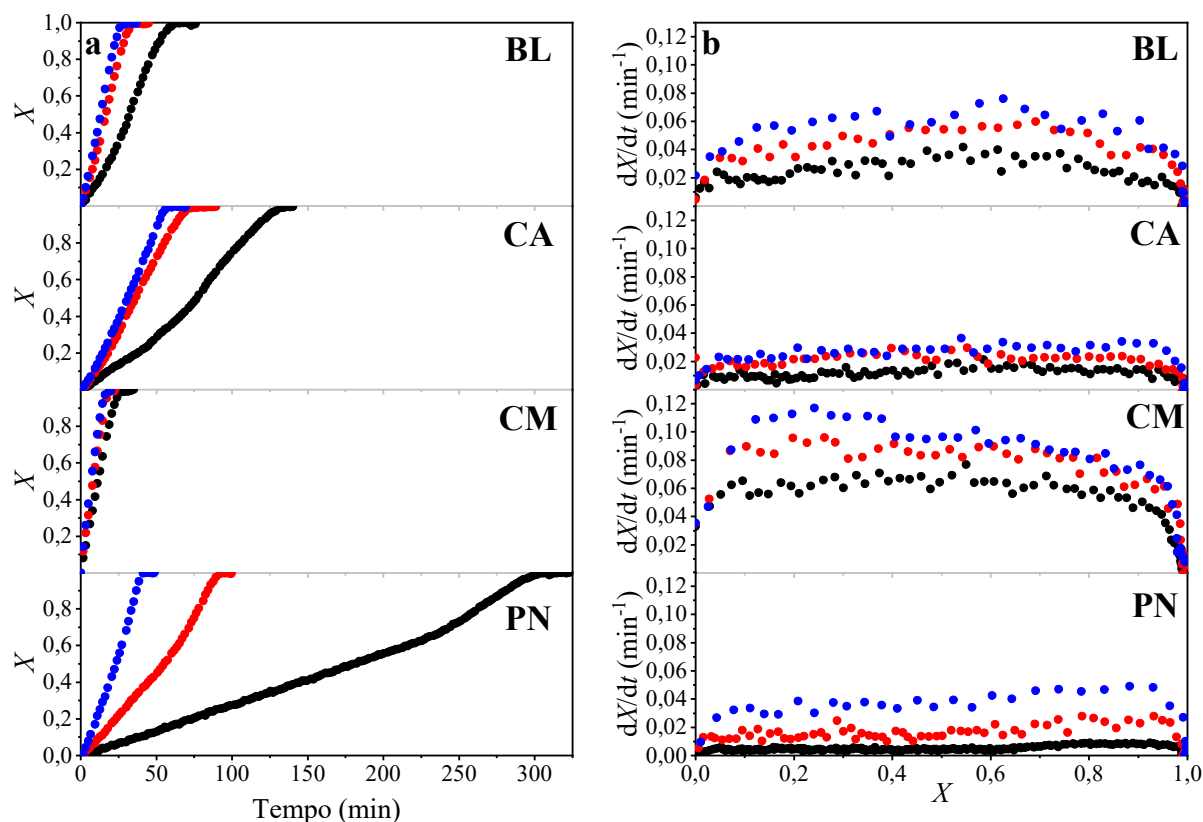
Observando a Figura 30, notou-se que a diferença entre os tempos para completa conversão de carbono foi superior para o PN quando comparado com os resíduos agroindustriais. Esse perfil indica uma maior resistência à gaseificação quando o PN sofre processo de torrefação. Por outro lado, maiores  $dX/dt$  foram obtidas quando PN foi torrado em condições amenas. Esse resultado é interessante, pois as características físico-químicas do PN torrado em condições amenas sofreram pouca alteração, como observado pelos baixos valores de descarbonização (Figura 17), rendimento de biocarvão (Figura 20), fato de melhoramento (Tabela 23) e enriquecimento de carbono (Figura 15), e resultam em um aumento do  $dX/dt$ . Para CA, nota-se que o perfil  $dX/dt$  da gaseificação com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$  foi maior para os sólidos torrados em todas as condições de torrefação, com exceção da condição severa em elevados tempos de torrefação. Embora os perfis de BL e CM tenham apresentado uma redução do  $dX/dt$  quando comparado com as gaseificações das biomassas brutas, pode-se notar que os valores de  $dX/dt$  foram superiores ao obtidas para CA e PN torrado.

### 5.3.3.2 Efeito da temperatura de gaseificação com razão $H_2O/Ar = 0,1/0,9$ para as biomassa brutas

A Figura 29 apresentava apenas a sobreposição entre os valores de  $X$  e  $dX/dt$  para uma temperatura de gaseificação. Para o estudo cinético da gaseificação, foi necessário obter perfis em diferentes condições de gasificação. Desse modo, os efeitos da temperatura com o perfil de  $dX/dt$  dos biocarvões das biomassas BL, CA, CM e PN são apresentados na Figura 31, por meio da relação entre conversão versus tempo e  $dX/dt$  versus conversão.

Na Figura 31 é possível notar diferentes perfis de conversão de carbono e  $dX/dt$  quando uma alteração na isoterma foi utilizada para gaseificação com vapor de água. Inicialmente, pode ser observado que a temperatura influencia diretamente no tempo de conversão, o que é esperado devido a cinética da reação seguir um perfil exponencial com o aumento da temperatura.

Figura 31 – (a)  $X$  versus  $t$  e (b)  $dX/dt$  versus  $X$  para a conversão de carbono nas temperaturas de ● 750 °C, ● 800 °C e ● 850 °C com razão  $H_2O/Ar=0,1/0,9$  para as os biocarvões das biomassas BL, CA, CM e PN



O CM apresentou baixos tempos para a completa conversão do carbono, com tempo mais longo de 32 min para a menor temperatura de gaseificação (750 °C). Para os demais, a variação da temperatura afeta drasticamente no perfil de  $X$  e  $dX/dt$ , principalmente quando se observa os resultados obtidos para as temperaturas de 800 °C e 750 °C. Para BL, o perfil de conversão de carbono foi intermediário se comparada todas as biomassas, o qual necessitou de 60 min para a completa conversão nas menores temperaturas utilizadas nesse estudo. Os maiores valores de  $dX/dt$  foram obtidos para os biocarvões dessas duas biomassas, CM e BL, o qual ficaram respectivamente entre 0,117  $\text{min}^{-1}$  e 0,570  $\text{min}^{-1}$ . O maior valor de  $dX/dt$  obtido para essas biomassas pode estar associada a composição (razão  $K/(P+Si)$  discutida no tópico 5.1), onde um elevado  $dX/dt$  foi obtido mesmo com a redução da temperatura de gaseificação. Seguindo esse contexto, a elevada redução do  $dX/dt$  do PN em comparação ao CA é um ponto

interessante a destacar comparando a Figura 29 e a Figura 31. Na Figura 29 foi observado que o CA apresentava o menor  $dX/dt$  entre todas os biocarvões das biomassas estudadas quando utilizada a temperatura 850 °C, entretanto, a redução da temperatura de gaseificação resultou em um maior impacto no PN que no CA. Esse fator, pode ser correlacionado com a razão  $K/(P+Si)$ , onde os resultados dessa razão para PN indicavam uma maior probabilidade de desativação de composto que catalisam a reação.

### 5.3.3.3 Estudo cinético da gaseificação

Em uma primeira etapa, o estudo cinético foi realizado para a gaseificação das biomassas brutas nas temperaturas de 750 °C, 800 °C e 850 °C e com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$ , usando os modelos cinéticos apresentados na Tabela 6. Essa primeira etapa foi necessária para a avaliação do melhor modelo que descreva o perfil de gaseificação para o uso das biomassas brutas. Posteriormente, o estudo cinético das biomassas torradas foi realizado e comparadas com aquelas da biomassa bruta em mesmas condições de gaseificação e modelo de reação.

Para a gaseificação das biomassa brutas foram utilizados o modelo homogêneo (MH), modelo do núcleo não-reagido (MNR) e modelo de poros randômicos (MPR), e modelo de poros randômicos modificado (MPRM), assim como realizado em pesquisas anteriores de modo a obter uma melhor descrição do comportamento da gaseificação, bem como dos parâmetros cinéticos (PACIONI, 2017; COSTA, 2019). Além desses modelos, também foram utilizados modelos teóricos para as reações heterogêneas de Avrami-Erofeyev (A) que considera as reações de nucleação e contração geométrica (R) que considera a controlada degradação controlada pelo progresso da interface de reação em direção ao centro do sólido (KHAWAM & FLANAGAN, 2006). Todos os modelos, como exceção do MPRM, são solucionados diretamente por meio da linearização da equação, como apresentado na Tabela 6. A Tabela 30 apresenta as constantes de velocidade e seus respectivos coeficientes de determinação para cada modelo.

Tabela 30 - Constantes de velocidade ( $k(T)$ ) e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos pelo uso dos modelos de MH, MNR, MPR, A2, A3, A4, R2 e R3 para os dados de geseificação com razão  $H_2O/Ar=0,1/0,9$  para BL, CA, CM e PN

Modelo	750 °C			800 °C			850 °C		
	$k(T)^a$	RMSE <sup>b</sup>	$R^2$	$k(T)^a$	RMSE <sup>b</sup>	$R^2$	$k(T)^a$	RMSE <sup>b</sup>	$R^2$
BL ( $\psi=14,88$ )									
MH	11,03	9,75	0,9159	13,02	4,63	0,9459	16,20	4,63	0,9459
MNR	5,14	2,88	0,9646	7,64	1,80	0,9757	9,50	1,78	0,9762
MPR	2,02	1,12	0,9653	2,84	0,54	0,9840	3,53	0,54	0,9839
A2	4,02	2,09	0,9692	5,68	0,96	0,9871	7,06	0,97	0,9869
A3	2,49	0,90	0,9851	3,72	0,35	0,9959	4,63	0,38	0,9953
A4	1,82	0,50	0,9913	2,79	0,18	0,9981	3,46	0,22	0,9972
R2	1,86	0,74	0,9820	3,00	0,52	0,9868	3,73	0,51	0,9874
R3	1,71	0,96	0,9646	2,55	0,60	0,9757	3,17	0,59	0,9762
CA ( $\psi=13,40$ )									
MH	5,23	11,37	0,8848	6,15	4,60	0,9467	7,81	5,51	0,9231
MNR	2,46	3,66	0,9425	3,61	1,75	0,9768	4,60	2,29	0,9602
MPR	1,02	1,50	0,9432	1,41	0,56	0,9841	1,80	0,77	0,9699
A2	1,92	2,69	0,9487	2,68	0,96	0,9873	3,43	1,36	0,9743
A3	1,19	1,26	0,9701	1,76	0,37	0,9956	2,25	0,62	0,9875
A4	0,87	0,76	0,9795	1,31	0,21	0,9975	1,69	0,37	0,9920
R2	0,89	1,02	0,9655	1,42	0,50	0,9878	1,81	0,71	0,9752
R3	0,82	1,22	0,9425	1,20	0,58	0,9768	1,53	0,76	0,9602
CM ( $\psi=11,65$ )									
MH	19,86	6,42	0,9641	21,35	4,17	0,9562	23,80	3,85	0,9627
MNR	9,15	1,37	0,9921	12,51	1,49	0,9833	13,92	1,30	0,9873
MPR	4,04	0,59	0,9924	5,19	0,51	0,9885	5,78	0,44	0,9914
A2	7,14	0,89	0,9945	9,28	0,80	0,9911	6,75	0,69	0,9968
A3	4,41	0,24	0,9990	6,07	0,33	0,9965	5,04	0,32	0,9958
A4	3,21	0,20	0,9987	4,54	0,24	0,9966	5,04	0,27	0,9958
R2	3,29	0,27	0,9977	4,91	0,39	0,9926	5,45	0,31	0,9952
R3	3,05	0,46	0,9921	4,17	0,50	0,9833	4,64	0,43	0,9873
PN ( $\psi=16,56$ )									
MH	2,16	13,72	0,8303	4,79	6,68	0,8859	10,93	6,08	0,9059
MNR	1,02	4,75	0,9018	2,84	3,00	0,9313	6,46	2,64	0,9471
MPR	0,38	1,77	0,9026	1,01	0,94	0,9453	2,29	0,81	0,9593
A2	0,80	3,58	0,9083	2,12	1,88	0,9504	4,81	1,61	0,9637
A3	0,50	1,83	0,9364	1,40	0,96	0,9697	3,17	0,78	0,9799
A4	0,37	1,19	0,9495	1,05	0,61	0,9777	2,38	0,49	0,9861
R2	0,37	1,41	0,9335	1,12	0,99	0,9512	2,54	0,84	0,9646
R3	0,34	1,58	0,9018	0,95	1,00	0,9313	2,15	0,88	0,9471

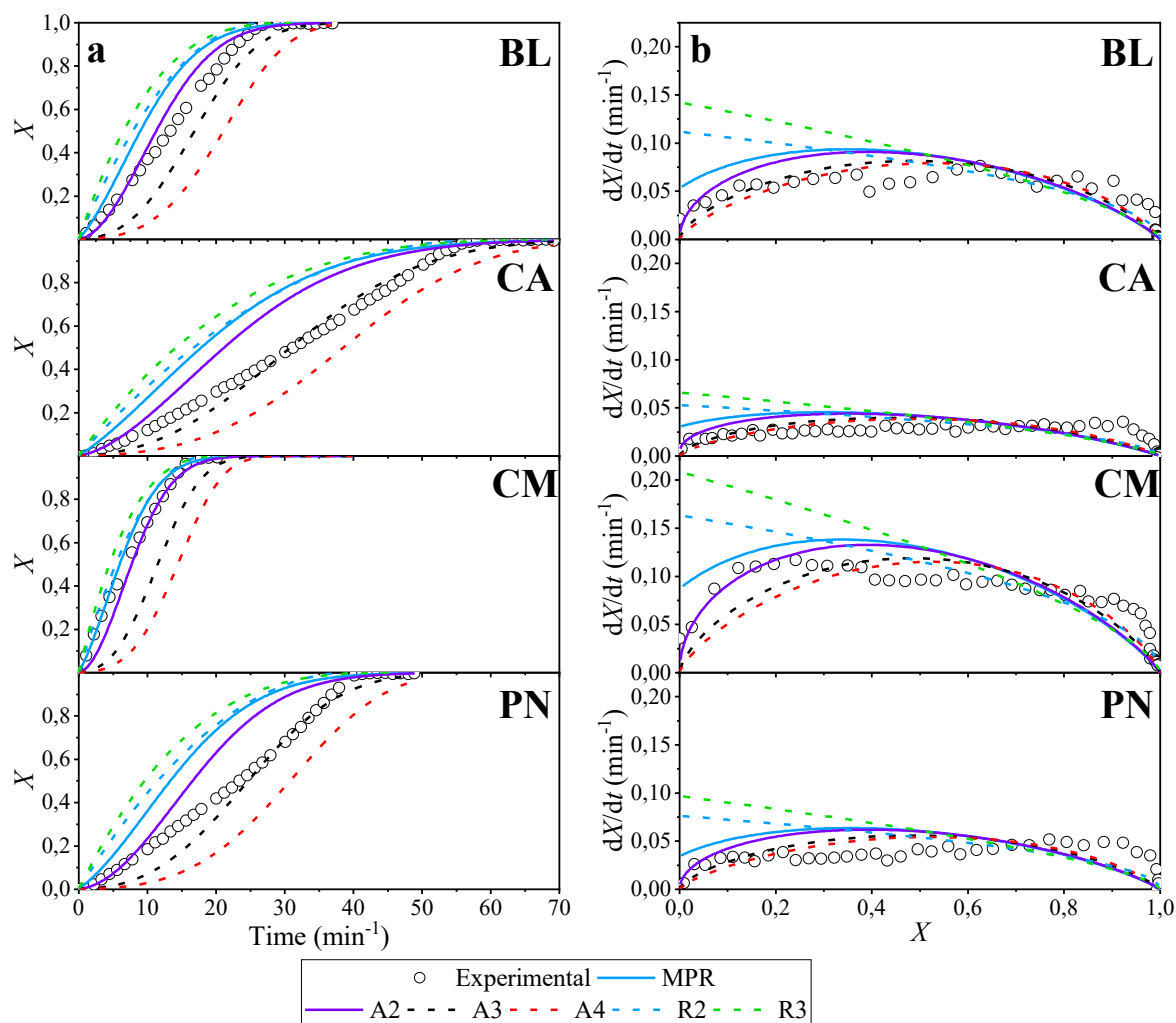
a: valores de  $k(T) = k(T) \times 10^{-2}$ ; b: valores de  $RMSE = RMSE \times 10^{-1}$

A Tabela 30 mostra que todos os modelos utilizados para a determinação da constante de velocidade apresentaram elevado coeficiente de correlação, sendo todos superiores a 0,9. Os valores de  $\psi$  para a gaseificação de todas as biomassas foram superiores a 1, o que indica a possibilidade de baixa área superficial e porosidade em relação ao comprimento de poros (elevada área interna dos poros). De acordo com Bhatia e Perlmutter, (1980) para valores mais elevados de  $\psi$  é observado menores taxas de reatividade em baixas conversões até conversões relativamente mais altas, o qual é afetado pelo crescimento das superfícies de reação associadas aos poros. O coeficiente de determinação é uma medida estatística que examina como as diferenças em uma variável podem ser explicadas pela diferença em uma segunda variável, indicando uma qualidade de ajuste a um modelo. Entretanto, nota-se que todos os dados se ajustaram adequadamente a seu modelo descrito, o que torna difícil a identificação do modelo mais adequado a partir dos dados ajustados.

Para auxiliar a identificação do melhor modelo, foi utilizado o erro quadrático médio (RMSE), o qual é uma medida utilizada para a identificação da variação entre os valores preditos e experimentais. Valores elevados de RMSE indicam maior dispersão dos dados e baixa correlação entre os dados ajustados no modelo (PUIG-ARNAVAT *et al.*, 2013; ÖGREN *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2021). Baseado no RMSE, pode-se notar que o modelo homogêneo é o que menos se ajustou aos dados, uma vez que o valor de RMSE foi superior em todas as condições e para todas as biomassas, e ficando entre 3,85-13,72. Desse modo, o modelo homogêneo pode ser desconsiderado para descrição da gaseificação das biomassas.

A aplicação do modelo do núcleo não-reagido demonstrou um ajuste melhor que o homogêneo, porém, os dados apresentaram maior dispersão comparado aos demais modelos, o qual foi superior a 1,30. Assim, é possível notar na Tabela 30 que os modelos de poros randômicos, Avrami-Erofeyev e contração geométrica podem resultar em uma melhor descrição da gaseificação com vapor de água. Desse modo, os dados obtidos foram utilizados para a reconstrução das curvas para comparação com os perfis experimentais. A sobreposição da reconstrução das curvas baseada nos dados da Tabela 30 para os modelos MPR, A e R são apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Sobreposição das curvas reconstruídas de (a)  $X$  versus  $t$  e (b)  $dX/dt$  versus  $X$  a partir dos dados ajustado para os modelos de poros randômicos (MPR), Avrami-Erofeyev (A2, A3 e A4) e contração geométrica (R2 e R3) para a temperatura de gaseificação de 850 °C com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$



Os parâmetros estatísticos  $R^2$  e RMSE obtido quando os parâmetros  $k(T)$  são ajustados podem não corresponder diretamente aos dados ajustados. Nota-se que o melhor ajuste linear na Tabela 30 foi obtido para o modelo A4, porém, a reconstrução das curvas apresentadas na Figura 32 não corresponde ao bom ajuste obtido matematicamente pelas equações de  $R^2$  e RMSE. Para a conversão de carbono é possível notar que o melhor ajuste da curva ocorreu para o modelo de Avrami-Erofeyev, porém não o A4. Os modelos de melhor ajuste observados para a conversão de carbono foram os modelos A2 (BL e CM) e A3 (CA e

PN). De acordo com Khawam e Flanagan (2006), esse modelo considera a existência de processos de ingestão e/ou coalescência quando a estrutura sólida sofre alteração do tamanho do núcleo devido a alguma interferência, seja reacional ou devido à temperatura. Para os dados de reatividade na Figura 32(b) foi possível notar que os modelos de Avrami-Erofeyev e poros randômicos descreveram de maneira aceitável os dados experimentais, entretanto, a seleção do melhor resultado é dificultada pela proximidade entre as curvas reconstruídas. Além disso, os dados apresentados na Figura 32 são apenas para a temperatura de gaseificação de 850 °C, o qual não foi possível identificar a similaridade entre os demais perfis de temperatura. Deste modo, a Tabela 31 apresenta o erro quadrático médio afim de comparar os dados experimentais e calculados pelos modelos MPR, A2, A3, A4, R2 e R3).

De acordo com os dados da Tabela 31, o modelo de contração geométrica R3 apresenta maior dispersão dos dados, resultado em menor ajuste entre os modelos selecionados para a escolha do melhor ajuste entre os métodos de ajuste linear. O modelo de Avrami-Erofeyev foi o que melhor se adequou aos dados experimentais para todas as biomassas, exceto na condição de temperatura de gaseificação de 850 °C para o CA. Os modelos Avrami-Erofeyev se intercalaram entre os três modelos que o constituem, onde os modelos A2 e A3 se melhor adequam aos perfis de gaseificação do biocarvão de BL, enquanto, os modelos A3 e A4 apresentam melhor ajuste para os perfis de gaseificação do CA e PN. Para CM, o modelo que melhor descreve a gaseificação é o A2, exceto para o perfil de conversão de carbono na temperatura de 850 °C que tem melhor ajuste para o modelo MPR. Nota-se que os modelos variam de acordo com os parâmetros utilizados para construção dos gráficos,  $X$  vs  $t$  ou  $dX/dt$ . Este comportamento pode estar associado ao tratamento dos dados experimentais aplicado nas curvas de  $dX/dt$ , sendo estes tratados por meio de suavização de curvas (*smooth*) para reduzir os ruídos provocados durante as etapas periódicas de tara (cada 10 min de coleta de dados de massa) de correção do arrasto do gás na amostra e cadinho para correção automática da massa. Entretanto, esse processo gera alguns ruídos devido as vibrações causadas pelo ambiente externo ao equipamento, afetando na sensibilidade para a coleta de dados. Deste modo, o modelo que conseguiu descrever melhor as curvas de conversão de carbono foi considerado como melhor ajuste. Assim, os modelos obtidos por ajuste linear que melhor descrevem os mecanismos de gaseificação com vapor de água para as biomassas nesse estudo foram: A3 (750 °C), A2 (800 °C) e A2 (850 °C) para BL, A4 (750 °C), A3 (800 °C) e A3 (850 °C) para CA, A2 (750 °C), A2 (800 °C) e MPR (850 °C) para CM e A3 (750 °C), A3 (800 °C) e A3 (850 °C) para PN.



Tabela 31 - Erro quadrático médio (RMSE) entre os dados experimentais e os dados calculados para os modelos de poros randômicos (MPR), Avrami-Erofeyev (A2, A3 e A4) e contração geométrica (R2 e R3)

Modelo	RMSE×10 <sup>-2</sup>					
	750 °C		800 °C		850 °C	
	<i>x</i>	d <i>X</i> /dt (min <sup>-1</sup> )	<i>x</i>	d <i>X</i> /dt (min <sup>-1</sup> )	<i>x</i>	d <i>X</i> /dt (min <sup>-1</sup> )
<b>BL</b>						
MPR	24,45	2,11	13,21	2,22	12,53	2,63
A2	18,58	1,77	6,65	1,58	6,20	1,89
A3	4,50	0,83	11,64	1,27	11,97	1,69
A4	12,91	0,91	23,83	2,39	23,91	2,96
R2	22,56	1,83	15,89	2,55	15,18	3,06
R3	28,34	2,45	19,85	3,26	19,09	3,92
<b>CA</b>						
MPR	30,89	1,14	15,37	1,10	18,67	1,67
A2	26,13	1,03	10,11	0,85	14,01	1,38
A3	11,38	0,64	6,30	0,57	4,25	0,85
A4	6,45	0,43	17,74	0,94	12,92	0,94
R2	28,05	0,98	16,87	1,19	19,84	1,74
R3	33,69	1,26	20,63	1,50	23,33	2,11
<b>CM</b>						
MPR	9,42	2,14	7,16	2,61	5,43	2,64
A2	3,97	1,67	4,78	2,17	6,06	2,34
A3	19,63	2,65	20,99	3,76	23,20	4,60
A4	33,60	4,09	33,81	5,44	36,04	6,46
R2	6,68	1,71	9,04	3,04	7,13	3,23
R3	13,54	2,97	13,46	4,32	11,63	4,67
<b>PN</b>						
MPR	13,15	0,34	22,00	1,27	19,92	2,57
A2	7,71	0,28	15,58	1,10	13,67	2,10
A3	4,19	0,14	7,24	0,78	6,72	1,34
A4	7,55	0,16	17,73	0,77	17,75	1,58
R2	13,39	0,33	25,03	1,35	22,86	2,82
R3	18,14	0,44	28,89	1,60	26,62	3,41

Na Figura 32 e nos dados da Tabela 31 observa-se um diferente comportamento da curva de reatividade quando comparada às curvas reconstruídas e experimentais. O modelo que resultou no melhor ajuste dos dados experimentais apresenta alguns desvios na etapa inicial ou final, que representa a baixa e a elevada região de conversão, respectivamente. Isso ocorre devido aos modelos descrever um perfil de reatividade aproximadamente parabólico,

entretanto, os dados experimentais para gaseificação de todas as biomassas não demonstraram tal comportamento. Em função disso, Zhang *et al.* (2008) introduziram mais um termo de conversão ao modelo de poros randômicos para descrever o aumento da reatividade em regiões de conversão superiores a 0,393. Essa extensão é uma função semiempírica que considera parâmetros adimensionais empíricos,  $p$  e  $c$ . Nesse contexto, os dados experimentais foram adicionados ao MPRM a fim de ser obter uma melhor descrição do modelo de reação que representa a gaseificação dos biocarvões das biomassas nesse estudo. Os resultados dos parâmetros presentes no MPRM são apresentados na Tabela 32

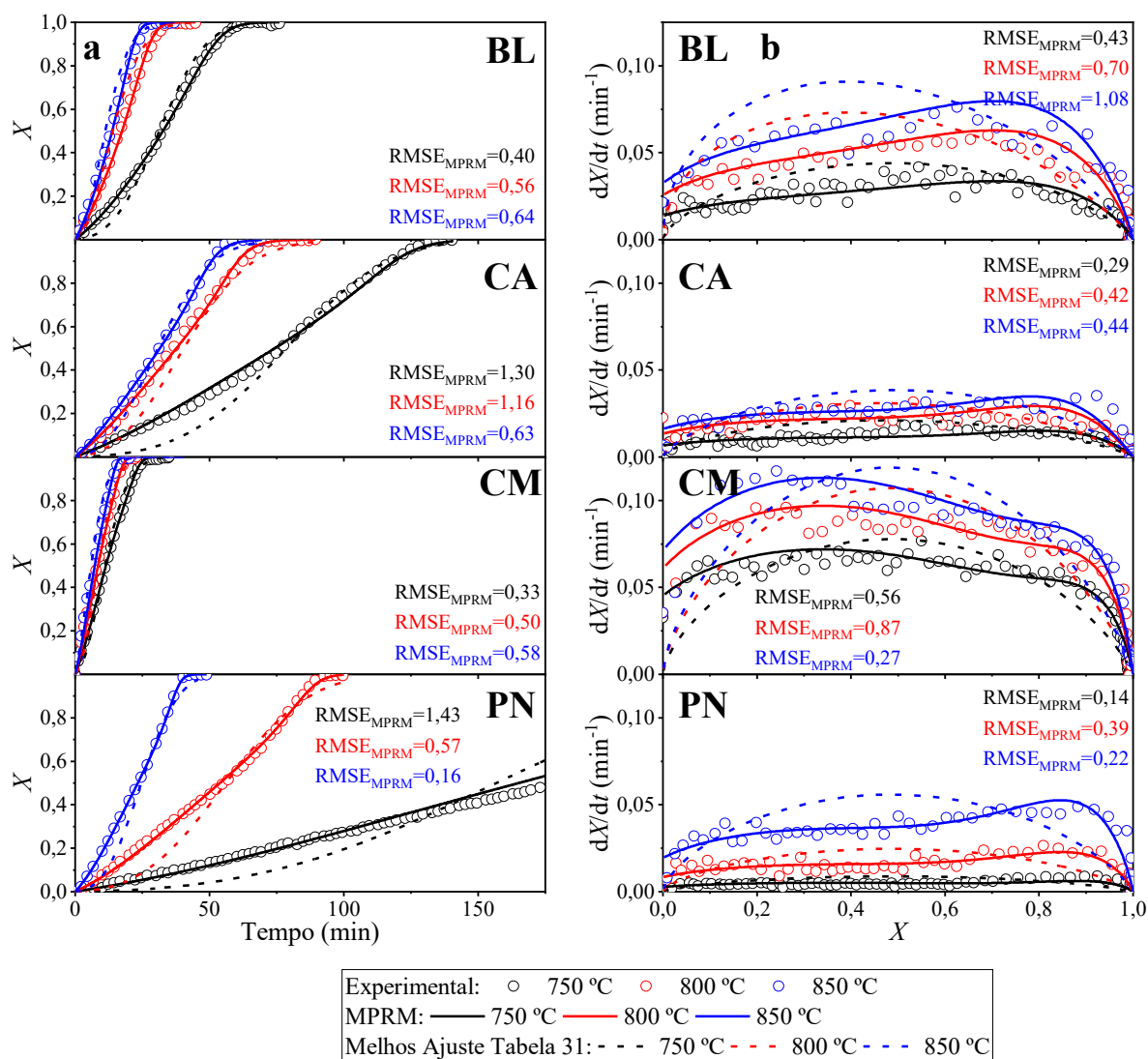
Tabela 32 – Constante de velocidade e valores adimensionais  $\psi$ ,  $p$  e  $c$  do modelo de poros randômicos modificado obtidos para a gaseificação com vapor de água de BL, CA, CM e PN

Biomassa	Temperatura (°C)	$k(T) \times 10^2$ (min <sup>-1</sup> )	$\psi$	$p$	$c$	RSS
BL	750	0,9101	14,88	3,06	1,37	0,06
	800	1,7034				0,12
	850	2,1585				0,16
CA	750	0,4301	13,40	5,21	1,34	0,65
	800	0,8399				0,22
	850	1,0002				0,05
CM	750	3,0058	11,65	8,85	1,12	0,04
	800	4,0514				0,10
	850	4,7235				0,14
PN	750	0,1843	16,56	5,98	1,34	0,10
	800	0,5597				0,13
	850	1,2916				1,01

A Tabela 32 mostra que os valores dos parâmetros  $p$  e  $c$  no MPRM ficaram entre 3,06-8,85 e 1,12-1,37. Nota-se que os valores de  $p$  e  $c$  reduzem de acordo com a redução, o qual podem estar correlacionados com a concentração de metais alcalinos, como potássio, nas cinzas. Similar comportamento foi observado por Zhang *et al.* (2008), onde os valores de  $p$  e  $c$  ficaram entre 3,38-13,12 e 1,24-2,30, respectivamente. Na literatura são encontrados diversos estudos sobre a gaseificação de biocarvões de biomassa que comprovam a eficácia do MPRM para descrever o perfil de reatividade (PACIONI, 2017), entretanto, a comparação entre os estudos é dificultada devido às diferentes características dos biocarvões.

Baseado nos parâmetros da Tabela 32 foi construída a Figura 33, que comparado os dados experimentais com o modelo MPRM e aquele de melhor ajuste obtido pelos métodos que utilizam ajuste linear.

Figura 33 – Sobreposição das curvas de  $X$  versus  $t$  e  $dX/dt$  versus  $X$  entre os dados ( $\circ$ ) experimentais e calculados usando o (—) MPRM e o (---) modelo de melhor ajuste obtido por ajuste linear dos dados experimentais da gaseificação com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$



A Figura 33 mostra que o MPRM conseguiu representar de maneira satisfatória o perfil de gaseificação do biocarvão e reatividade para a ampla faixa de conversão, o que os modelos por ajuste linear não conseguiram anteriormente. A importância de se obter um bom ajuste entre os dados experimentais e calculados está na obtenção de uma constante que consiga descrever a alteração estrutural do biocarvão durante a gaseificação. Os valores de RMSE para o MPRM foi inferior a 2 para todas as temperaturas experimentais utilizadas

nesse estudo, o que indica uma baixa dispersão entre os dados experimentais e calculados. Nota-se que esses valores foram inferiores a todos os demais modelos anteriormente apresentados na Tabela 31. Este melhor ajuste se dá pela adição do termo  $(1+(cX)^p)$  a expressão de MPR, o qual torna possível descrever um perfil não parabólico, e assim, regiões de conversão iniciais e finais podem ser satisfatoriamente descritas por esse modelo. Embora complexo, esse modelo tem se mostrado mais adequado para a descrição do perfil de reatividade na gaseificação de biomassas, uma vez que as biomassas apresentam elevada concentração de compostos alcalinos, assim levando a catálise de reações e elevação da reatividade com o decorrer da conversão do carbono. Para BL e PN, foi observado que ocorre um aumento da reatividade e, conversões superiores a 0,8, o qual pode ser descrito pelos parâmetros apresentados na Tabela 31. Para CM, foi notado que os maiores valores de reatividade ocorreram no início da conversão do carbono ( $X < 0,4$ ), o que levou ao menor valor de  $c$  e maior de  $p$ , quando comparado com os parâmetros das demais biomassa, para se obter o completo ajuste dos dados. Para CA, nota-se uma sutil elevação da reatividade em conversões superiores a 0,8 para a temperatura de 850 °C não pode ser completamente descrito por meio desses parâmetros, entretanto, os baixos valores de RMSE indicam que os parâmetros podem ser utilizados para descrever o perfil de conversão do CA.

Os resultados das reconstruções dos perfis de conversão de carbono e reatividade mostraram que o melhor ajuste foi obtido para o MPRM. Os dados das constantes de velocidade para o melhor modelo que descreve o perfil de gaseificação (MPRM) podem ser utilizados para a obtenção da energia de ativação ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial ( $k_0$ ). Os resultados de  $E_a$  e  $k_0$  para o modelo MPRM, bem como seus respectivos coeficientes de determinação, são apresentados na Tabela 33.

Tabela 33 - Parâmetros cinéticos da gaseificação dos resíduos agroindústrias com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$  obtidos a partir do modelo MPRM

Biomassa	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$k_0$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
BL	83,04	166,85	0,9488
CA	81,31	65,49	0,9130
CM	43,37	5,02	0,9758
PN	186,33	$6,17 \times 10^6$	0,9970

A Tabela 33 mostra que os dados de energia de ativação foram inferiores a 100 kJ mol<sup>-1</sup> para a gaseificação dos resíduos agroindustriais, enquanto para a gaseificação do *pinus* foi obtido um valor superior a 100 kJ mol<sup>-1</sup>. Os parâmetros cinéticos obtidos pela

linearização da equação de Arrhenius apresentaram elevados coeficientes de determinação,  $R^2 > 0,9$ , o que indica a aplicabilidade dos parâmetros em descrever a cinética de reação baseado nos valores de  $k(T)$  estimados para cada modelo. Entretanto, deve-se destacar que nem todos os modelos utilizados no estudo puderam descrever satisfatoriamente o perfil de reatividade, assim apenas aqueles que melhor se adequam, como discutidos anteriormente, devem ser utilizados em estudos cinéticos.

Os valores de  $E_a$  obtidos para os resíduos agroindustriais foram aproximadamente similares entre eles, com valores de  $E_a$  na magnitude de  $BL \approx CA > CM$ . Para o MPRM, modelo que melhor ajustou os dados, o valor de  $E_a$  foi inferior para CM ( $43,37 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que indica uma baixa energia necessária para ultrapassar a barreira energética das reações de gaseificação com vapor de água. Esse valor pode explicar a rápida conversão de carbono e o efeito dos compostos alcalinos, como o potássio, auxiliando nas reações de gaseificação por meio da catálise. Valor aproximadamente similar ao obtido para CM foi observado para casca de café ( $57,2 - 58,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (GONZÁLEZ-VÁZQUEZ *et al.*, 2018) e carvão da *Mahakam Sumber Jaya* ( $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (YUAN *et al.*, 2017). O valor de  $E_a$  obtidos pela equação de Arrhenius para BL e CA foram similares para o MPRM ( $83,04 \text{ kJ mol}^{-1}$  para BL e  $81,31 \text{ kJ mol}^{-1}$  para CA). Para essas duas biomassas foram observados valores de reatividade significativamente diferentes (Figura 35), o que pode indicar que outros fatores podem estar interferindo na velocidade de reação de gaseificação do CA, uma vez que apresenta menores reatividades entre os dois biocarvões. Esse menor valor de  $E_a$  para CA pode estar associado à sua maior concentração de K, que pode catalisar reações, ou, à sua estrutura porosa, uma vez que pode apresentar maior área superficial que o CM (Tabela 32). Valores de  $E_a$  aproximadamente similares aos obtidos para CM foram observados para a casca de pinha ( $72,6 - 72,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (GONZÁLEZ-VÁZQUEZ *et al.*, 2018) e mistura de esponja de poliéster picado, papel, plásticos e têxteis no resíduo sólido municipal ( $83,20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (ZAINI *et al.*, 2017). Para o *pinus* foi observado valores entre  $154,84-186,33 \text{ kJ mol}^{-1}$ , que foram superiores aos observadas para os resíduos agroindustriais. Esse valor de  $E_a$  indica maior necessidade de energia para a completa conversão de carbono, *i.e.*, a barreira energética para a geração de produtos é maior que aquela observada para os resíduos agroindustriais.

A Tabela 33 mostra que os valores do fator pré-exponencial para os resíduos agroindustriais foram significativamente menores que o obtido para o *pinus*. Esse valor pode

ser correlacionado com o valor de  $E_a$  para PN, uma vez que este valor indica uma maior necessidade de energia para a efetiva conversão, assim sendo necessário de um grande número de colisões para a efetiva conversão (SHALABI *et al.*, 2014). Para os resíduos agroindustriais a energia de ativação foi menor, o que resultou, por consequência, em um menor número de moléculas com orientação para reagir. Nesse contexto, pode ser indicar que os resíduos agroindustriais possuem uma barreira energética menor que as encontradas para PN, *i.e.*, uma menor quantidade de moléculas na orientação de colisão para a reação é necessária para a geração de produto.

O estudo cinético da gaseificação dos sólidos torrados foi realizado para uma única condição de temperatura de gaseificação de 850 °C e  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$ , deste modo, os dados foram utilizados como efeito de comparação com os dados científicos obtidos para a biomassa bruta no modelo MPRM (Tabela 33). Além disso, apenas foram utilizadas para o estudo cinético as biomassas torrefadas nas condições em que o tempo de residência foi de 15 min, isto devido aos dados das características físico-químicas não terem grande influência na produção do sólido torrado, como observado no tópico 5.2.2. Deste modo, os resultados da constante de velocidade e dos valores adimensionais para o modelo MPRM são apresentados na Tabela 34.

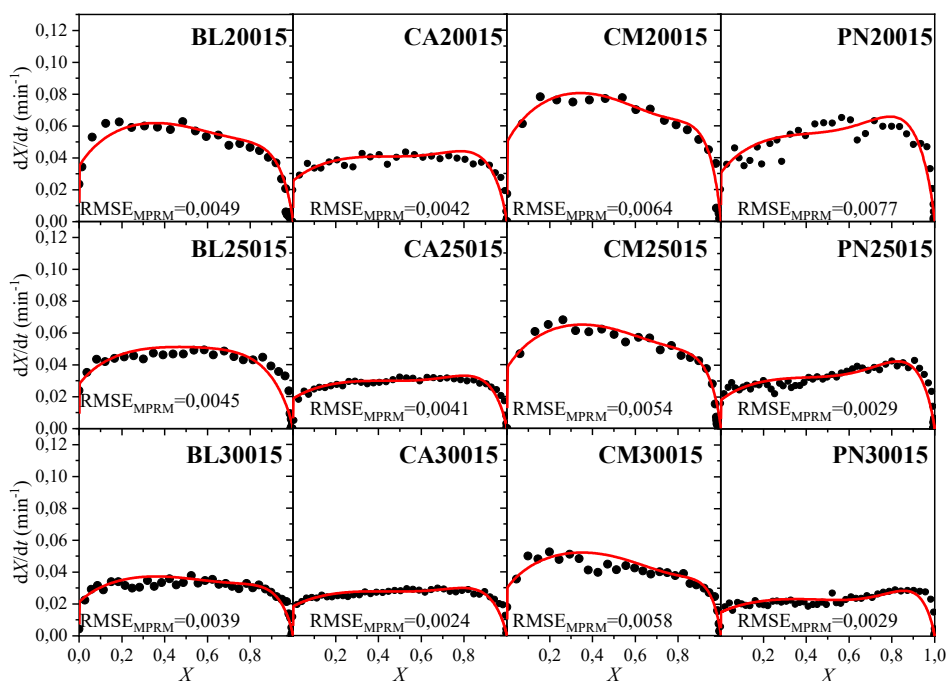
Tabela 34 - Constante de velocidade e valores adimensionais  $\psi$ ,  $p$  e  $c$  do modelo de poros randômicos modificado obtido para a gaseificação com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$  das biomassas (BL, CA, CM e PN) torrefadas em diferentes condições de temperatura e tempo de residência de 15 min

Condição de Torrefação	$k(T) \times 10^2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\psi$	$p$	$c$	$RSS$ ( $\text{min}^{-1}$ )
BL20015	2,20	15,3	4,03	1,01	0,1835
BL25015	2,31	15,2	7,10	1,11	0,4511
BL30015	1,41	14,8	6,80	1,14	0,1241
CA20015	1,68	11,6	5,41	1,24	0,0326
CA25015	1,23	11,6	5,62	1,25	0,1226
CA30015	1,21	10,2	5,60	1,24	0,0248
CM20015	3,30	12,2	8,16	1,12	0,1093
CM25015	2,50	14,2	8,03	1,10	0,2388
CM30015	1,98	14,6	9,89	1,10	0,2172
PN20015	2,01	14,8	5,00	1,29	0,0313
PN25015	1,19	14,8	5,60	1,32	0,0886
PN30015	0,99	11,0	6,94	1,27	0,0799

Os resultados dos parâmetros cinéticos para o modelo de poros randômicos modificados apresentados na Tabela 34 mostram que os valores dos parâmetros  $p$  e  $c$  no MPRM ficaram entre 4,03-9,89 e 1,01-1,32, o qual foi aproximadamente similar aos obtidos para a gaseificação pelos usos da biomassa bruta. Tais resultados estão entre os valores indicados por Zhang *et al.* (2008), e estes estando associados a presença de metais alcalinos no biocarvão. Comparando os dados da Tabela 34 com a Tabela 32, nota-se que os valores de  $k(T)$  para a gaseificação dos biocarvão das biomassa torrefadas foram alteradas, onde os sólidos torrados de CA e PN apresentaram valores superiores de  $k(T)$  quando comparado com o biocarvão da biomassa bruta é utilizada para a gaseificação, enquanto o BL e CM apresentaram valores inferiores. Esses dados corroboram com o perfil de reatividade observado na Figura 30, onde o aumento da reatividade está diretamente associado à constante de velocidade das reações de gaseificação.

Com base nos dados calculados para o modelo MPRM foi plotado a Figura 34, a fim de se comparar os perfis de  $dX/dt$  com os dados experimentais de BL, CA, CM e PN.

Figura 34 - Sobreposição das curvas de  $dX/dt$  versus  $X$  entre os dados (●) experimentais e calculados usando o (—) MPRM da gaseificação com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$  de cada biocarvão de BL, CA, CM e PN torrado

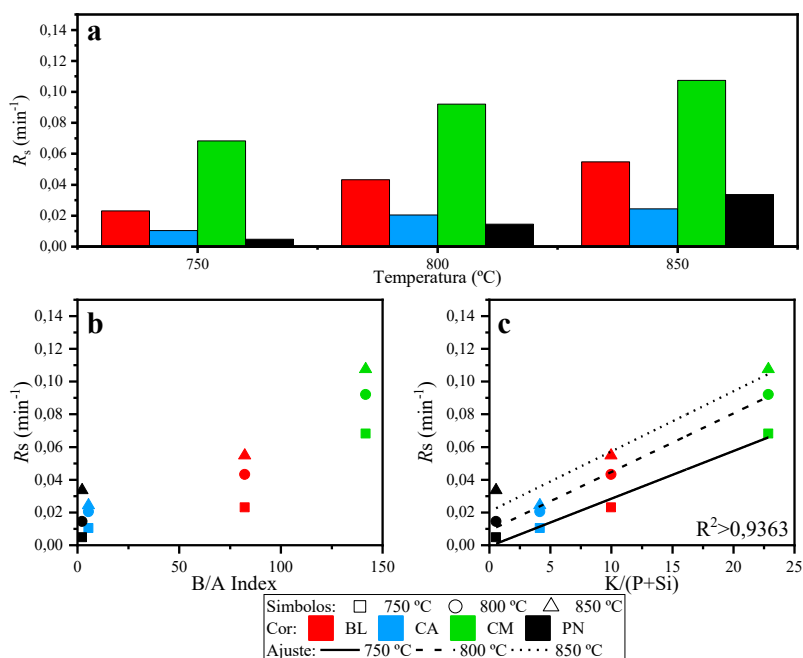


A aplicação do MPRM resultou em um bom ajuste entre os dados experimentais e calculados. Esta melhor descrição é observada pelos valores de RMSE, onde valores inferiores a 0,008. Estes dados demonstram que o modelo de MPRM resulta em uma menor dispersão dos dados quando bons ajustes são obtidos para os parâmetros  $c$  e  $p$ , indicando que este modelo pode ser utilizado para a representação dos dados experimentais dos sólidos torrados.

#### 5.3.3.4 Reatividade da gaseificação das biomassas brutas das torrefadas

Os dados de reatividade 20% de conversão ( $R_s$ ) para cada temperatura de gaseificação com vapor de água foi comparado aos respectivos índices de B/A e K/(P+Si) para cada biomassa bruta na Figura 35.

Figura 35 – (a) valores de índices de reatividade a conversão de 20% ( $R_s$ ), (b) relação entre  $R_s$  versus K/(P+Si) e (c) relação entre  $R_s$  versus índice B/A para as temperaturas de gaseificação com vapor de água de 750 °C, 800 °C e 850 °C para os biocarvões de BL, CA, CM e PN



A partir da Figura 35(a) foi possível melhor destacar o comportamento da reatividade para cada biocarvão de biomassa que está passando pelo processo de gaseificação com vapor de água com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$ . Nota-se que o valor de  $R_s$  para o CM é superior as



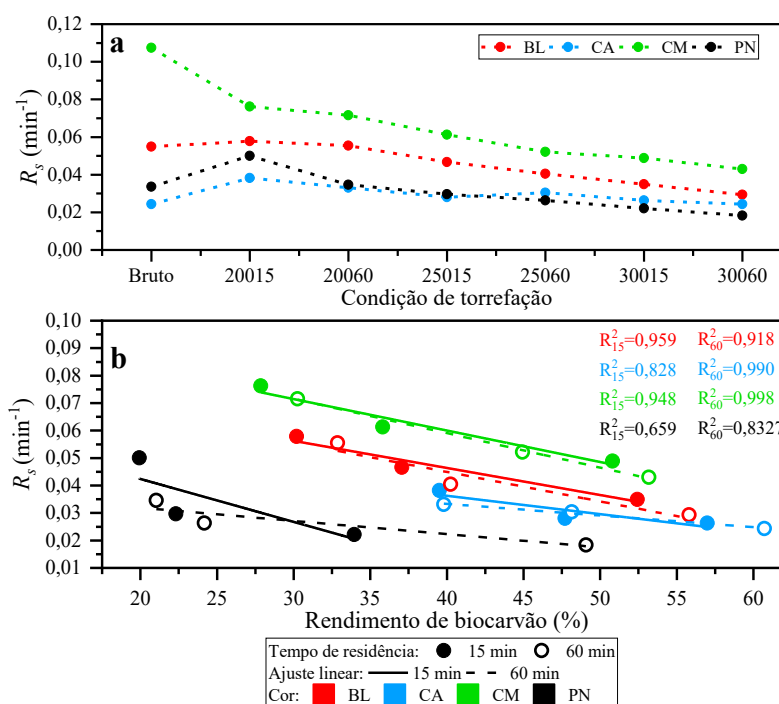
demais biomassa para todas as temperaturas de gaseificação, o qual foram entre 0,0683-0,1075  $\text{min}^{-1}$  como observado na Figura 31(b). Pode se destacar que mesmo na temperatura de 750 °C (menor temperatura utilizada nesse estudo) a gaseificação do CM apresentou reatividade superior às das demais biomassas na temperatura de 850 °C (maior temperatura utilizada nesse estudo). Para CM, as reações de gaseificação apresentam elevadas taxas de conversão, podendo ser caracterizado como um biocarvão com rápida reatividade para o atual estudo. O biocarvão de BL apresentou valores de  $R_s$  entre 0,0231-0,0549  $\text{min}^{-1}$ , o qual foram aproximadamente 2,5 vezes inferior a observada para CM. Este valor apresenta similar magnitude ao observado para a razão de  $K/(P+Si)$ , discutido no tópico 5.1, o qual foi 2,3 vezes inferior. É importante destacar que um dos fatores a razão  $K/(P+Si)$  apresentar similar magnitude foram os similares rendimentos de biocarvão (23,18% para BL e 21,29% para CM) e disponibilidade de carbono para reações de gaseificação (17,43% para CL e 16,41% para CM).

As menores reatividades são observadas para PN e CA, o qual segue similar comportamento para os dados de  $K/(P+Si)$ , porém essas duas biomassas apresentaram rendimentos de biocarvão (34,84% para CA e 19,12% para PN) e disponibilidade de carbono (23,20% para CA e 16,12% para PN) ligeiramente diferentes. Esta diferença torna difícil a comparação entre esses dois perfis por meio da razão  $K/(P+Si)$  uma vez que CA foi 7,5 vezes superior a PN, porém o  $R_s$  ficou em torno de 2,1-0,8 vezes superior. Porém, podemos notar que a reatividade de PN cresce de forma mais rápida que a de CA com o aumento da temperatura, onde na máxima temperatura de gaseificação o PN alcançou um valor ligeiramente superior a CA. De modo geral, é possível notar uma certa relação entre os dados de reatividade com a razão de  $K/(P+Si)$ , como observado na Figura 35(b). Nota-se uma certa linearidade entre os dados de reatividade e razão  $K/(P+Si)$  quando as temperaturas são analisadas de maneira separada, onde o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) entre os ajustes foi superior a 0,9. Estes dados indicam que o  $K/(P+Si)$  pode ser utilizado como indicador qualitativo para se conhecer previamente a intensidade da reatividade, sendo mais adequado para biomassas que apresentem similares características, como rendimento de biocarvão e disponibilidade de carbono. Esses resultados podem ser levados em consideração para a seleção do combustível mais adequado para processos de gaseificação, ou para a aplicação de mistura entre as biomassas.

Outra relação interessante para a gaseificação é a relação entre reatividade e B/A. Pode-se notar na Figura 35(c) que embora o CM tenha apresentado melhores características, em relação a reatividade, ela apresenta uma elevada razão B/A, o que indica uma grande possibilidade de gera aglomeração de leito. Este alto valor é seguido pelos de BL, o qual também apresenta valores elevados de B/A em função da reatividade. Dentre as biomassas lignocelulósicas advindas da agroindústria, apenas o CA apresenta características similares às de PN. Pela Figura 35(c) é possível notar que o CA pode ser a biomassa mais adequada a ser utilizada em processos que já trabalhem como o PN, uma vez que alguns índices que prejudicam no processo apresenta, como a formação de escória e aglomeração de leito, podem ser menores que aqueles quando utilizado o CM e BL.

Para efeito de comparação, a reatividade da conversão de 20% ( $R_s$ ) foi obtido para a gaseificação das biomassas torrefadas e biomassas brutas foram realizados a 850 °C e razão  $H_2O/Ar=0,1/0,9$ , sendo estes apresentados na Figura 36.

Figura 36 – (a) Comportamento dos valores de reatividade a conversão de 20% ( $R_s$ ) à medida que se tem a alteração da condição de torrefação e (b) relação entre rendimento de biocarvão e reatividade a conversão de 20% para BL, CA, CM e PN



A Figura 36a mostra que a reatividade para as biomassas torrefadas de BL e CM quando passam pelo processo de gaseificação com vapor de água a 850 °C e razão

$H_2O/Ar=0,1/0,9$  são superiores as obtidas para PN e CA. Este comportamento corrobora com a razão para BL e CM da biomassa bruta, o qual indica uma maior reatividade. Por outro lado, nota-se que a redução da reatividade foi brusca para o CM, o qual apresentou elevado valor de  $K/(Si+P)$  (22,87), enquanto as demais biomassa é notado pequenas variações. Neste contexto, pode-se sugerir que biomassas que apresentam elevados valores da razão de  $K/(Si+P)$  resultam e sólidos torrados com menores valores de reatividade se comparado com sua reatividade quando a biomassa bruta é utilizada no processo de gaseificação. Pode-se destacar ainda na Figura 36a que a torrefação resulta em uma alteração na característica da reatividade (positiva ou negativa) de maneira leva ou brusca, mesmo em condições amenas, sendo este valor de reatividade reduzido lentamente à medida que a condição de torrefação é intensificada.

Considerando que não houve decomposição de compostos inorgânicos, ou que essa liberação seja muito pequena, podemos inferir que o rendimento do biocarvão pode ter afetado na reatividade dos biocarvões. Deste modo, podemos supor uma relação entre esses dois parâmetros, e que esses parâmetros apresentam comportamento linear. Nesse contexto, podemos descrever um modelo linear que relacione os valores de  $R_s$  e rendimento de biocarvão (%) para cada tempo de residência, o qual é apresentado na Figura 36b. O aumento no rendimento de biocarvão à medida que a biomassa é torrefada seguiu um comportamento contrário a reatividade, o que mostra uma relação entre as duas. A relação linear entre os dados de rendimento de biocarvão e reatividade ( $R_s$ ) pode ser observado na Figura 36b.

A Figura 36b mostra uma relação aproximadamente linear entre os dados de rendimento de biocarvão e reatividade para cada temperatura de torrefação em seus respectivos tempos de residência. Os valores de coeficiente de determinação para a relação entre  $R_s$  e rendimento de biocarvão apresentou comportamento aproximadamente linear, o qual apresentou valores de  $R^2$  superior a 0,828. Para PN o ajuste linear não descreve de forma satisfatória, o qual apresentou valores de  $R^2$  de 0,659 e 0,833 para os tempos de residência de 15 min e 60 min, respectivamente. Baseado no perfil dos ajustes lineares da Figura 36b, é possível sugerir que biomassas com elevada de  $K/(Si+P)$  (BL e CM) tem maior probabilidade deduzir a reatividade, embora o aumento do rendimento de biocarvão. Para baixos valores de  $K/(Si+P)$  (CA e PN) é obtido baixa variação da reatividade com a elevação do aumento do rendimento de biocarvão. Deste modo, biomassa como PN e CA demonstram características

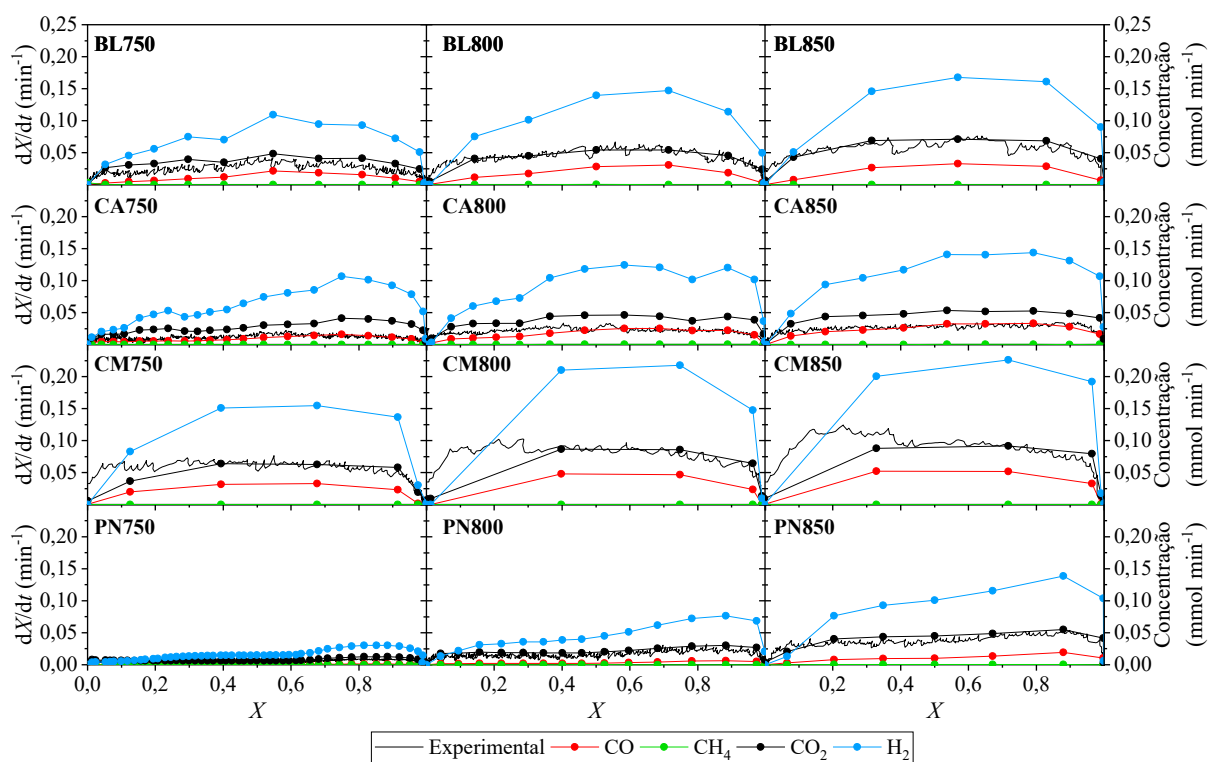
interessantes quando se deseja manter, ou obter pouca variação, o processo com características de conversão de carbono aproximadamente similares aquela para a biomassa bruta.

## 5.4 COMPOSIÇÃO DOS GASES DA GASEIFICAÇÃO

### 5.4.1 Distribuição do gás de síntese durante a gaseificação das biomassas brutas e torradas

A produção de gás de síntese foi quantificada ao decorrer da conversão de carbono sob atmosfera de razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$  para todas as condições de temperaturas experimental e em cada biomassa. As evoluções dos gases  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $H_2$  como decorrer da conversão são apresentados na Figura 37.

Figura 37 - Sobreposição das (—) curvas de reatividade e taxa de produção de gases (-●-)  $CO$ , (-●-)  $CH_4$ , (-●-)  $CO_2$  e (-●-)  $H_2$  ao decorrer da conversão para a gaseificação com vapor de água do BL, CA, CM e PN nas condições de temperatura de 750 °C, 800 °C e 850 °C e razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$



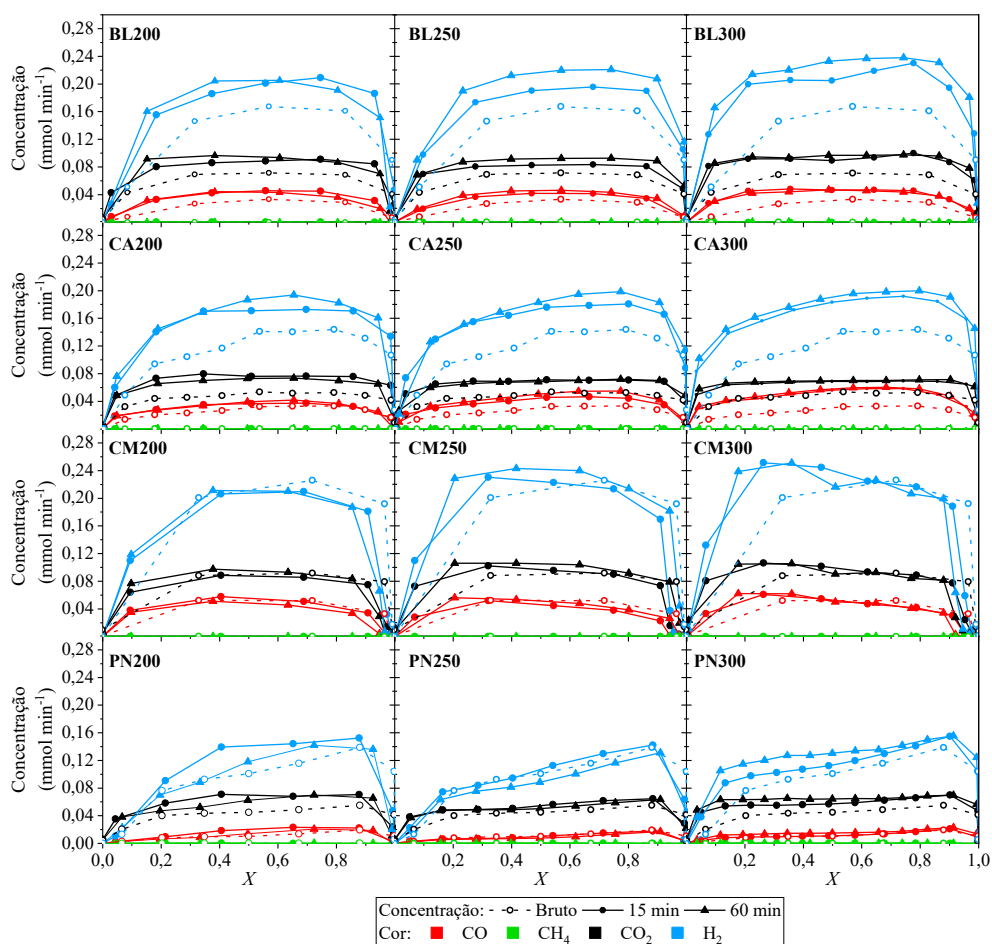
A Figura 37 mostra que o principal produto obtido para a gaseificação com o vapor de água foi o  $H_2$ , como esperado pelas reações de gaseificação. A produção de  $H_2$  obteve elevadas taxas de liberação do gás para toda a faixa de conversão e em todas as temperaturas de gaseificação. O perfil de produção de  $H_2$  seguiu o comportamento da reatividade, onde em etapas iniciais de conversão de carbono é possível observar uma baixa taxa de liberação de  $H_2$ , o qual aumenta ao decorrer do tempo de reação. Este efeito pode ser associado a disponibilidade dos metais alcalinos com o decorrer da conversão, uma vez que o carbono é convertido e eliminado da estrutura sólida como  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  e os metais alcalinos se tornam mais abundantes para auxiliar na catálise das reações de gaseificação. O  $CO$  e  $CO_2$  foram os compostos gasosos constituídos de carbono mais abundantes nos produtos da gaseificação com vapor de água, tendo o  $CO_2$  uma taxa de liberação maior que o  $CO$ . A liberação de  $CH_4$  foi baixíssima, uma vez que o perfil de liberação não é facilmente visualizado na Figura 37. É possível notar que a temperatura afeta diretamente na taxa de liberação dos gases provenientes da reação de gaseificação com vapor de água, o qual é esperado devido à baixa reatividade. Esse aumento é facilmente percebido para a gaseificação do PN, uma vez que na temperatura de gaseificação de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  a taxa de liberação entre todos os gases é quase que sobreposta na range apresenta na Figura 37, enquanto em temperaturas elevadas é possível notar os perfis de cada composto liberado. Para os resíduos agroindustriais é notado que os perfis de liberação dos gases são similares para as temperaturas de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , onde não é observado um significativo aumento na taxa de liberação, como aquele observado para o PN.

As reações de redução do carbono sólido (formação de  $CH_4$ , reforma do biocarvão 1, reforma do biocarvão 2 e reação de Boudouard), anteriormente apresentadas na Tabela 5, indicam que os produtos da entre  $H_2O$  e  $C$ , considerando a competição por sítios ativos de carbono resulta na produção apenas de  $CH_4$ ,  $CO$  e  $H_2$ , na magnitude de  $CO > CH_4 = H_2$ . Esta suposição considera que todas as reações apresentam a mesma condição cinética necessária, o que não ocorre, uma vez que temos elevada produção de  $H_2$ , enquanto a taxa de liberação de  $CH_4$  é insignificante. O perfil da evolução dos gases indica que as reações de reforma do biocarvão são reações preferenciais, assim, a competição por sítios de carbono para formação de  $CH_4$  e  $CO$  é quase que inexistente. Outro ponto observado é que a produção dos compostos pode não ser limitada apenas a taxa de conversão de carbono resultante das reações de

redução do carbono. Deste modo, as reações homogêneas, em fase gasosa, como reação *shift* e reforma do metano (em menor proporção uma vez que  $H_2$  é necessário e que compete com  $H_2O$ ) podem ocorrer durante o arraste desses gases para zonas externas do reator (regiões mais frias). Similar comportamento dos gases foi observado por Pacioni *et al.* (2016) no estudo na gaseificação com vapor de água de biocarvões de diferentes biomassas.

A quantificação da produção do gás de síntese pela gaseificação a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  e razão  $H_2O/Ar=0,1/0,9$  para as amostras torrefadas foram realizadas ao decorrer da conversão de carbono, sendo possível realizar as evoluções das concentrações de  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $H_2$  para a gaseificação de cada biocarvão de biomassa torrefada. Deste modo, a Figura 38 mostra a sobreposição das evoluções dos gases de síntese para os biocarvões de sólido torrado e para seus respectivos biocarvões quando a biomassa bruta é utilizada na gaseificação.

Figura 38 - Sobreposição das taxas de produção de  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $H_2$  na gaseificação com vapor de água ( $T=850\text{ }^\circ\text{C}$  e razão  $H_2O/Ar=0,1/0,9$ ) pra os biocarvões dos sólidos torrados de BL, CA, CM e PN e suas respectivas gaseificações de biocarvões da biomassa bruta.



A Figura 38 indica que os biocarvões de sólidos torrados resultam em melhores características de liberação de gases. Pode-se notar que a produção de  $H_2$  foi aumentada para o uso da biomassa torrefada no processo de pirólise e gaseificação consecutivamente. Essa maior diferença é observada para as gaseificações dos biocarvões dos sólidos torrados das biomassas agroindustriais. A taxa de liberação de  $H_2$  para BL e CA foram superiores à do uso da biomassa bruta, com um aumento entre  $0,029-0,055 \text{ mmol min}^{-1}$  na conversão de 50%.que representa um aumento entre 18,16-39,45%. Esta diferença pode ser facilmente notada na Figura 38, onde a curva dos dados para a biomassa bruta se apresenta muito a baixos dos resultados obtido para a biomassa torrefada. O biocarvão de CM torrado apresentou a menor melhora na taxa de liberação de  $H_2$  dentre os resíduos agroindustriais, onde o perfil foi aproximadamente similar ao obtido para o uso do biocarvão da biomassa bruta. Com base na diferença entre os resultados para a conversão de 50%, nota-se que CM teve valores menores que para o uso da biomassa bruta quando a torrefação ocorreu em condições amenas ( $0,001-0,005 \text{ mmol min}^{-1}$ ), enquanto um pequeno aumento na liberação de  $H_2$  foi observado para condições moderadas e severas ( $0,012-0,030 \text{ mmol min}^{-1}$ ), com exceção de CM30060 que obteve uma redução de  $0,029 \text{ mmol min}^{-1}$ . Para PN, é notado que o biocarvão para condições amenas e severas resultam em incremento liberação de  $H_2$  independente do tempo de residência, enquanto para condições moderadas esse valor é intermediário aos dados do biocarvão da biomassa bruta.

Para a concentração de CO também foi observado o mesmo perfil de incremento obtido para a liberação de  $H_2$ . Embora as taxas de liberação serem menores que as observadas para  $H_2$ , o incremento na liberação de CO ficou entre em torno de 36,15-84,17% na conversão de 50%, com incremento entre  $0,0005-0,0026 \text{ mmol min}^{-1}$ . Pela Figura 38 é possível notar que os biocarvões dos sólidos torrados de CA e BL tiveram os maiores incrementos na liberação de CO. Para CM é notado que a concentração de CO na conversão de 50% não apresentou comportamento similar ao dos demais resíduos agroindustriais, onde é observado uma redução ( $0,001-0,006 \text{ mmol min}^{-1}$ ). Por outro lado, pode-se notar que a taxa de liberação de CO para baixas conversões é superior à da gaseificação do biocarvão da biomassa bruta. Para PN não é possível ser observar a diferença, porém os dados indicam que este incremento variou de acordo com o biocarvão torrado, apresentando um valor médio de 28,50%.

Para a concentração de  $\text{CO}_2$  é possível notar que houve um aumento na liberação na gaseificação dos biocarvões de BL, CA e PN, sendo obtidos valores 0,005-0,025  $\text{mmol min}^{-1}$ , que representam um incremento de 11,89-55,46%. Como o  $\text{CO}_2$  é um produto com ausência de interesse energético, a torrefação de BL e PN resulta em um biocarvão com menos características interessantes, devido ao maior aumento na liberação de  $\text{CO}_2$ . Relacionando a taxa de liberação dos gases na conversão de 0,5, pode-se notar que o BL possui uma menor variação média, sendo de 26,36% quando comparado com os de CA (38,88%) e PN (33,09%). Deste modo, a torrefação do BL resulta em biocarvões com características interessantes, isso devido ao aumento da geração de  $\text{H}_2$  e CO comparado com o biocarvão da biomassa bruta, e baixa taxa de liberação de  $\text{CO}_2$  quando compara a gaseificação de CA e PN torrado. O incremento na liberação de  $\text{CO}_2$  para BL variou entre 0,012-0,021  $\text{mmol min}^{-1}$ , com menores valores obtidos para os sólidos torrado em condições amenas e moderadas sob baixo tempo de residência. Para PN foi observado um aumento 11,89-55,46%, o que abrange toda a faixa descrita para BL e CA, assim indicando uma grande variação. Embora a grande variação de PN, a taxa de liberação de gases foi baixa, tendo valor de incremento médio entre 0,015  $\text{mmol min}^{-1}$ . A gaseificação dos biocarvões de CM torrado resultaram em uma baixa variação no valor de  $\text{CO}_2$ , ficando entre 0,076-0,105  $\text{mmol min}^{-1}$  para a maioria dos biocarvões de CM torrado, que apresenta um incremento de 6,28-17,22%. Para CM20015 e CM30060 foi observado uma menor liberação se comparado com a da biomassa bruta, o qual teve uma redução de 2,39% e 15,68% respectivamente.

Similar ao notado na Figura 37, a liberação de  $\text{CH}_4$  não é perceptível nas figuras devido a sua baixíssima concentração, sendo valores inferiores a 0,0003  $\text{mmol min}^{-1}$  e tendo incremento da ordem de  $10^{-4}$ - $10^{-6}$   $\text{mmol min}^{-1}$ . Esses baixos valores tornam difícil a identificação de melhora nas características das reações, uma vez que estão no limite do equipamento utilizado.

De modo geral, as melhores características são notadas para os biocarvões das biomassas BL e CA torrefadas, uma vez que são obtidos elevados valores  $\text{H}_2$  e CO. Como discutido anteriormente, a torrefação dessas biomassas apresenta características interessantes para a gaseificação, dado que as características de seus sólidos e rendimento são satisfatórios e tem-se um incremento na liberação de produtos energéticos após a gaseificação com vapor de água.

Para a maioria dos sólidos torrados, é possível notar que o tempo de residência mais elevado, resulta em uma maior liberação de gases, principalmente  $\text{H}_2$ . Esse dado se torna

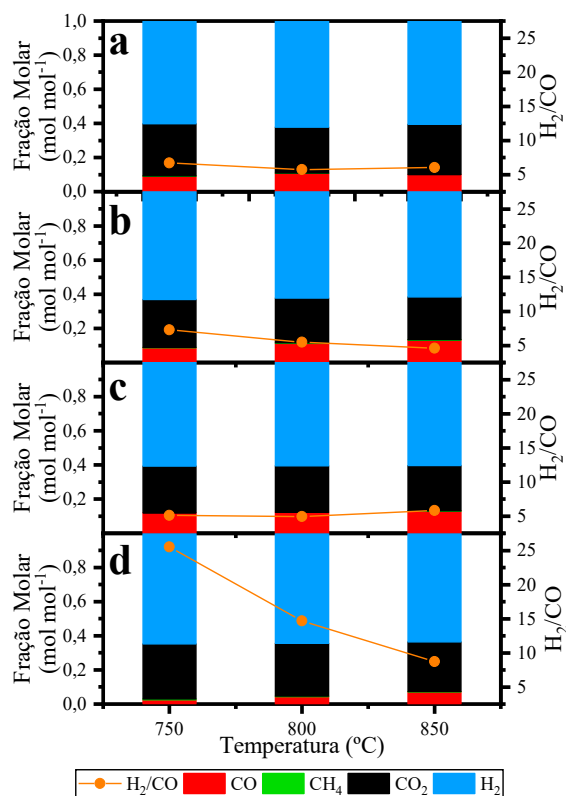


interessante, porém é necessário avaliar a aplicabilidade da torrefação para longos tempos de residência na produção de gás de síntese pela gaseificação, uma vez que uma maior quantidade de energia é necessária para a produção do sólido torrado.

#### 5.4.2 Fração molar do gás de síntese produzido pela gaseificação das biomassa brutas e torradas

Baseado nos dados de taxa de liberação dos produtos gasosos da gaseificação apresentados na Figura 37 é possível obter a concentração molar total para cada produto. Deste modo, a Figura 39 apresenta as frações molares de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para cada temperatura de gaseificação com vapor de água, onde são desconsiderados a presença do inerte na fração molar total.

Figura 39 – Relação entre fração molar de cada produto da gaseificação com vapor de água com razão H<sub>2</sub>O/Ar = 0,1/0,9 e suas respectivas razões H<sub>2</sub>/CO para cada temperatura de gaseificação de (a) BL, (b) CA, (c) CM e (d) PN



A Figura 39 mostra que a composição de H<sub>2</sub> é a mais predominante na mistura dos produtos, quando excluído o inerte (argônio). A fração molar do H<sub>2</sub> na mistura gasosa foi de aproximadamente 60% para todas as amostras (60,21-64,72%). Pode-se observar que houve uma pequena diferença entre as frações molares de H<sub>2</sub>, o qual foi de apenas 4,51% entre o maior e menor valor obtido para todos os dados experimentais. Este resultado mostra que a fração molar de H<sub>2</sub> não é dependente da reatividade ou tempo de reação, mas sim das reações características e condições do meio, tal como temperatura e pressão de vapor. As menores frações molares de H<sub>2</sub> são observados para a gaseificação a gaseificação do CM e BL, o qual apresentou um valor médio de  $60,48 \pm 0,03\%$  e  $60,99 \pm 0,79\%$ , respectivamente. Embora o CA tenha maior rendimento de biocarvão após a pirólise e disponibilidade de carbono para as reações de gaseificação (discutido no tópico 5.2.1.2), este não obteve maior fração molar de H<sub>2</sub> na mistura de gases final, obtendo valor médio de  $62,22 \pm 0,54\%$ . Por fim, o PN foi a biomassa que apresentou maior rendimento de H<sub>2</sub>, o qual obteve uma fração molar médio de  $64,19 \pm 0,47\%$ . Nota-se um contraste entre os dados obtidos para CA e PN, em relação a quantidade H<sub>2</sub>, uma vez que estes obtiveram rendimento de biocarvão e disponibilidade de carbono completamente diferentes.

Para o CO<sub>2</sub> é observado que a fração molar sofreu uma maior variação de acordo com a biomassa, onde o menor valor foi de 25,04% para CA a temperatura de gaseificação de 850 °C e o maior valor foi de 32,29% para PN sob temperatura de 750 °C. É observado uma maior variação entre as frações molares de CO<sub>2</sub> quando comparado com aquela observada para H<sub>2</sub>. A fração molar de CO<sub>2</sub> no produto gasoso final apresentou comportamento inverso ao observado para o H<sub>2</sub>, onde maiores frações foram observadas para o PN ( $30,80 \pm 1,14\%$ ), enquanto o CA apresentou os menores valores ( $26,50 \pm 1,09\%$ ). Uma menor concentração de CO<sub>2</sub> na mistura gasosa final é desejável, uma vez que essa estrutura não apresenta característica energética para aplicações energéticas. De acordo com Ning *et al.* (2018) o potássio é formado como intermediário ativo e posteriormente formando hidróxido de potássio (KOH) na presença de atmosfera com vapor de água e temperaturas superiores à 725 °C e absorvendo o CO<sub>2</sub> para a formação de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e como resultado tem-se a redução na concentração de CO<sub>2</sub>. Estas observações são similares a obtida para o atual estudo, uma vez que as biomassas agroindustriais apresentam uma maior concentração de potássio em sua estrutura.

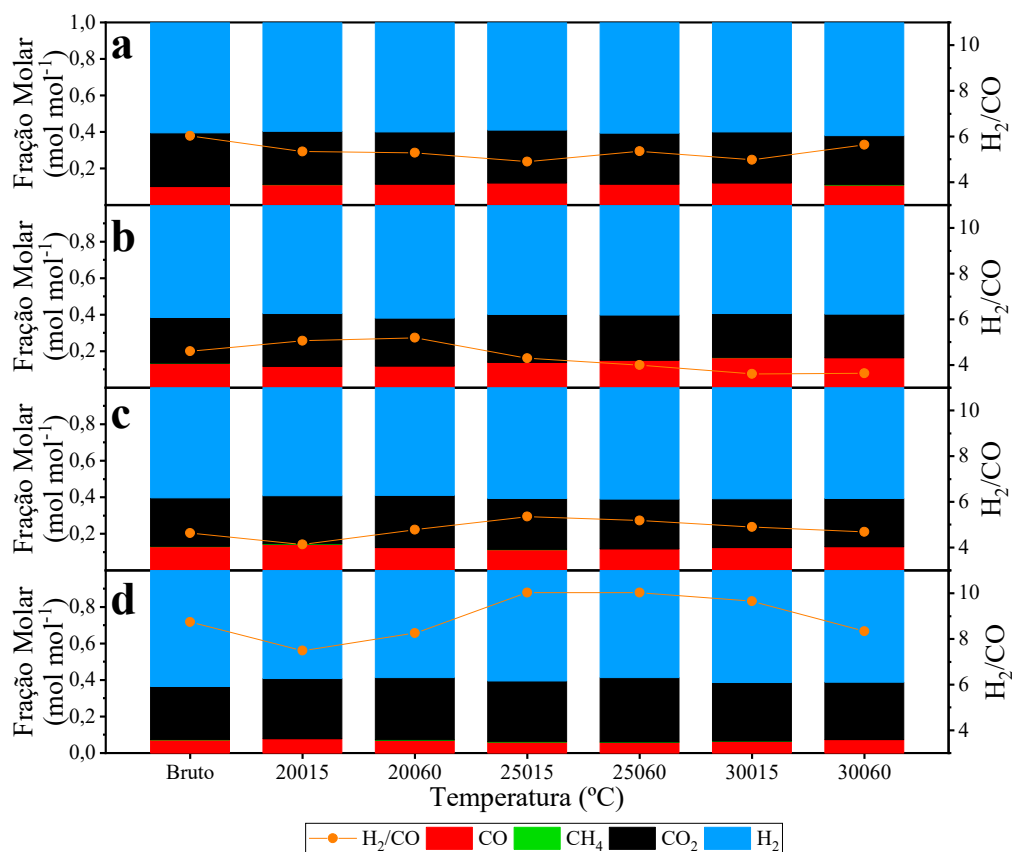
A fração molar do CO apresentou uma elevada variação em sua fração de acordo com a temperatura e biomassa. Nota-se que o PN ( $4,73 \pm 1,69\%$ ) apresentou baixíssimas concentrações molares para essa estrutura quando comparado com os resíduos agroindustriais ( $9,97 \pm 0,64\%$  para BL,  $11,12 \pm 1,64\%$  para CA e  $12,38 \pm 0,43\%$  para CM). Ning *et al.* (2018) observou que o consumo de CO<sub>2</sub> promoveu a reação de *shift* quando compostos alcalinos estão presentes, o que deslocou a reação para a formação de CO e H<sub>2</sub>. Este comportamento pode explicar a baixa concentração de CO para PN em comparação com as biomassas agroindustriais.

A fração molar de CH<sub>4</sub> na mistura gasosa final foi consideravelmente baixa, uma vez que estes foram inferiores a 0,5%. A maior concentração é observada para a gaseificação do PN a 750 °C (0,45%) e o menor valor é observado para a gaseificação do CM a 850 °C (0,06%). Estes baixos valores podem indicar que a reação de formação do metano pela desativação do sítio ativo de carbono com H<sub>2</sub> pode não ocorrer, e mesmo considerando que esta reação ocorra, o equilíbrio da reação de reforma do metano é deslocado para a formação de H<sub>2</sub>.

Na Figura 39 é possível notar que a razão de H<sub>2</sub>/CO foi praticamente constante entre os resíduos agroindustriais, o qual obteve valores entre 4,94-7,28. Para o PN é notado que o aumento da temperatura de gaseificação (razão H<sub>2</sub>O/Ar=0,1/0,9) a razão H<sub>2</sub>/CO reduziu significativamente de 25,53 em 750 °C para 8,73 em 850 °C. De acordo com Watson *et al.* (2018), a razão de H<sub>2</sub>/CO superiores a 3 são adequadas para a produção de amônia, dimetil éter e na utilização do próprio hidrogênio após processos de purificação.

Os valores das taxas de liberação dos produtos gasosas da gaseificação apresentados na Figura 38 foram utilizados para a identificação das frações molares de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para cada gaseificação com vapor de água dos biocarvões torrados de BL, CA, CM e PN, como mostrado na Figura 40.

Figura 40 - Relação entre fração molar dos produtos CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> para a gaseificação com vapor de água ( $T=850\text{ °C}$  e razão  $H_2O/Ar=0,1/0,9$ ) para cada biocarvão de biomassa torrefada de (a) BL, (b) CA, (c) CM e (d) PN



A Figura 40 mostra que não ocorreu alterações visíveis em termos de frações molares dos produtos na mistura gasosa. A fração molar do H<sub>2</sub> na mistura gasosa após a gaseificação para biocarvões das biomassas torrefadas apresentou valor médio de 60,09%, com valores entre 58,60-61,99%. Tais valores são aproximadamente similares aos observados para a gaseificação dos biocarvões da biomassa bruta (60,21-64,72%), porém com uma pequena redução na fração molar de H<sub>2</sub>. Além disso, pode-se notar que a variação entre os valores de fração molar de H<sub>2</sub> foi de 3,39%, sendo similar o obtido para a biomassa bruta (4,51%). Deste modo, pode-se sugerir que a fração de gasosa final não sofreram alteração em biomassas que passaram pré-tratamento térmico por torrefação, embora este processo melhore as características do sólido, aumente as características de reatividade, taxa de liberação de H<sub>2</sub> e CO, rendimento de biocarvão, etc.. Este resultado reforça o que foi sugerido no tópico 5.4.1, onde fração molar de H<sub>2</sub> depende das reações características e condições do meio, tal como temperatura e pressão de vapor. Assim, para obter o aumento da fração molar de H<sub>2</sub> é

necessário alteração das características do meio, processos físicos como a separação ou processos químicos por processos de reações catalíticas *in situ* e reforma dos gases.

Os resultados para os biocarvões de BL torrado mostram que a fração média  $H_2$  da mistura foi aproximadamente similar ao do uso da biomassa bruta, com uma diferença de apenas 0,39%. Por outro lado, a fração de CO aumentou em uma fração de 1,43% se comparado com os dados para o uso do biocarvão da biomassa bruta. Esses dados mostram que essa biomassa ainda apresenta características energéticas interessantes embora a redução na fração de  $H_2$ . Esta sugestão se fortalece com a redução na fração de  $CO_2$  em 1,04% em relação a biomassa bruta. Para CM é observado um similar comportamento, dado que houve uma redução na fração molar de  $H_2$  (0,02%) e  $CO_2$  (1,65%) seguido de um aumento na fração molar de CO (2,08%). A similaridade entre os resultados obtidos para CM e BL podem estar associados a reações na superfície devido a presença de metais alcalinos, porém essa influência é muito pequena devido à baixa concentração desses elementos na biomassa. Esta sugestão pode ser confirmada baseado em estudos encontrados na literatura que avaliam as características dos óxidos de metais alcalinos para o aumento na fração molar de  $H_2$  e redução na fração molar de  $CO_2$  na mistura gasosa final (CHEN *et al.*, 2017b; LAZZAROTTO *et al.*, 2020). Para CA, a fração molar de  $H_2$  reduziu em 1,43%, enquanto de CO e  $CO_2$  aumentaram em 0,92% e 0,58%, respectivamente. Similar ao observado para o biocarvão da biomassa bruta, os dados de CA mostram que estes não obtiveram aumento na fração molar de  $H_2$  diretamente associado ao rendimento de rendimento de biocarvão após a pirólise e disponibilidade de carbono para as reações de gaseificação. Por outro lado, este obteve o maior valor de fração molar médio de  $H_2$  (60,25%) entre os biocarvões das biomassas torrefadas. As menores frações molares de  $H_2$  foram obtidas para os biocarvões de PN torrado. Os valores médios da fração molar de  $H_2$  para PN foi de  $59,86 \pm 1,10\%$ , sendo este valor muito inferior ao obtido para a gaseificação com o uso do biocarvão da biomassa bruta nas mesmas condições de temperatura (63,48%). Além da fração molar do  $H_2$ , foi observado uma redução na fração molar de CO e aumento na fração molar de  $CO_2$ . Estes resultados indicam que a torrefação do PN resulta em uma redução das características energéticas dos gases produzidos após a gaseificação desse sólido.

A fração molar do CH<sub>4</sub> para todos os produtos gasosos apresentou uma baixa variação que pode ser desconsiderado, dado que a diferença entre os dados pra os biocarvões da biomassa bruta e torrefada foram inferiores a 1%.

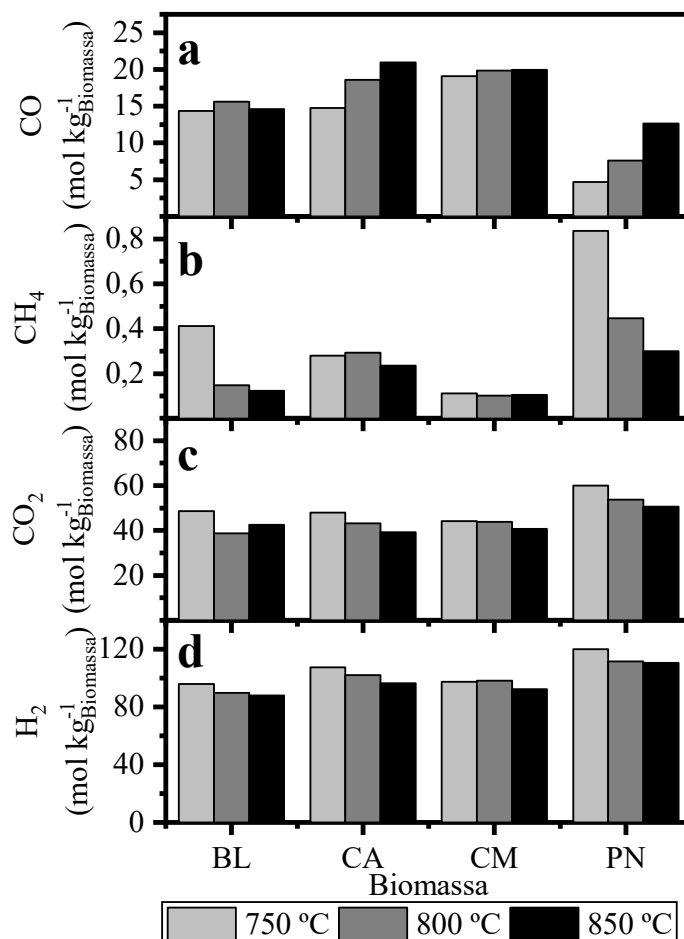
Na Figura 40 é possível observar que não houve grande variação na razão de H<sub>2</sub>/CO para a gaseificação dos biocarvões das biomassas torrefadas, onde os valores ficaram aproximadamente semelhantes ao da obtido para a biomassa bruta. A maior oscilação observada é para os biocarvões do PN torrado, o qual em temperatura moderadas apresentaram valor superior a obtida para a biomassa bruta. Para CA nota-se que a razão H<sub>2</sub>/CO aumentou para os biocarvões de CA torrado em condições amenas (aumento de aproximadamente 0,5), porém, esse valor reduziu a medida que a intensidade da torrefação foi aumentada (redução entre 0,3-1,0).

#### **5.4.3 Concentração do gás de síntese produzidos na gaseificação das biomassas brutas e torradas**

As frações molares não demonstram quantitativamente a quantidade de gases produzidos em função da massa de biomassa. Deste modo a Figura 41 apresenta as concentrações de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em relação a massa de biomassa inicialmente utilizado para a gaseificação.

É possível notar na Figura 41 que a concentração de H<sub>2</sub> ao fim da gaseificação foi entre 83,10-120,10 mol kg<sup>-1</sup><sub>biomassa</sub>, onde o os maiores valores foram observados para a gaseificação do PN. Para o H<sub>2</sub> a concentração seguiu a seguinte ordem de magnitude: PN (120,10-110,43 mol kg<sup>-1</sup><sub>biomassa</sub>) > CA (107,47-96,47 mol kg<sup>-1</sup><sub>biomassa</sub>) > CM (98,18-92,27 mol kg<sup>-1</sup><sub>biomassa</sub>) ≈ BL (95,98-88,02 mol kg<sup>-1</sup><sub>biomassa</sub>). Esse perfil seguiu similar ao observado para a fração molar da mistura final (Figura 39). A produção de H<sub>2</sub> a partir da gaseificação com vapor de água sob razão H<sub>2</sub>O/Ar =0,1/0,9 obteve uma concentração superior de aproximadamente 2 vezes comparado a concentração de CO<sub>2</sub> e 6 vezes comparado a concentração de CO.

Figura 41 – Concentrações ( $\text{mol kg}^{-1}_{\text{biomassa}}$ ) de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  na mistura gasosa da gaseificação de (a) BL, (b) CA, (c) CM, e (d) PN com razão de  $\text{H}_2/\text{CO}=0,1/0,9$

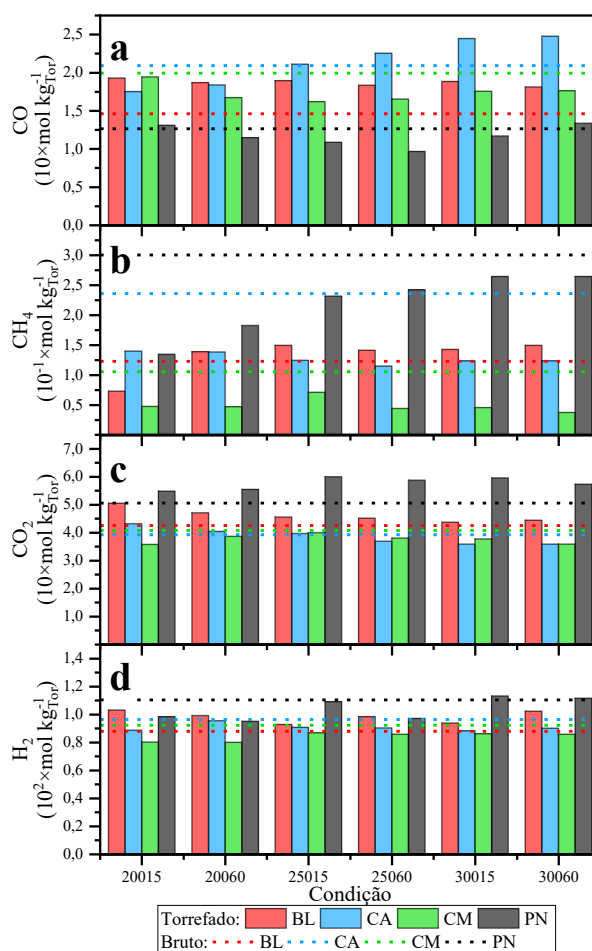


Nota-se na Figura 41 que o aumento de temperatura resultou na elevação da concentração de  $\text{CO}$  e redução da concentração do  $\text{CO}_2$ . A concentração de  $\text{CO}_2$  foi aproximadamente similar entre todas as biomassa, o qual variou entre  $59,92\text{-}38,80 \text{ mol kg}^{-1}_{\text{biomassa}}$ , apresentando uma redução média de  $3,45 \text{ mol kg}^{-1}_{\text{biomassa}}$  à medida que a temperatura de gaseificação foi elevada. Para a concentração de  $\text{CH}_4$ , é notado que os resíduos agroindustriais apresentam uma menor concentração de metano na mistura gasosa final se comparado com o PN. Este resultado pode estar associado as características físico-químicas dessas biomassa, uma vez que a composição de metais alcalinos é maior que a encontrado no PN. Kopyscinski *et al.* (2015) observou que a impregnação de potássio (12%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  em massa) em carvões livre de cinzas resulta em deslocamento de *water-shift* em vez da

formação de metano na gaseificação com vapor de água. Similar resultado foi observado por Mudge *et al.* (1985) para a gaseificação com vapor de água de madeira impregnada com 17% de  $K_2CO_3$  em massa. Deste modo, o potássio pode atuar na redução da quantidade de metano produzido nos resíduos agroindustriais. A redução de  $CH_4$  observada na Figura 41b é devido ao equilíbrio termodinâmica que limita a reação de formação de metano em temperaturas superiores a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (KOPYSCINSKI *et al.*, 2015).

A Figura 42 apresenta as concentrações de  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $H_2$  em relação a massa de biomassa torrefada inicialmente utilizado para a gaseificação, o qual foram calculadas baseado nas frações molares e volume de gás final isente de inertes.

Figura 42 – Comparação entre as concentrações ( $\text{mol kg}^{-1}_{\text{biomassa}}$ ) de  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $H_2$  na mistura gasosa da gaseificação com vapor de água (razão  $H_2O/Ar=0,1/0,9$ ) dos biocarvões de (a) BL, (b) CA, (c) CM, e (d) PN torrado e as (---) concentrações para a biomassa bruta.





A Figura 42 mostra que a alteração na composição da mistura gasosa altera com a condição de torrefação da biomassa. Para o CO (Figura 42a) é notado que a torrefação de BL resultou em um aumento na concentração final de CO para todas as condições de torrefação, estando entre 24,03-31,97% se comparado com a concentração obtido pelo uso da biomassa bruta. Para CA é observado que a concentração de CO é inferior que a obtida para a biomassa bruta quando a biomassa é torrefada em condições amenas. Por outro lado, a concentração de CO na mistura gasosa aumenta que a torrefação de CA é intensificada, podendo obter valores superiores à de CA bruto. Para CM é observado uma redução na concentração de CO no gás de síntese quando comparado com a biomassa bruta, sendo este inferior da ordem de 2,41-18,96%. Embora esta diferença observada para CM, pode-se notar que os resíduos agroindustriais apresentaram uma melhora na produção de CO, se comparado ao *pinus*. A concentração de CO para PN torrado foi inferior em todas as condições de torrefação, com exceção da condição severa em elevado tempo de residência que apresentou valor similar ao obtido para a biomassa bruta.

Para a composição de CH<sub>4</sub> (Figura 42b) no produto gasoso, pode-se observar que as biomassas provenientes dos resíduos agroindustriais apresentaram baixas concentrações de CH<sub>4</sub> (0,04-0,15 mol kg<sub>Tor</sub>) na mistura gasosa final se comparado com a de PN (0,13-0,26 mol kg<sub>Tor</sub>). Nota-se ainda que a intensidade da torrefação causou pouca variação na geração de CH<sub>4</sub> na gaseificação dos resíduos agroindustriais, enquanto para PN é observado uma gradual elevação. De modo geral, a concentração de CH<sub>4</sub> foi inferior a obtida para biomassa bruta, com exceção da gaseificação de BL torrado.

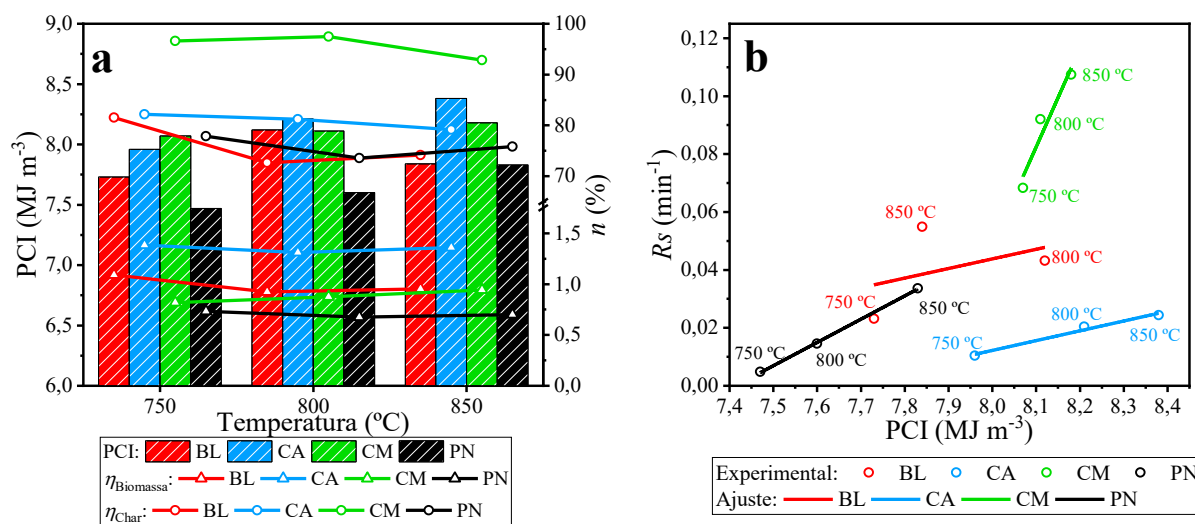
Na Figura 42c é possível notar que a intensidade da torrefação não resultou em uma grande variação na composição de CO<sub>2</sub> no gás de síntese. Para CA e CM a composição de CO<sub>2</sub> foi inferior à da biomassa bruta, com exceção de CA20015. Para BL é notado que em condições amenas a concentração de CO<sub>2</sub> foi superior as para as condições moderadas e severas, porém todos foram superiores as obtidas para o uso da biomassa bruta na gaseificação com vapor de água. Para PN foi observado um elevado valor de CO<sub>2</sub> se comparado com a gaseificação dos biocarvões dos resíduos agroindustriais e PN bruto. Este comportamento representa um aspecto negativo da realização da torrefação do *pinus*, uma vez que se tem a redução na composição de CH<sub>4</sub> e CO juntamente com a elevação da concentração de CO<sub>2</sub>, assim indicando um baixo poder calorífico do gás de síntese.

Para a composição de  $H_2$  (Figura 42d), é possível notar um aumento da concentração de  $H_2$  no gás de síntese foi obtido para a torrefação do BL, o qual foi obtido um aumento entre 5,36-16,97% em relação ao gás de síntese produzido na gaseificação da biomassa bruta. Para os demais biocarvões das biomassas torrefadas é observado uma redução na composição de  $H_2$  no gás de síntese, exceto PN em condições severas. Essa redução na composição de  $H_2$  após a torrefação pode representar um aspecto negativo para o poder calorífico da mistura gasosa.

#### 5.4.4 Poder calorífico do gás de síntese produzido pela gaseificação das biomassas brutas e torradas

A Figura 43 tem como finalidade apresentar a relação entre o poder calorífico inferior (PCI) com a reatividade a conversão de 20% ( $R_s$ ) e eficiência de conversão do carbono em gases de características energéticas.

Figura 43 – (a) Sobreposição dos dados de PCI para o gás de síntese produzido a partir da gaseificação com vapor de água ( $T=750\text{ °C}$ ,  $800\text{ °C}$  e  $850\text{ °C}$  e razão  $H_2O/Ar=0,1/0,9$ ) isente de inertes e seus respectivos rendimento energético para biomassa bruta e biocarvão e a (b) relação linear entre a reatividade e o poder calorífico inferior (PCI)



A Figura 43a mostra que para todas as condições de temperatura de gaseificação o PN apresentou valor de PCI inferior aos resíduos agroindustriais, embora o aumento da temperatura tenha resultado no aumento da concentração de gases e redução na composição

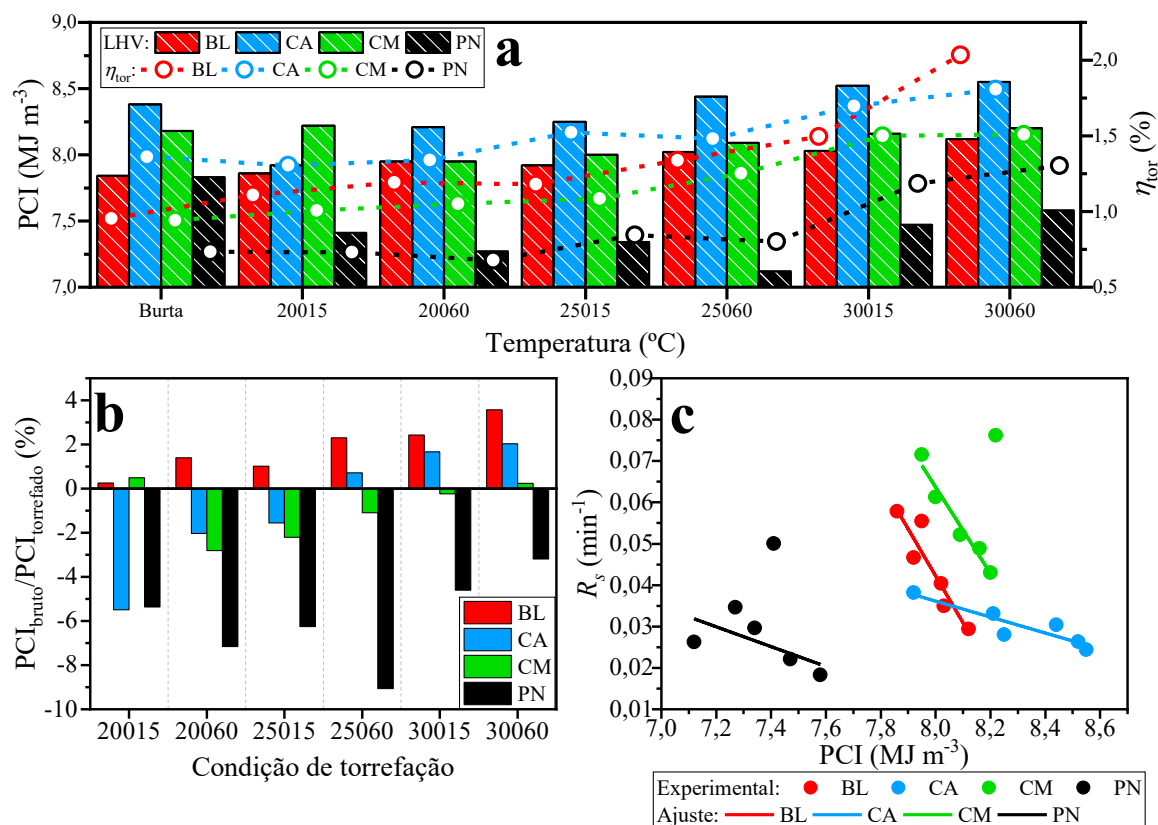
de CO<sub>2</sub> no produto gasoso da gaseificação de PN. O valor de PCI obtido para PN ficou entre 7,47-7,83 MJ kg<sup>-1</sup>. Entre os resíduos agroindustriais, é observado um maior valor de PCI para CM, que reduz com o aumento da temperatura de gaseificação enquanto o PCI para CA aumenta. O maior valor de PCI obtido nesse estudo foi para a gaseificação do CA na temperatura de 850 °C, o qual foi 8,38 MJ kg<sup>-1</sup>. Comparando os resultados em Figura 41 e Figura 43a nota-se que a característica energética do gás de síntese de CA é superior ao PN, embora a menor concentração de H<sub>2</sub> na mistura gasosa de CA. Este resultado mostra que a distribuição de gases de CA tem um potencial energético superior ao PN, possivelmente devido a menor concentração de CO<sub>2</sub> na mistura. BL apresentou uma redução no valor de PCI quando a gaseificação ocorreu a 850 °C, ficando com valor próximo aquele observado para PN. Quando observado a eficiência energética de conversão é possível notar que o maior valor de  $\eta$  foram observadas para CM em todas as condições, onde os valores foram superiores a 80%, com valor máximo de 97,47%. Isto indica que a conversão do biocarvão de CM resulta em um gás de síntese com características energéticas aproximadamente similares ao seu biocarvão. Para as demais biomassas, a eficiência de conversão ficou entre 72,62-82,18%, onde o PN teve eficiência inferior a 80% em todas as condições de temperatura utilizadas nesse estudo. Este comportamento indica que a conversão do biocarvão do PN perde aproximadamente 25% de eficiência energética. Quando observamos a eficiência de conversão energética em relação aos dados da biomassa bruta é possível notar que o valor de  $\eta$  cai drasticamente, atingindo valores inferiores a 2%. Isto ocorre devido a etapa de pirólise eliminar uma elevada concentração de hidrocarbonetos que constituem as biomassas. Deste modo, quando as condições de temperatura de gaseificação são atingidas, uma baixa fração de massa inicial é mantida, assim reduzindo a eficiência. Analisando esses dados nota-se uma alteração no comportamento do valor de  $\eta$  entre as biomassas, onde CA torna-se a biomassa de maior eficiência de conversão energética ( $\eta_{\text{biomassa}}=1,31-1,38\%$ ). Este resultado pode estar associado ao maior rendimento de carbono e da composição do gás de síntese. Comparando com PN, nota-se que a eficiência de conversão energética obtida para CA foi aproximadamente o dobro da observada para PN. Esses dados mostram o potencial energético dos resíduos agroindustriais para a aplicação em sistemas de gaseificação com vapor de água para a produção de gás de síntese rico em hidrogênio.

A Figura 43b mostra que aumento no valor de  $R_s$  para PN, CA e CM resultam em um comportamento aproximadamente linear com o valor de PCI, cujo coeficiente de determinação foi superior a 0,9 (0,9397 para CA, 0,9760 para CM e 0,9978 para PN). PN apresentou uma inclinação na reta superior a CA, indicando que o valor de PCI aumenta mais rapidamente para o PN ( $R_s=0,0803\text{PCI}-0,5956$ ) que para o CA ( $R_s= 0,0339\text{PCI}-0,2586$ ). Para CM ( $R_s= 0,3410\text{PCI}-2,6792$ ), é possível notar uma grande inclinação da reta, indicando que o aumento da temperatura aumenta bastante a reatividade, porém o poder calorífico do gás não apresenta grande aumento. Este comportamento pode ser observado pelo coeficiente angular da reta, que foi muito superior aos obtidos para PN e CA. A relação entre  $R_s$  e PCI para BL não apresentou uma satisfatória relação linear ( $R^2=0,1726$ ). Para estas biomassas foi notado um aumento no valor de  $R_s$  com a temperatura de gaseificação (Figura 35), entretanto houve uma variação na composição de produtos gasoso (Figura 41), o que possivelmente resultou no desvio observado na Figura 43b para BL.

Para avaliar o poder calorífico e rendimento energético, é apresentado a Figura 44 que tem como finalidade apresentar a relação entre o poder calorífico inferior (PCI) com a reatividade a conversão de 20% ( $R_s$ ) e eficiência de conversão do carbono em gases de características energéticas.

A Figura 44a-b mostra que o uso da torrefação em BL resultou em um aumento no poder calorífico do gás de síntese, sendo este na faixa de 0,25-3,57%. Dentre os resíduos agroindustriais, o BL resultou em melhora nas características energéticas quando comparado com a biomassa bruta. Para CA, é possível notar uma redução no valor de PCI para o gás de síntese após a gaseificação dos biocarvões de CA torrado em condições amenas (5,49%) como observado na Figura 44b, o qual aumenta à medida que a torrefação se intensifica, entretanto o aumento máximo atingido é de 2,03%. Para CM é notado um baixo poder calorífico em comparação com a biomassa bruta, este comportamento pode ser observado na Figura 44b, com baixo aumento para CM20015 e CM30060. Os menores valores de PCI foi observado para PN, onde todos foram inferiores aos obtidos para a gaseificação do PN bruto. Este baixo valor pode ser notado pela Figura 44b onde a razão entre  $\text{PCI}_{\text{bruta}}/\text{PCI}_{\text{torrado}}$  mostra um grande declínio do poder calorífico, que atinge um valor máximo de 9,06%.

Figura 44 - (a) Sobreposição dos dados de PCI para o gás de síntese produzido a partir da gaseificação com razão  $H_2O/Ar = 0,1/0,9$  dos biocarbões das biomassas (BL, CA, CM e PN) torrefadas isente de inertes e seus respectivos rendimento energético para biomassa torrefada, (b) razão entre os valores de PCI para o gases de síntese produzidos a partir do uso da biomassa bruta e da biomassa torrefada e a (c) relação linear entre a reatividade e o poder calorífico inferior (PCI) dos gases de síntese produzidos a partir do uso da biomassa torrefada



Quando observamos a eficiência de conversão energética em relação aos dados da biomassa torrefada é possível notar que o valor de  $\eta$  aumenta em relação a biomassa bruta, o que mostra um aumento na eficiência de conversão. Os maiores valores de  $\eta$  são observados para os resíduos agroindustriais, onde o CA apresenta o maior valor para a gaseificação do sólido torrado em condições amenas e moderadas, enquanto BL apresenta altos valores em condições severas. Nota-se que a torrefação dos resíduos agroindustriais resultam em características positivas para o poder calorífico do gás de síntese, onde pode-se sugerir o uso da torrefação a 250 °C e baixos tempos de residência. Diferente dos resíduos agroindustriais, a torrefação do *pinus* não resulta em melhores características energética, assim, de acordo com

os dados obtidos, a realização da torrefação para a aplicação na gaseificação não é aconselhável para a sua aplicação na gaseificação com vapor de água.

A Figura 44c mostra uma relação linear entre os dados de reatividade em poder calorífico inferior do gás de síntese da gaseificação dos biocarvões das biomassas torrefadas. O melhor ajuste linear é observado para CA e BL, cujo coeficiente de determinação fora 0,8348 e 0,7437, respectivamente. Para essas biomassas o ajuste linear resultou na relação  $R_s = -0,1132PCI + 0,9481$  para BL e  $R_s = -0,0193PCI + 0,1903$  para CA. Para CM e PN é notado uma elevada dispersão dos dados, deste modo os pontos que ficaram fora do ajuste foram desconsiderados para a avaliação qualitativa. Nesse contexto, o ajuste linear resultou na relação  $R_s = -0,1042PCI + 0,8972$  para CM e  $R_s = -0,0240PCI + 0,2024$  para PN. Estes perfis podem ser usados para avaliação qualitativa para o entendimento do efeito da torrefação e reatividade no poder calorífico do gás de síntese.

## 6 CONCLUSÃO

Neste documento foram apresentados os resultados do estudo da gaseificação de diferentes biomassas com vapor de água, bem como o efeito da torrefação sobre a distribuição dos produtos gasosos. As principais conclusões foram distribuídas em seis grandes grupos (características físico-química, comportamento térmico, rendimento de biocarvão, reatividade na gaseificação, cinética e características do gás de síntese), o qual são apresentadas a seguir:

- Característica físico-químicas:

Os resíduos agroindustriais apresentaram características físico-químicas diferentes entre si. Esses diferentes resultados foram destacados pela análise elementar, análise imediata e poder calorífico. Por outro lado, se comparadas com a biomassa comercial, como o *pinus*, as características foram aproximadamente similares. Todos os resíduos apresentaram teor de cinzas e carbono fixo superior ao *pinus*, e com menores valores de material volátil. Esses resultados também refletiram no poder calorífico, sendo menor para os resíduos agroindustriais em relação ao *pinus*. A composição das cinzas também é determinante para a aplicação dessas biomassas em processos de gaseificação, dado que os índices B/A, BAI e FuI indicaram uma maior probabilidade de formação de escória e incrustações com o uso de biomassa agroindustriais. Assim necessitando de estudos práticos e a possível avaliação de técnicas economicamente viáveis para redução desses compostos, por exemplo, co-combustão com *pinus*.

Pela comparação dos dados das características físico-químicas entre biomassas brutas e torrefadas, pode-se observar que a torrefação reduz o teor de voláteis e aumenta o teor carbono fixo, além de melhorar as características da umidade. Isso resultou num aumento do poder calorífico à medida que a intensidade de torrefação é aumentada.

Pelos perfis de perda de massa do material torrado e características dos gases da pirólise, pode-se sugerir que a torrefação a 250 °C é a mais adequada para esses tipos de biomassa. Esta sugestão deve-se ao fato de que essa temperatura proporcionou um sólido de características intermediárias entre o biocarvão (produzido acima de 300 °C) e a biomassa bruta.

- Comportamento térmico:

O comportamento da pirólise das biomassas resíduos mostrou-se complexo, tendo a presença de mais de um pico de elevada taxa de perda de massa, o que é diferente do *pinus*, e indica uma diferente distribuição lignocelulósica. Notou-se ainda que o aumento da taxa de aquecimento resultou na redução da geração de gases não-condensáveis e, conseqüentemente, pode ter resultado no aumento da fração de compostos semivoláteis e condensáveis.

Os principais grupos detectados na fração condensável da pirólise usando a termobalança foram os furanos, ácidos, cetonas e fenóis. Os compostos detectados, como HMF e fenóis apresentam podem ser utilizados em processos químicos para produção de diferentes produtos. A composição dos gases condensáveis ainda pode ser utilizada para a geração de calor para o processo de torrefação, ou no auxílio das reações endotérmicas da gaseificação com vapor de água.

Na torrefação das biomassas foi observado que os resíduos agroindustriais têm maior eliminação de voláteis se comparado com o *pinus*, o que melhora as características desses resíduos para posterior aplicação térmica. Os principais gases liberados durante a torrefação foram o CO<sub>2</sub> e CO. Ao final da torrefação, os maiores rendimentos de sólido torrado em condições 200 °C e 250 °C foi observada para o PN, enquanto os resíduos agroindustriais têm maior rendimento em condições 300 °C com elevado tempo de residência. Este perfil pode ser notado por meio da TSI, onde para os resíduos agroindustriais o perfil do TSI é similar e com elevada variação com o tempo e temperatura, enquanto o PN é mais estável em intensidades 200 °C e 250 °C.

- Rendimento de biocarvão:

O rendimento de biocarvão foi superior para a pirólise dos resíduos agroindustriais, o qual foi superior aos 19,12% obtidos para o *pinus*. Entretanto, a fração de carbono presente na estrutura do biocarvão do *pinus* ainda foi superior ao dos resíduos agroindustriais. Quando observado a relação de rendimento de biocarvão e conteúdo de carbono, notou-se que os biocarvões de BL, CM e PN tem conteúdo de carbono em massa similares, enquanto de CA foi superior. O rendimento do biocarvão quando as biomassas torrefadas são pirolisadas se eleva à medida que a intensidade de torrefação é aumentada, onde o aumento no rendimento em relação a biomassa bruta foi entre 13 - 150%. Na condição moderada, o rendimento de biocarvão aumentou da ordem de 35,82-58,15% e apresentando pequena diferença entre os



tempos de residência, assim sugestionando a condição moderada e baixos tempos de residência para a produção de biocarvão cujo rendimento médio foi de 45,44%.

- Cinética:

Para a torrefação das biomassas brutas, o método de duas etapas foi mais adequado para a descrição de perfil de decomposição, com exceção para o CM em condições severas. Nessa condição foi possível notar um comportamento complexo para CM, assim, um melhor ajuste pode ser obtido para um método mais sofisticado, todavia, os dados obtidos no estudo são satisfatórios para futuras aplicações. A energia de ativação para formação do intermediário apresentou a ordem BL>CM>PN>CA, enquanto para a formação do produto torrado teve a seguinte ordem: CM>CA>PN>BL. Os valores de  $E_a$  variaram entre 9,71-19,35 kJ mol<sup>-1</sup> e 3,04-96,76 kJ mol<sup>-1</sup>, para [A]→[A\*] e [A\*]→[P], respectivamente.

Na cinética da pirólise foi observado uma distribuição diferente de pseudo-componentes nas biomassas quando usado a deconvolução, que levou à uma variação nos parâmetros cinéticos. Para os valores de  $E_a$  apresentaram valores da ordem: pHC1: CA>BL>PN>CM, pHC2: PN>CM>CA>BL, pCL: PN>CM>BL>CA, pLG: BL>CM>CA>PN. O valor médio de  $E_a$  obtido ficou entre 54,97-103,03 kJ mol<sup>-1</sup>, 106,88-182,52 kJ mol<sup>-1</sup>, 145,59-205,62 kJ mol<sup>-1</sup> e 227,30-391,29 kJ mol<sup>-1</sup> para pHC1, pHC2, pCL e pLG, respectivamente. Similarmente, os modelos de reação variaram de acordo com a biomassa e o pseudo-componentes, assumindo diversos mecanismos como, n-ordem, contração geométrica e nucleação Avrami-Erofeyev.

Para a gaseificação das biomassas brutas e torrefada foi observado que os melhores ajustes aos dados experimentais são obtidos para modelos MPRM ( $R^2>0,9$ ), o qual consegue descrever os perfis de reatividade para diferentes faixas de conversão. Com os dados ajustados e o modelo determinado verificou-se que o valor de  $E_a$  apresentou a ordem PN>BL>CA>CM, onde os valores obtidos para  $E_a$  variou entre 43,37-186,33 kJ mol<sup>-1</sup> e  $k_0$  variou entre  $5,02 \times 10^0$ - $6,17 \times 10^6$  min<sup>-1</sup>.

A reatividade para a gaseificação das biomassas brutas apresentou a ordem CM>BL>CA>PN, para todas as temperaturas utilizada. Foi observado que o incremento da temperatura provocou o aumento na reatividade das biomassas brutas. Para as biomassas torrefadas, foi observado um efeito de redução na reatividade e aumento do tempo de

conversão de carbono à medida que a intensidade de torrefação foi aumentada. Porém, para as torrefações de CA e PN a 200 °C foi observado um aumento da reatividade e valores aproximadamente similares ao da biomassa bruta na condição de torrefação a 250 °C. Embora o aumento da reatividade de PN e CA, a ordem de reatividade para a gaseificação das biomassas torrefadas foram  $CM > BL > CA \approx PN$ .

- Distribuição dos produtos gasosos:

Na pirólise das biomassas brutas, observou-se que o  $CO_2$  são os principais produtos dos gases não-condensáveis, com concentração entre 5,53-11,91 mol  $kg^{-1}_{biomassa}$ , enquanto os demais gases apresentam concentração inferior a 3,79 mol  $kg^{-1}_{biomassa}$ . Notou-se ainda que a taxa de aquecimento proporcionou uma redução na concentração dos gases não-condensáveis, embora esta seja pequena. Este comportamento resulta na mudança da direção da reação para a formação de gases condensáveis e semivoláteis.

Na torrefação, os principais gases não-condensáveis liberados das biomassas brutas foi o CO e  $CO_2$ . Isto proporcionou um maior rendimento na produção de  $H_2$  e  $CH_4$  e redução na geração de quando estes sólidos torrados passam por um processo de pirólise, sendo uma característica interessante par aplicação energética. A redução de  $CO_2$  foi de 5,53-11,91 mol  $kg^{-1}_{biomassa}$  para a biomassa bruta à 4,64-7,91 mol  $kg^{-1}_{torrado}$  para a biomassa torrefada a 300 °C.

Na gaseificação das biomassas brutas foi observado que os maiores rendimento em hidrogênio foram obtidos para o PN, porém, com pequena variação em relação aos resíduos agroindustriais. A concentração de CO foi superior para os resíduos agroindustriais, com menor liberação de  $CO_2$  e  $CH_4$ . Os valores de  $H_2/CO$  foram superiores a 4,9, sendo esse dado favorável para a produção de combustíveis via síntese Fischer-Tropsch e de amônia para agroindústria ou energética (armazenar energia).

Quando comparado o efeito da torrefação sobre distribuição dos produtos da gaseificação, observou-se um aumento na geração de  $H_2$  em função da conversão para a gaseificação dos resíduos agroindustriais torrados em comparação com sua forma bruta. O tempo de residência não trouxe grande diferença na liberação de  $H_2$ , se comparação com os dados da biomassa bruta, assim, reforçando a sugestão dos baixos tempos de residência. A torrefação não afetou para a grande alteração na  $H_2/CO$ , apresentando valores aproximadamente similares os resíduos agroindustriais e uma oscilação para o *pinus*. Em relação a concentração final dos gases, foi obtido uma redução de  $H_2$  no gás de síntese para

CA, CM e PN, exceto PN em condições severas. Para BL, os resultados foram satisfatórios, uma vez que a concentração de H<sub>2</sub> no gás de síntese aumentou para todas as condições de torrefação, onde foi observado um aumento de 88,02 mol kg<sup>-1</sup><sub>biomassa</sub> para valores entre 92,74-102,96 mol kg<sup>-1</sup><sub>torrado</sub>. Para os demais gases, foi observado maiores concentrações de CO e menores concentração de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> nos resíduos agroindustriais quando comparado ao *pinus*. Para CA e CM houve uma redução na concentração de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Esses resultados mostram características promissoras para a aplicação da torrefação nas biomassas para posterior aplicação na gaseificação, tendo o BL como melhores características. Observou-se ainda que o valor de  $\eta$ , parâmetro que leva em conta o poder calorífico do gás, aumentou de 0,5-1,5% para 0,7-2,03% quando um sólido torrado é utilizado, onde esse valor aumenta com a intensidade da torrefação. De modo geral, os resíduos agroindustriais apresentaram maiores valores de  $\eta$  quando submetidos a torrefação.

## 7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

1. Experimentos de gaseificação dos voláteis e biocarvões dos resíduos agroindustriais a fim de aumentar o rendimento do gás de síntese pela reação de reforma dos voláteis e interação voláteis-biocarvão.
2. Realizar estudo techno-econômico do potencial nacional para a instalação de sistemas de torrefação de resíduos, utilizando como possíveis fontes de energia o aproveitando do calor liberada durante outros processos industriais e energia solar, com objetivo de valorização e redução da demanda energética.
3. Aprofundar o estudo sobre o efeito da composição mineral das biomassas agroindustriais na gaseificação com vapor de água por meio da variação de proporção dos principais componentes em uma mistura padrão contendo celulose, hemicelulose e lignina;
4. Comparar as características físico-químicas em relação gaseificação com vapor de água (com biomassa torrefada ou não) de diversas biomassas nacionais e propor uma expressão empírica que possua como resposta a possível aplicabilidade dessas biomassas e/ou necessidade de pré-tratamento para gaseificação
5. Realizar estudos de co-gaseificação entre *Pinus* e biomassas residuais torrefadas
6. Realização de balanço de energia e exergia do processo global, considerando energia utilizada, conteúdo energético dos produtos e perdas
7. Realização de levantamento das principais regiões que apresentam geração de resíduos agroindustriais que possam ser utilizados para a produção de H<sub>2</sub>, suprimindo da demanda local e/ou criando unidade para valorização dos resíduos

## REFERÊNCIAS

- ÁBREGO, J.; PLAZA, D.; LUÑO, F.; ATIENZA-MARTÍNEZ, M.; GEA, G. Pyrolysis of cashew nutshells: Characterization of products and energy balance. **Energy**, v. 158, p. 72–80, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.011>.
- AHMAD, M. S.; MEHMOOD, M. A.; AL AYED, O. S.; YE, G.; LUO, H.; IBRAHIM, M.; RASHID, U.; ARBI NEHDI, I.; QADIR, G. Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass ( *Urochloa mutica* ) for its bioenergy potential. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 708–713, 2017. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.090>.
- AKKACHE, S.; HERNÁNDEZ, A.-B.; TEIXEIRA, G.; GELIX, F.; ROCHE, N.; FERRASSE, J. H. Co-Gasification of Wastewater Sludge and Different Feedstock: Feasibility Study. **Biomass and Bioenergy**, v. 89, p. 201–209, 2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.03.003>.
- ALHUMADE, H.; DA SILVA, J. C. G.; AHMAD, M. S.; ÇAKMAN, G.; YILDIZ, A.; CEYLAN, S.; ELKAMEL, A. Investigation of pyrolysis kinetics and thermal behavior of Invasive Reed Canary (*Phalaris arundinacea*) for bioenergy potential. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p. 385–392, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.018>.
- ALI, D. A.; GADALLA, M. A.; ABDELAZIZ, O. Y.; HULTEBERG, C. P.; ASHOUR, F. H. Co-Gasification of Coal and Biomass Wastes in an Entrained Flow Gasifier: Modelling, Simulation and Integration Opportunities. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 37, p. 126–137, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.044>.
- ALTAMAR CONSUEGRA, A. D. S. **Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO<sub>2</sub>**. 2013. 148f. Dissertação (Mestrado) - curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- ÁLVAREZ, A.; NOGUEIRO, D.; PIZARRO, C.; MATOS, M.; BUENO, J. L. Non-oxidative torrefaction of biomass to enhance its fuel properties. **Energy**, v. 158, p. 1–8, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.009>.
- ALVES, J. L. F. **Valorização de resíduos agroindustriais de mamona e de algaroba por meio do processo de pirólise**. 2016. 95f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; COSTA, R. L.; DOS SANTOS JUNIOR, S. F.; DA SILVA FILHO, V. F.; MOREIRA, R. D. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Investigation of the bioenergy potential of microalgae *Scenedesmus acuminatus* by physicochemical characterization and kinetic analysis of pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, n. 6, p. 3269–3280, 2019a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-018-7506-2>.

ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DA SILVA FILHO, V. F.; ALVES, R. F.; DE ARAUJO GALDINO, W. V.; ANDERSEN, S. L. F.; DE SENA, R. F. Determination of the Bioenergy Potential of Brazilian Pine-Fruit Shell via Pyrolysis Kinetics, Thermodynamic Study, and Evolved Gas Analysis. **Bioenergy Research**, 2019b. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-019-9964-1>.

ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DA SILVA FILHO, V. F.; ALVES, R. F.; DE ARAUJO GALDINO, W. V.; DE SENA, R. F. Kinetics and thermodynamics parameters evaluation of pyrolysis of invasive aquatic macrophytes to determine their bioenergy potentials. **Biomass and Bioenergy**, v. 121, p. 28–40, 2019c. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.12.015>.

ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DE SENA, R. F.; MOREIRA, R. D. F. P. M.; JOSÉ, H. J. CO<sub>2</sub> Gasification of Biochars Prepared from Agroindustrial Waste: a Kinetic Study. In: 26th European Biomass Conference and Exhibition Proceedings, May, Copenhagen. **Anais... Copenhagen**: 2018. <http://dx.doi.org/10.5071/26thEUBCE2018-2CV.4.20>.

ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DI DOMENICO, M.; GALDINO, W. V. D. A.; ANDERSEN, S. L. F.; ALVES, R. F.; DE SENA, R. F. Exploring Açaí Seed (*Euterpe Oleracea*) Pyrolysis Using Multi-Component Kinetics and Thermodynamics Assessment Towards Its Bioenergy Potential. **BioEnergy Research**, v. 14, n. 1, p. 209–225, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-020-10175-y>.

ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; MUMBACH, G. D.; DE SENA, R. F.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Prospection of Catole Coconut (*Syagrus Cearensis*) as a New Bioenergy Feedstock: Insights from Physicochemical Characterization, Pyrolysis Kinetics, and Thermodynamics Parameters. **Renewable Energy**, v. 181, p. 207–218, 2022. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.053>.

ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; MUMBACH, G. D.; DOMENICO, M. D.; DA SILVA FILHO, V. F.; DE SENA, R. F.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. Insights into the Bioenergy Potential of Jackfruit Wastes Considering Their Physicochemical Properties, Bioenergy Indicators, Combustion Behaviors, and Emission Characteristics. **Renewable Energy**, v. 155, p. 1328–1338, 2020. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.025>.

ARREGI, A.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 696–719, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089>.

ASTM. E1755-01: Standard Test Method for Ash in Biomass. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.n.]p. 3.

ASTM. D4326-13: Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence. In: **Annual Book of ASTM Standards**. [s.n.]

ASTM. D5373-08: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke. In: **Annual Book of ASTM Standards**. ASTM International.p. 4.

ASTM. E1131-20: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. In: **Annual Book of ASTM Standards**. ASTM International. 08p. 1–6.

AWANG, A. N.; MOHAMED, A. R.; MOHD SALLEH, N. H.; HOO, P. Y.; KASIM, N. N. Torrefaction of *Leucaena Leucocephala* under isothermal conditions using the Coats–Redfern method: kinetics and surface morphological analysis. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-019-01659-w>.

BALOCH, H. A.; NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M. T. H.; RIAZ, S.; JATOI, A. S.; DUMBRE, D. K.; MUBARAK, N. M.; SRINIVASAN, M. P.; GRIFFIN, G. J. Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5101–5118, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.050>.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. [s.l.], . 2. ed. Academic Press. 2013. 551 p. ISBN 9780123964885

BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. Modeling kinetics-transport interactions during biomass torrefaction: The effects of temperature, particle size, and moisture content. **Fuel**, v. 137, p. 216–229, 2014. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.047>.

BATISTELLA, L. **Avaliação das emissões gasosas geradas na combustão de lodo de esgoto sanitário em combustor de leito móvel**. 2015. 162f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

BATISTELLA, L.; SILVA, V.; SUZIN, R. C.; VIRMOND, E.; ALTHOFF, C. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Gaseous emissions from sewage sludge combustion in a moving bed combustor. **Waste Management**, v. 46, p. 430–439, 2015. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.039>.

BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D. A Random Pore Model for Fluid-solid Reactions: I. Isothermal, Kinetic Control. **AIChE Journal**, v. 26, n. 3, p. 379–386, 1980. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690260308>.

BORK, J. A. **Caracterização e avaliação das emissões do uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico**. 2011. 147f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

BRONSON, B.; GOGOLEK, P.; MEHRANI, P.; PRETO, F. Experimental investigation of the effect of physical pre-treatment on air-blown fluidized bed biomass gasification. **Biomass and Bioenergy**, v. 88, p. 77–88, 2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.03.009>.

CAI, J.; HE, Y.; YU, X.; BANKS, S. W.; YANG, Y.; ZHANG, X.; YU, Y.; LIU, R.; BRIDGWATER, A. V. Review of physicochemical properties and analytical characterization

of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 309–322, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.072>.

CARDOEN, D.; JOSHI, P.; DIELS, L.; SARMA, P. M.; PANT, D. Agriculture biomass in India: Part 1. Estimation and characterization. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 102, p. 39–48, 2015. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.06.003>.

CHAI, M.; XIE, L.; YU, X.; ZHANG, X.; YANG, Y.; RAHMAN, Md. M.; BLANCO, P. H.; LIU, R.; BRIDGWATER, A. V.; CAI, J. Poplar Wood Torrefaction: Kinetics, Thermochemistry and Implications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 143, p. 110962, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.110962>.

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, 2002. [s.n.]. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4).

CHEN, C.; JI, G.; MU, L.; ZHANG, Y.; LI, A. Comprehensive Research on the Solid, Liquid, and Gaseous Products of Rice Husk and Rice Straw Torrefaction. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 3, p. 687–697, 2021a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1039/D0SE01701A>.

CHEN, D.; GAO, A.; MA, Z.; FEI, D.; CHANG, Y.; SHEN, C. In-depth study of rice husk torrefaction: Characterization of solid, liquid and gaseous products, oxygen migration and energy yield. **Bioresource Technology**, v. 253, p. 148–153, 2018a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.009>.

CHEN, D.; ZHENG, Z.; FU, K.; ZENG, Z.; WANG, J.; LU, M. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. **Fuel**, v. 159, p. 27–32, 2015a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.078>.

CHEN, H.; CHEN, X.; QIN, Y.; WEI, J.; LIU, H. Effect of Torrefaction on the Properties of Rice Straw High Temperature Pyrolysis Char: Pore Structure, Aromaticity and Gasification Activity. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 241–249, 2017a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.074>.

CHEN, Q.; ZHOU, J.; LIU, B.; MEI, Q.; LUO, Z. Influence of Torrefaction Pretreatment on Biomass Gasification Technology. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 14, p. 1449–1456, 2011. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1007/s11434-010-4292-z>.

CHEN, S.; SUN, Z.; ZHANG, Q.; HU, J.; XIANG, W. Steam Gasification of Sewage Sludge with CaO as CO<sub>2</sub> Sorbent for Hydrogen-Rich Syngas Production. **Biomass and Bioenergy**, v. 107, p. 52–62, 2017b. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.09.009>.

CHEN, W.-H.; ENG, C. F.; LIN, Y.-Y.; BACH, Q.-V. Independent parallel pyrolysis kinetics of cellulose, hemicelluloses and lignin at various heating rates analyzed by evolutionary computation. **Energy Conversion and Management**, v. 221, p. 113165, 2020. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113165>.

CHEN, W.-H.; FONG ENG, C.; LIN, Y.-Y.; BACH, Q.-V.; ASHOKKUMAR, V.; SHOW, P.-L. Two-Step Thermodegradation Kinetics of Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin under Isothermal Torrefaction Analyzed by Particle Swarm Optimization. **Energy Conversion and**



**Management**, v. 238, p. 114116, 2021b. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114116>.

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, 2011. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.036>.

CHEN, W.-H.; LIN, B.-J.; COLIN, B.; CHANG, J.-S.; PÉTRISSANS, A.; BI, X.; PÉTRISSANS, M. Hygroscopic transformation of woody biomass torrefaction for carbon storage. **Applied Energy**, v. 231, p. 768–776, 2018b. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.135>.

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, 2015b. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>.

CHEN, W.-H.; WU, Z.-Y.; CHANG, J.-S. Isothermal and non-isothermal torrefaction characteristics and kinetics of microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. **Bioresource Technology**, v. 155, p. 245–251, 2014. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.116>.

CHEN, Z.; WANG, M.; JIANG, E.; WANG, D.; ZHANG, K.; REN, Y.; JIANG, Y. Pyrolysis of Torrefied Biomass. **Trends in Biotechnology**, v. 36, n. 12, p. 1287–1298, 2018c. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.07.005>.

CHONG, C. T.; MONG, G. R.; NG, J. H.; CHONG, W. W. F.; ANI, F. N.; LAM, S. S.; ONG, H. C. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 180, n. September 2018, p. 1260–1267, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2018.11.071>.

**CODEMEC. Inovagro – Programa de Incentivo à Inovação Tecnológica na Produção Agrícola**, 2014. .

COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, n. 1, p. 594–608, 2014. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>.

COLLAZZO, G. C. **Gaseificação de carvões nacionais com vapor de água visando a produção de gás de síntese**. 2013. 149f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

COLLOT, A.-G. Matching gasification technologies to coal properties. **International Journal of Coal Geology**, v. 65, n. 3–4, p. 191–212, 2006. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.003>.

COSTA, R. L. **Estudo da decomposição lignocelulósica da biomassa nos processos de pirólise e de gaseificação com vapor de água**. 2019. 119f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

DA SILVA FILHO, V. F.; BATISTELLA, L.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; ALTHOFF, C. A.; MOREIRA, R. de F. P. M.; JOSÉ, H. J. Evaluation of gaseous emissions from thermal conversion of a mixture of solid municipal waste and wood chips in a pilot-scale heat generator. **Renewable Energy**, v. 141, p. 402–410, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.032>.

DA SILVA, J. C. G. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. 120f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis, Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

DA SILVA, J. C. G.; ALVES, J. L. F.; DE ARAUJO GALDINO, W. V.; DE SENA, R. F.; ANDERSEN, S. L. F. Pyrolysis kinetics and physicochemical characteristics of skin, husk, and shell from green coconut wastes. **Energy, Ecology and Environment**, v. 4, n. 3, p. 125–132, 2019a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1007/s40974-019-00120-x>.

DA SILVA, J. C. G.; ALVES, J. L. F.; GALDINO, W. V. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J.; DE SENA, R. F.; ANDERSEN, S. L. F. Combustion of pistachio shell: physicochemical characterization and evaluation of kinetic parameters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 22, 2018a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-017-8945-1>.

DA SILVA, J. C. G.; ALVES, J. L. F.; GALDINO, W. V. de A.; ANDERSEN, S. L. F.; DE SENA, R. F. Pyrolysis kinetic evaluation by single-step for waste wood from reforestation. **Waste Management**, v. 72, p. 265–273, 2018b. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.034>.

DA SILVA, J. C. G.; ANDERSEN, S. L. F.; COSTA, R. L.; MOREIRA, R. D. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Bioenergetic potential of Ponkan peel waste (*Citrus reticulata*) pyrolysis by kinetic modelling and product characterization. **Biomass and Bioenergy**, v. 131, 2019b. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105401>.

DA SILVA, J. C. G.; ANDERSEN, S. L. F.; MOREIRA, R. de F. P. M.; JOSÉ, H. J. A Comprehensive Study on By-Products of Food Processing Industry Pyrolysis Using a Thermobalance Reactor Coupled to GC-FID/TCD: Mass, Atomic and Energy Balances, Thermokinetic Modeling, Product Distribution, and Characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 156, p. 105107, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105107>.

DA SILVA, J. C. G.; DE ALBUQUERQUE, J. G.; GALDINO, W. V. de A.; DE SENA, R. F.; ANDERSEN, S. L. F. Single-step and multi-step thermokinetic study – Deconvolution method as a simple pathway for describe properly the biomass pyrolysis for energy conversion. **Energy Conversion and Management**, v. 209, p. 112653, 2020a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112653>.

DA SILVA, J. C. G.; PEREIRA, J. L. C.; ANDERSEN, S. L. F.; MOREIRA, R. de F. P. M.; JOSÉ, H. J. Torrefaction of ponkan peel waste in tubular fixed-bed reactor: In-depth bioenergetic evaluation of torrefaction products. **Energy**, v. 210, p. 118569, 2020b. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2020.118569>.

DAI, L.; WANG, Y.; LIU, Y.; RUAN, R.; HE, C.; YU, Z.; JIANG, L.; ZENG, Z.; TIAN, X. 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, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.015>.

DAI, P.; DENNIS, J. S.; SCOTT, S. A. Using an experimentally-determined model of the evolution of pore structure for the gasification of chars by CO<sub>2</sub>. **Fuel**, v. 171, p. 29–43, 2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.041>.

DE SALES, C. A. V. B.; MAYA, D. M. Y.; LORA, E. E. S.; JAÉN, R. L.; REYES, A. M. M.; GONZÁLEZ, A. M.; ANDRADE, R. V.; MARTÍNEZ, J. D. Experimental study on biomass ( eucalyptus spp.) gasification in a two-stage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents. **Energy Conversion and Management**, v. 145, p. 314–323, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.101>.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.

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. [s.n.]. [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(97\)00028-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00028-4).

DOMENICO, M. Di. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio**. 2013. 198f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

DOMENICO, M. D.; AMORIM, S. M.; COLLAZZO, G. C.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Coal Gasification in the Presence of Lithium Orthosilicate. Part 1: Reaction Kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 141, p. 529–539, 2018. Institution of Chemical Engineers. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2018.11.011>.

DU, H.; MA, X.; JIANG, M.; YAN, P.; ZHANG, Z. C. Autocatalytic Co-Upgrading of Biochar and Pyrolysis Gas to Syngas. **Energy**, v. 221, p. 119837, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2021.119837>.

DUAN, H.; ZHANG, Z.; RAHMAN, M. M.; GUO, X.; ZHANG, X.; CAI, J. Insight into Torrefaction of Woody Biomass: Kinetic Modeling Using Pattern Search Method. **Energy**, v. 201, p. 117648, 2020. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2020.117648>.

DUDYŃSKI, M.; VAN DYK, J. C.; KWIATKOWSKI, K.; SOSNOWSKA, M. Biomass Gasification: Influence of Torrefaction on Syngas Production and Tar Formation. **Fuel**

**Processing Technology**, v. 131, p. 203–212, 2015. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.018>.

DUPONT, C.; JACOB, S.; MARRAKCHY, K. O.; HOGNON, C.; GRATEAU, M.; LABALETTE, F.; DA SILVA PEREZ, D. How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics. **Energy**, v. 109, p. 430–435, 2016. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.094>.

EPA. **Method 8270E - Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry**. U.S. Environmental Protection Agency. . Acesso em: 21 dez. 2021.

EPE. **Statistical Yearbook of electricity 2019 (in Portuguese)**. Rio de Janeiro. [s.n.] 2019. 288 p.

EPE. **Brazilian Energy Balance 2021 (in Portuguese)**. Disponível em:  
<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-596/BEN2021.pdf>. Acesso em: 9 nov. 2021a.

EPE. **Brazilian Energy Balance (in Portuguese)**. Disponível em:  
<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>. Acesso em: 9 nov. 2021b.

EPE. **Baseline to support the Brazilian Hydrogen Strategy**. Empresa de Pesquisa Energética. . Acesso em: 20 out. 2021c.

FIORENTINO, G.; RIPA, M.; ULGIATI, S. Chemicals from biomass: technological versus environmental feasibility. A review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 1, p. 195–214, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.1729>.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, n. PARTB, p. 1139–1147, 2014. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.049>.

GARCIA-MARAVAR, A.; MATA-SANCHEZ, J.; CARPIO, M.; PEREZ-JIMENEZ, J. A. Critical Review of Predictive Coefficients for Biomass Ash Deposition Tendency. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 2, p. 214–228, 2017. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.joei.2016.02.002>.

GONZÁLEZ-VÁZQUEZ, M. P.; GARCÍA, R.; GIL, M. V.; PEVIDA, C.; RUBIERA, F. Unconventional Biomass Fuels for Steam Gasification: Kinetic Analysis and Effect of Ash Composition on Reactivity. **Energy**, v. 155, p. 426–437, 2018. [s.n.].  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.188>.

GOTOR, F. J.; CRIADO, J. M.; MALEK, J.; KOGA, N. Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments. **The Journal of Physical Chemistry A**, 104. v. 104, n. 46, p. 10777–10782, 2000. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0022205>.

GUL, S.; RAMZAN, N.; HANIF, M. A.; BANO, S. Kinetic, Volatile Release Modeling and Optimization of Torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, p. 44–53, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.001>.

GUO, L.; ZHAI, M.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; DONG, P. Comprehensive Coal Quality Index for Evaluation of Coal Agglomeration Characteristics. **Fuel**, v. 231, p. 379–386, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.119>.

GVR. **Hydrogen Generation Market Size, Share & Trends Analysis Report By Systems Type (Merchant, Captive), By Technology (Steam Methane Reforming, Coal Gasification), By Application, By Region, And Segment Forecasts, 2021 - 2028**. [s.n.]. . Acesso em: 9 out. 2021.

HEJAZI, B.; GRACE, J. R.; BI, X.; MAHECHA-BOTERO, A. Steam gasification of biomass coupled with lime-based CO<sub>2</sub> capture in a dual fluidized bed reactor: A modeling study. **Fuel**, v. 117, p. 1256–1266, 2014. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.083>.

HOLT, C. C. Forecasting Seasonals and Trends by Exponentially Weighted Moving Averages. **International Journal of Forecasting**, v. 20, n. 1, p. 5–10, 2004. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijforecast.2003.09.015>.

HUANG, J.; QIAO, Y.; WEI, X.; ZHOU, J.; YU, Y.; XU, M. Effect of torrefaction on steam gasification of starchy food waste. **Fuel**, v. 253, p. 1556–1564, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.142>.

IEA. **World Energy Balances 2021: Overview**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview>. Acesso em: 24 nov. 2021a.

IEA. **World Energy Outlook 2021**. [s.l.], . OECD. 2021b. ISBN 978-92-64-65460-0

IKEGWU, U. M.; OZONOH, M.; DARAMOLA, M. O. Kinetic Study of the Isothermal Degradation of Pine Sawdust during Torrefaction Process. **ACS Omega**, v. 6, n. 16, p. 10759–10769, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.1c00327>.

IRENA. **Global Bioenergy supply and demand projections: A working paper for REmap 2030**. International Renewable Energy Agency (IRENA).

IRENA. **Installed Capacity Trends**. [s.n.].

IRENA. **Renewable Power Generation Costs in 2020**. Abu Dhabi. International Renewable Energy Agency. 2020. 180 p. ISBN 978-92-9260-348-9

JERRETT, M.; ARAIN, A.; KANAROGLOU, P.; BECKERMAN, B.; POTOGLOU, D.; SAHSUVAROGLU, T.; MORRISON, J.; GIOVIS, C. A Review and Evaluation of Intraurban Air Pollution Exposure Models. **Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology**, v. 15, n. 2, p. 185–204, 2005. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1038/sj.jea.7500388>.

JERZAK, W.; KALICKA, Z.; KAWECKA-CEBULA, E.; STRAKA, R. Retention of S with Lignite Using Cedarnut Shell in the Co-combustion Process Performed in a Fluidized Bed Combustor. **Combustion Science and Technology**, v. 190, n. 4, p. 707–720, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1080/00102202.2017.1406929>.

JOSÉ, H. J. **Zur Reaktivität von Koksen aus Santa-Catarina-Steinkohle, Brasilien, bei der Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid**. 1989. 100f. PhD Thesis - Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1989.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, 2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.

KARL, J.; PRÖLL, T. Steam gasification of biomass in dual fluidized bed gasifiers: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, p. 64–78, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.09.010>.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315–17328, 2006. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/jp062746a>.

KOPYSCINSKI, J.; MIMS, C. A.; HILL, J. M. Formation of CH<sub>4</sub> during K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Catalyzed Steam Gasification of Ash-Free Coal: Influence of Catalyst Loading, H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> Ratio, and Heating Protocol. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 11, p. 6970–6977, 2015. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01538>.

LAMPROPOULOS, A.; KAKLIDIS, N.; ATHANASIOU, C.; MONTES-MORÁN, M. A.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. A.; BINAS, V. D.; KONSOLAKIS, M.; MARNELLOS, G. E. Effect of Olive Kernel Thermal Treatment (Torrefaction vs. Slow Pyrolysis) on the Physicochemical Characteristics and the CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O Gasification Performance of as-Prepared Biochars. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 57, p. 29126–29141, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.230>.

LANGUER, M. P. **Estudo da produção de bio-óleo a partir da pirólise de lodos sanitários**. 2015. 101f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

LAZZAROTTO, I. P.; FERREIRA, S. D.; JUNGES, J.; BASSANESI, G. R.; MANERA, C.; PERONDI, D.; GODINHO, M. The Role of CaO in the Steam Gasification of Plastic Wastes Recovered from the Municipal Solid Waste in a Fluidized Bed Reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 140, p. 60–67, 2020. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.009>.

LENG, L.; YUAN, X.; HUANG, H.; WANG, H.; WU, Z.; FU, L.; PENG, X.; CHEN, X.; ZENG, G. Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 8–14, 2015. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.016>.

LI, C.-Z. Importance of Volatile–Char Interactions during the Pyrolysis and Gasification of Low-Rank Fuels – A Review. **Fuel**, v. 112, p. 609–623, 2013. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.031>.

LI, L.; HUANG, Y.; ZHANG, D.; ZHENG, A.; ZHAO, Z.; XIA, M.; LI, H. Uncovering Structure–Reactivity Relationships in Pyrolysis and Gasification of Biomass with Varying Severity of Torrefaction. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6008–6017, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04649>.

LIN, B.; HE, J. Is biomass power a good choice for governments in China? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 1218–1230, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.024>.

LU, H.; GONG, Y.; AREEPRASERT, C.; DING, L.; GUO, Q.; CHEN, W.-H.; YU, G. Integration of Biomass Torrefaction and Gasification Based on Biomass Classification: A Review. **Energy Technology**, v. 9, n. 5, p. 2001108, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1002/ente.202001108>.

MA, M.; WANG, J.; BAI, Y.; LV, P.; SONG, X.; SU, W.; DING, L.; WEI, J.; YU, G. Deactivation Mechanism of Coal Char Gasification Reactivity Induced by Cow Manure Biomass Volatile–Coal Char Interactions. **Fuel**, v. 301, p. 121064, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121064>.

MAHINPEY, N.; GOMEZ, A. Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies. **Chemical Engineering Science**, v. 148, p. 14–31, 2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.03.037>.

MALLADI, K. T.; SOWLATI, T. Biomass logistics: A review of important features, optimization modeling and the new trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 587–599, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.052>.

MAMVURA, T. A.; DANHA, G. Biomass Torrefaction as an Emerging Technology to Aid in Energy Production. **Heliyon**, v. 6, n. 3, p. e03531, 2020. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03531>.

MANISALIDIS, I.; STAVROPOULOU, E.; STAVROPOULOS, A.; BEZIRTZOGLU, E. Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. **Frontiers in Public Health**, v. 8, p. 14, 2020. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>.

MARTÍN-LARA, M. A.; RONDA, A.; ZAMORA, M. C.; CALERO, M. Torrefaction of olive tree pruning: Effect of operating conditions on solid product properties. **Fuel**, v. 202, p. 109–117, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.007>.

MME. **Programa Nacional do Hidrogênio**. [s.n.]. . Acesso em: 11 nov. 2021.

MOURA-NICKEL, C. D. **Reforma de Biogás Utilizando Catalisadores em Aerogel de Ni-Y2O3-Al2O3**. 2018. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

MOURA-NICKEL, C. D.; TACHINSKI, C. G.; LANDERS, R.; DE NONI, A.; VIRMOND, E.; PETERSON, M.; MOREIRA, R. de F. P. M.; JOSÉ, H. J. Syngas production by dry

reforming of methane using lyophilized nickel catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 205, p. 74–82, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2019.04.035>.

MUDGE, L. K.; BAKER, E. G.; MITCHELL, D. H.; BROWN, M. D. Catalytic Steam Gasification of Biomass for Methanol and Methane Production. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 107, n. 1, p. 88–92, 1985. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1115/1.3267660>.

MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DE SENA, R. F.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Thermal investigation of plastic solid waste pyrolysis via the deconvolution technique using the asymmetric double sigmoidal function: Determination of the kinetic triplet, thermodynamic parameters, thermal lifetime and pyrolytic oil composition for clean. **Energy Conversion and Management**, v. 200, p. 112031, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112031>.

MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DI DOMENICO, M.; DE SENA, R. F.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Pyrolysis of cocoa shell and its bioenergy potential: evaluating the kinetic triplet, thermodynamic parameters, and evolved gas analysis using TGA-FTIR. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1007/s13399-020-01058-5>.

MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DOMENICO, M. D.; ARIAS, S.; PACHECO, J. G. A.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Prospecting Pecan Nutshell Pyrolysis as a Source of Bioenergy and Bio-Based Chemicals Using Multicomponent Kinetic Modeling, Thermodynamic Parameters Estimation, and Py-GC/MS Analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 153, p. 111753, 2022. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.111753>.

NASCIMENTO, F. R. M.; GONZÁLEZ, A. M.; SILVA LORA, E. E.; RATNER, A.; ESCOBAR PALACIO, J. C.; REINALDO, R. Bench-Scale Bubbling Fluidized Bed Systems around the World - Bed Agglomeration and Collapse: A Comprehensive Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 36, p. 18740–18766, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.036>.

NGUYEN, Q.; NGUYEN, D. D.; VOTHI, H.; HE, C.; GOODARZI, M.; BACH, Q.-V. Isothermal Torrefaction Kinetics for Sewage Sludge Pretreatment. **Fuel**, v. 277, p. 118103, 2020. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118103>.

NING, S.; JIA, S.; YING, H.; SUN, Y.; XU, W.; YIN, H. Hydrogen-Rich Syngas Produced by Catalytic Steam Gasification of Corncob Char. **Biomass and Bioenergy**, v. 117, p. 131–136, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.003>.

NIU, Y.; LV, Y.; LEI, Y.; LIU, S.; LIANG, Y.; WANG, D.; HUI, S. Biomass Torrefaction: Properties, Applications, Challenges, and Economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 115, p. 109395, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.109395>.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Biomass Combustion Systems: A Review on the Physical and Chemical Properties of the Ashes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 235–242, 2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.053>.

ÖGREN, Y.; TÓTH, P.; GARAMI, A.; SEPMAN, A.; WIINIKKA, H. Development of a Vision-Based Soft Sensor for Estimating Equivalence Ratio and Major Species Concentration



in Entrained Flow Biomass Gasification Reactors. **Applied Energy**, v. 226, p. 450–460, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.06.007>.

PACIONI, T. R. **Gaseificação de biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO<sub>2</sub>: estudo cinético**. 2013. 148f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PACIONI, T. R. **Obtenção de gás de síntese por meio da gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água**. 2017. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2017.

PACIONI, T. R.; SOARES, D.; DOMENICO, M. Di; ROSA, M. F.; MOREIRA, R. de F. P. M.; JOSÉ, H. J. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. **Waste Management**, v. 58, p. 221–229, 2016. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.021>.

PAHLA, G.; NTULI, F.; MUZENDA, E. Torrefaction of Landfill Food Waste for Possible Application in Biomass Co-Firing. **Waste Management**, v. 71, p. 512–520, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.035>.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.; GHOSAL, G. A Correlation for Calculating HHV from Proximate Analysis of Solid Fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487–494, 2005. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>.

PARTHASARATHY, P.; SHEEBA, K. N. Combined slow pyrolysis and steam gasification of biomass for hydrogen generation-a review. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 2, p. 147–164, 2015. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1002/er.3218>.

PATUZZI, F.; BASSO, D.; VAKALIS, S.; ANTOLINI, D.; PIAZZI, S.; BENEDETTI, V.; CORDIOLI, E.; BARATIERI, M. State-of-the-Art of Small-Scale Biomass Gasification Systems: An Extensive and Unique Monitoring Review. **Energy**, v. 223, p. 120039, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2021.120039>.

PRONOBIS, M. Evaluation of the Influence of Biomass Co-Combustion on Boiler Furnace Slagging by Means of Fusibility Correlations. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 4, p. 375–383, 2005. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.003>.

PUIG-ARNAVAT, M.; HERNÁNDEZ, J. A.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Artificial Neural Network Models for Biomass Gasification in Fluidized Bed Gasifiers. **Biomass and Bioenergy**, v. 49, p. 279–289, 2013. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.012>.

RAMOS-CARMONA, S.; MARTÍNEZ, J. D.; PÉREZ, J. F. Torrefaction of Patula Pine under Air Conditions: A Chemical and Structural Characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 118, p. 302–310, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.062>.

REN, S.; LEI, H.; WANG, L.; BU, Q.; CHEN, S.; WU, J. Thermal behaviour and kinetic study for woody biomass torrefaction and torrefied biomass pyrolysis by TGA. **Biosystems**

**Engineering**, v. 116, n. 4, p. 420–426, 2013. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.10.003>.

REPELLIN, V.; GOVIN, A.; ROLLAND, M.; GUYONNET, R. Modelling Anhydrous Weight Loss of Wood Chips during Torrefaction in a Pilot Kiln. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 5, p. 602–609, 2010. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.01.002>.

RIBEIRO, J.; GODINA, R.; MATIAS, J.; NUNES, L. Future Perspectives of Biomass Torrefaction: Review of the Current State-Of-The-Art and Research Development. **Sustainability**, v. 10, n. 7, p. 2323, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.3390/su10072323>.

ROWELL, R. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. [s.l.], . [s.n.] 2005. 1–703 p. ISBN 0849315883

SANSANIWAL, S. K.; PAL, K.; ROSEN, M. A.; TYAGI, S. K. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 363–384, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.038>.

SHAHABUDDIN, M.; BHATTACHARYA, S. Effect of Reactant Types (Steam, CO<sub>2</sub> and Steam + CO<sub>2</sub>) on the Gasification Performance of Coal Using Entrained Flow Gasifier. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 6, p. 9492–9501, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1002/er.6475>.

SHALABI, A. S.; SOLIMAN, K. A.; TAHA, H. O. A Comparative Theoretical Study of Metal Functionalized Carbon Nanocones and Carbon Nanocone Sheets as Potential Hydrogen Storage Materials. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 36, p. 19333–19339, 2014. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP02726D>.

SHANG, L.; AHRENFELDT, J.; HOLM, J. K.; BACH, L. S.; STELTE, W.; HENRIKSEN, U. B. Kinetic Model for Torrefaction of Wood Chips in a Pilot-Scale Continuous Reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 109–116, 2014. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.010>.

SHANG, L.; AHRENFELDT, J.; HOLM, J. K.; BARSBERG, S.; ZHANG, R.; LUO, Y.; EGSGAARD, H.; HENRIKSEN, U. B. Intrinsic Kinetics and Devolatilization of Wheat Straw during Torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 145–152, 2013. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.010>.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.193>.

SIKARWAR, V. S.; ZHAO, M.; CLOUGH, P.; YAO, J.; ZHONG, X.; MEMON, M. Z.; SHAH, N.; ANTHONY, E. J.; FENNELLS, P. S. An Overview of Advances in Biomass Gasification. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 10, p. 2939–2977, 2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1039/C6EE00935B>.

SILVA FILHO, V. F. da. **Avaliação dos gases formados no processo de pirólise e pós-combustão de resíduo sólido urbano e cavaco de madeira**. 2014. 89f. Dissertação

(Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

SILVA, I. P.; LIMA, R. M. A.; SILVA, G. F.; RUZENE, D. S.; SILVA, D. P. Thermodynamic equilibrium model based on stoichiometric method for biomass gasification: A review of model modifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, n. January, p. 109305, 2019. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2019.109305>.

SINGH, R.; SHUKLA, A.; TIWARI, S.; SRIVASTAVA, M. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 713–728, 2014. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.051>.

SINGH, S.; CHAKRABORTY, J. P.; MONDAL, M. K. Optimization of Process Parameters for Torrefaction of Acacia Nilotica Using Response Surface Methodology and Characteristics of Torrefied Biomass as Upgraded Fuel. **Energy**, v. 186, p. 115865, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2019.115865>.

SKOULOU, V.; KANTARELIS, E.; ARVELAKIS, S.; YANG, W.; ZABANIOTOU, A. Effect of Biomass Leaching on H<sub>2</sub> Production, Ash and Tar Behavior during High Temperature Steam Gasification (HTSG) Process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 14, p. 5666–5673, 2009. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.117>.

SONG, Y.; WANG, Y.; HU, X.; XIANG, J.; HU, S.; MOURANT, D.; LI, T.; WU, L.; LI, C.-Z. Effects of Volatile–Char Interactions on in-Situ Destruction of Nascent Tar during the Pyrolysis and Gasification of Biomass. Part II. Roles of Steam. **Fuel**, v. 143, p. 555–562, 2015. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.096>.

STARINK, M. J. The Determination of Activation Energy from Linear Heating Rate Experiments: A Comparison of the Accuracy of Isoconversion Methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, n. 1–2, p. 163–176, 2003. [s.n.]. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00144-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8).

STRANDBERG, M.; OLOFSSON, I.; POMMER, L.; WIKLUND-LINDSTRÖM, S.; ÅBERG, K.; NORDIN, A. Effects of temperature and residence time on continuous torrefaction of spruce wood. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 387–398, 2015. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.021>.

SUSIN, R. C. **Avaliação da concentração de compostos mono e policíclicos aromáticos dos processos de conversão térmica de lodo sanitário para uso como fonte alternativa de energia**. 2015. 161f. Tese (Doutorado) - curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

ŚWIECHOWSKI, K.; STEGENTA-DĄBROWSKA, S.; LISZEWSKI, M.; BAŁEBLEWSKI, P.; KOZIEL, J. A.; BIAŁOWIEC, A. Oxytree Pruned Biomass Torrefaction: Process Kinetics. **Materials**, v. 12, n. 20, p. 3334, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12203334>.

SYED-HASSAN, S. S. A.; WANG, Y.; HU, S.; SU, S.; XIANG, J. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 888–913, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.262>.

TACHINSKI, C. G. **Obtenção de gás de síntese a partir da reforma a seco de metano e dióxido de carbono utilizando catalisador de níquel liofilizado**. 2018. 85f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

TIAN, H.; HU, Q.; WANG, J.; LIU, L.; YANG, Y.; BRIDGWATER, A. V. Steam Gasification of Miscanthus Derived Char: The Reaction Kinetics and Reactivity with Correlation to the Material Composition and Microstructure. **Energy Conversion and Management**, v. 219, p. 113026, 2020. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113026>.

TONG, W.; LIU, Q.; YANG, C.; CAI, Z.; WU, H.; REN, S. Effect of pore structure on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass chars under high-temperature pyrolysis. **Journal of the Energy Institute**, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.joei.2019.08.007>.

TORTOSA MASIÁ, A. A.; BUHRE, B. J. P.; GUPTA, R. P.; WALL, T. F. Characterising Ash of Biomass and Waste. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 11–12, p. 1071–1081, 2007. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.011>.

TURSUN, Y.; XU, S.; WANG, C.; XIAO, Y.; WANG, G. Steam co-gasification of biomass and coal in decoupled reactors. **Fuel Processing Technology**, v. 141, p. 61–67, 2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.046>.

UK. **What do we need to achieve at COP26?** Disponível em: <https://ukcop26.org/cop26-goals/>. Acesso em: 17 nov. 2021.

UNFCCC. **End of Coal in Sight at COP26**. Disponível em: <https://unfccc.int/news/end-of-coal-in-sight-at-cop26>. Acesso em: 17 nov. 2021.

UPTON, B. M.; KASKO, A. M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 4, p. 2275–2306, 2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>.

VAMVUKA, D.; ZOGRAFOS, D. Predicting the Behaviour of Ash from Agricultural Wastes during Combustion. **Fuel**, v. 83, n. 14–15, p. 2051–2057, 2004. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2004.04.012>.

VIEIRA NETO, D. Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética. p. 95, 2012. [s.n.].

VIRMOND, E.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C. A.; ANDERSEN, S. L. F.; SENA, R. F.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Gaseous Emissions from Co-combustion of Biosolids from the Meat Processing Industry with Wood. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 40, n. 5, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1002/ep.13633>. Acesso em: 18 dez. 2021.

VIRMOND, E.; DE SENA, R. F.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Characterisation of Agroindustrial Solid Residues as Biofuels and Potential Application in Thermochemical Processes. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1952–1961, 2012. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.014>.

VIRMOND, E.; ROCHA, J. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: a review, citing Brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 2, p. 197–230, 2013. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322013000200001>.

VIRMOND, E.; SCHACKER, R. L.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C. A.; DE SOUZA, M.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Organic Solid Waste Originating from the Meat Processing Industry as an Alternative Energy Source. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3897–3906, 2011. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.08.026>.

VYAZOVKIN, S. **Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes**. Cham. 1. ed. Springer International Publishing. 2015. 239 p. ISBN 978-3-319-14174-9

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; FAVERGEON, L.; KOGA, N.; MOUKHINA, E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Analysis of Multi-Step Kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 689, p. 178597, 2020. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597>.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 36, n. 1, p. 42–45, 1996. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/ci950062m>.

WANG, G.; ZHANG, J.; SHAO, J.; LIU, Z.; WANG, H.; LI, X.; ZHANG, P.; GENG, W.; ZHANG, G. Experimental and modeling studies on CO<sub>2</sub> gasification of biomass chars. **Energy**, v. 114, p. 143–154, 2016a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.08.002>.

WANG, J.; ZHONG, Z.; DING, K.; DENG, A.; HAO, N.; MENG, X.; BEN, H.; RUAN, R.; RAGAUSKAS, A. J. Catalytic Fast Pyrolysis of Bamboo Sawdust via a Two-Step Bench Scale Bubbling Fluidized Bed/Fixed Bed Reactor: Study on Synergistic Effect of Alkali Metal Oxides and HZSM-5. **Energy Conversion and Management**, v. 176, p. 287–298, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2018.09.029>.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.

WANG, S.; LIN, H.; RU, B.; DAI, G.; WANG, X.; XIAO, G.; LUO, Z. Kinetic modeling of biomass components pyrolysis using a sequential and coupling method. **Fuel**, v. 185, p. 763–771, 2016b. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.037>.

WANG, X.; HU, M.; HU, W.; CHEN, Z.; LIU, S.; HU, Z.; XIAO, B. Thermogravimetric kinetic study of agricultural residue biomass pyrolysis based on combined kinetics. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 510–520, 2016c. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.136>.

WANG, Z.; HE, T.; QIN, J.; WU, J.; LI, J.; ZI, Z.; LIU, G.; WU, J.; SUN, L. Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier. **Fuel**, v. 150, p. 386–393, 2015. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.056>.

WATSON, J.; ZHANG, Y.; SI, B.; CHEN, W.-T.; DE SOUZA, R. Gasification of biowaste: A critical review and outlooks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 83, p. 1–17, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.003>.

WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, v. 217, p. 240–261, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>.

WELFLE, A. Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 83–95, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.011>.

WERNER, K.; POMMER, L.; BROSTRÖM, M. Thermal decomposition of hemicelluloses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 130–137, 2014. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.013>.

WIDJAYA, E. R.; CHEN, G.; BOWTELL, L.; HILLS, C. Gasification of non-woody biomass: A literature review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 89, p. 184–193, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.023>.

WILSON CENTER. **Northeastern Brazil to Build World's Biggest Green Hydrogen Plant**. Disponível em: <https://www.wilsoncenter.org/blog-post/northeastern-brazil-build-worlds-biggest-green-hydrogen-plant>. Acesso em: 11 nov. 2021.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

YANG, X.; ZHAO, Y.; LI, W.; LI, R.; WU, Y. Unveiling the Pyrolysis Mechanisms of Hemicellulose: Experimental and Theoretical Studies. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 5, p. 4352–4360, 2019. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00482>.

YEK, P. N. Y.; CHENG, Y. W.; LIEW, R. K.; WAN MAHARI, W. A.; ONG, H. C.; CHEN, W.-H.; PENG, W.; PARK, Y.-K.; SONNE, C.; KONG, S. H.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; LAM, S. S. Progress in the Torrefaction Technology for Upgrading Oil Palm Wastes to Energy-Dense Biochar: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 151, p. 111645, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.111645>.

YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W. Conversion of Biomass to Hydroxymethylfurfural: A Review of Catalytic Systems and Underlying Mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 716–732, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.026>.

YUAN, X.; FAN, S.; CHOI, S. W.; KIM, H.-T.; LEE, K. B. Potassium Catalyst Recovery Process and Performance Evaluation of the Recovered Catalyst in the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Catalyzed Steam Gasification System. **Applied Energy**, v. 195, p. 850–860, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.088>.

ZAINI, I. N.; YANG, W.; JÖNSSON, P. G. Steam Gasification of Solid Recovered Fuel Char Derived from Landfill Waste: A Kinetic Study. **Energy Procedia**, v. 142, p. 723–729, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.118>.

ZHAI, M.; LIU, J.; WANG, Z.; GUO, L.; WANG, X.; ZHANG, Y.; DONG, P.; SUN, J. Gasification characteristics of sawdust char at a high-temperature steam atmosphere. **Energy**, v. 128, p. 509–518, 2017. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.083>.

ZHANG, C.; HO, S.-H.; CHEN, W.-H.; FU, Y.; CHANG, J.-S.; BI, X. Oxidative Torrefaction of Biomass Nutshells: Evaluations of Energy Efficiency as Well as Biochar Transportation and Storage. **Applied Energy**, v. 235, p. 428–441, 2019a. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.090>.

ZHANG, C.; HO, S.-H.; CHEN, W.-H.; XIE, Y.; LIU, Z.; CHANG, J.-S. Torrefaction Performance and Energy Usage of Biomass Wastes and Their Correlations with Torrefaction Severity Index. **Applied Energy**, v. 220, p. 598–604, 2018. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.129>.

ZHANG, S.; HU, B.; ZHANG, L.; XIONG, Y. Effects of Torrefaction on Yield and Quality of Pyrolysis Char and Its Application on Preparation of Activated Carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 217–223, 2016. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.002>.

ZHANG, Y.; ASHIZAWA, M.; KAJITANI, S.; MIURA, K. Proposal of a Semi-Empirical Kinetic Model to Reconcile with Gasification Reactivity Profiles of Biomass Chars. **Fuel**, v. 87, n. 4–5, p. 475–481, 2008. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.026>.

ZHANG, Y.; XU, P.; LIANG, S.; LIU, B.; SHUAI, Y.; LI, B. Exergy analysis of hydrogen production from steam gasification of biomass: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 28, p. 14290–14302, 2019b. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.064>.

ZHAO, S.; LI, J.; CHEN, C.; YAN, B.; TAO, J.; CHEN, G. Interpretable Machine Learning for Predicting and Evaluating Hydrogen Production via Supercritical Water Gasification of Biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 316, p. 128244, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128244>.

ZHOU, H.; LONG, Y.; MENG, A.; CHEN, S.; LI, Q.; ZHANG, Y. A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA.

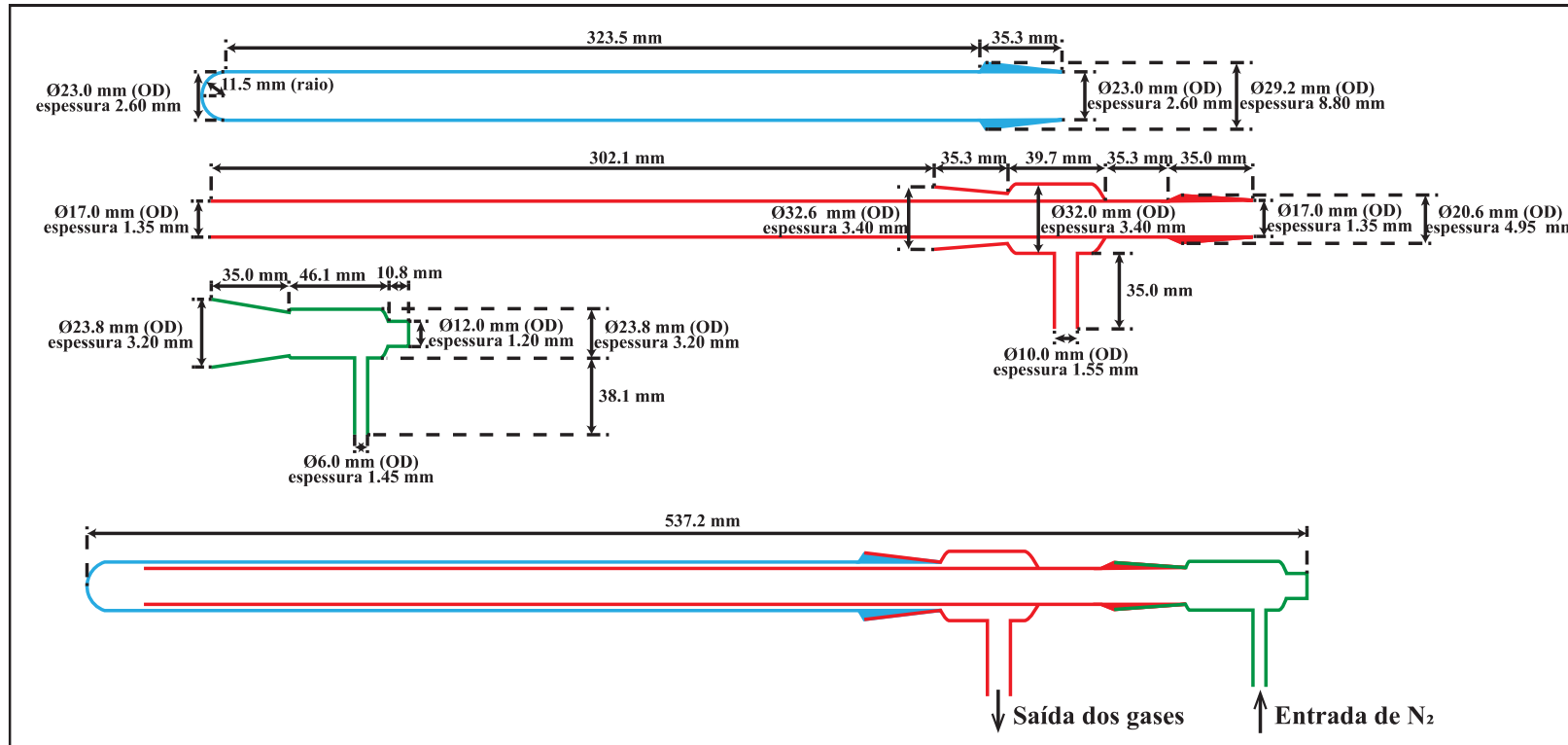
**RSC Advances**, v. 5, n. 34, p. 26509–26516, 2015. [s.n].  
<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA02715B>.

ZHOU, X.; LI, W.; MABON, R.; BROADBELT, L. J. A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis. **Energy Technology**, v. 5, n. 1, p. 52–79, 2017. [s.n].  
<http://dx.doi.org/10.1002/ente.201600327>.



**ANEXO A – Dimensões do Reator Tubular**

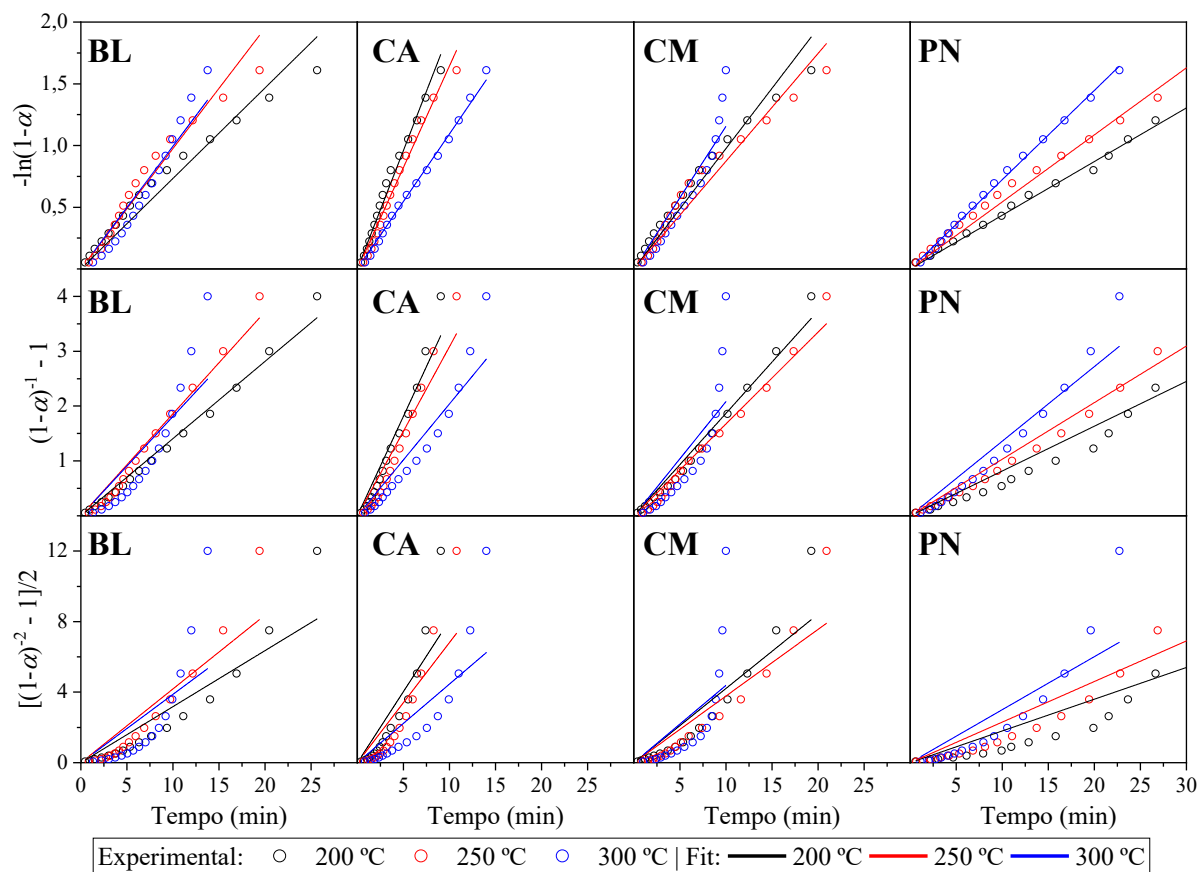
Figura A- 1 - Dimensões do reator tubular de leito fixo composto por cilindros concêntricos de quartzo utilizado para a torrefação



Fonte: Adaptado de da Silva *et al.* (2020b)

### ANEXO B – Ajuste dos modelos de torrefação

Tabela B - 1 - Ajuste linear entre os dados experimentais para determinação das constantes de velocidade em ordens de reação (a)  $n=1$ , (b)  $n=2$  e (c)  $n=3$



## ANEXO C – Modelos de Reações para Pirólise

Tabela C - 1 - Lista de modelos de reação frequentemente usados na cinética de reação heterogêneas sólido-gás

Modelo	Mecanismo	$g(X)$	$f(X)$
<b>Modelos de Nucleação</b>			
P2	Power law	$X^{1/2}$	$X^{1/2}$
P3	Power law	$X^{1/3}$	$3X^{2/3}$
P4	Power law	$X^{1/4}$	$4X^{3/4}$
P2/3	Power law	$X^{3/2}$	$2/3 X^{-1/2}$
A2	Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-X)]^{1/2}$	$2(1-X)[- \ln(1-X)]^{1/2}$
A3	Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-X)]^{1/3}$	$3(1-X)[- \ln(1-X)]^{2/3}$
A4	Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-X)]^{1/4}$	$4(1-X)[- \ln(1-X)]^{3/4}$
<b>Modelos de Ordem de Reação</b>			
F1	Reação de Primeira Ordem	$-\ln(1-X)$	$1-X$
F2	Reação de Segunda Ordem	$(1-X)^{-1} - 1$	$(1-X)^2$
F3	Reação de Terceira Ordem	$(1/2)[(1-X)^{-2} - 1]$	$(1-X)^3$
Fn	Reação de Ordem $n$	$[1-(1-X)^{1-n}]/(1-n)$	$(1-X)^n$
<b>Modelos de Contração Geométrica</b>			
R2	Contração de Área	$1-(1-X)^{1/2}$	$2(1-X)^{1/2}$
R3	Contração Volumétrica	$1-(1-X)^{1/3}$	$3(1-X)^{2/3}$
<b>Modelos de Difusão</b>			
D1	Difusão unidimensional	$X^2$	$1/2 X^{-1}$
D2	Difusão bidimensional	$(1-X)\ln(1-X) + X$	$[-\ln(1-X)]^{-1}$
D3	Difusão tridimensional	$[1-(1-X)^{1/3}]^2$	$3/2(1-X)^{2/3}[1-(1-X)^{1/3}]^{-1}$
D4	Ginstling-Brounshtein	$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$	$3[2((1-X)^{-1/3} - 1)]^{-1}$

Fonte: Alves *et al.* (2019b)

## ANEXO D – Dados da deconvolução

Tabela D - 1 - Temperatura de máxima taxa de perda de massa para cada pseudo-componentes presenta nas biomassas em suas respectivas taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C

min<sup>-1</sup>) e parâmetros da função de Gauss ( $\frac{dm}{dT} = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(T-T_p)^2}{w^2}}$ )

<b>PN</b>					
	<b>pHC1</b>	<b>pHC2</b>	<b>pCL</b>	<b>pLG</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<i>T<sub>p5</sub></i>	225,00	294,65	329,45	356,40	0,9593
<i>T<sub>p10</sub></i>	232,00	301,65	336,45	363,40	0,9593
<i>T<sub>p15</sub></i>	252,00	309,65	344,45	371,40	0,9611
<i>A</i>	0,40	2,79	1,86	2,07	-
<i>w</i>	50,00	55,96	23,97	155,37	-
<b>CA</b>					
	<b>pHC1</b>	<b>pHC2</b>	<b>pCL</b>	<b>pLG</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<i>T<sub>p5</sub></i>	210,00	246,31	299,92	364,37	0,9134
<i>T<sub>p10</sub></i>	220,00	256,31	309,92	374,37	0,9053
<i>T<sub>p15</sub></i>	230,00	266,31	319,92	374,37	0,9011
<i>A</i>	0,41	1,75	1,00	2,25	-
<i>w</i>	50,00	63,85	33,50	165,37	-
<b>CM</b>					
	<b>pHC1</b>	<b>pHC2</b>	<b>pCL</b>	<b>pLG</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<i>T<sub>p5</sub></i>	161,32	219,94	283,43	352,51	0,9501
<i>T<sub>p10</sub></i>	166,32	224,94	288,43	357,51	0,9284
<i>T<sub>p15</sub></i>	186,32	234,94	298,43	362,51	0,9079
<i>A</i>	0,20	2,79	1,86	2,07	-
<i>w</i>	35,00	55,96	23,97	165,37	-
<b>BL</b>					
	<b>pHC1</b>	<b>pHC2</b>	<b>pCL</b>	<b>pLG</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<i>T<sub>p5</sub></i>	186,13	241,59	301,69	370,33	0,9159
<i>T<sub>p10</sub></i>	198,13	253,59	309,69	378,33	0,9395
<i>T<sub>p15</sub></i>	208,13	263,59	319,69	378,33	0,8149
<i>A</i>	2,85	1,17	1,34	2,34	-
<i>w</i>	32,97	75,00	29,37	201,50	-

### ANEXO E – Concentração de gases não-condensáveis

Tabela E - 1 - Concentrações ( $\text{mol kg}^{-1}_{\text{torrado}}$ ) de CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> na mistura de gases não-condensáveis liberados após o processo de pirólise dos sólidos torrados de BL, CA, CM e PN

	Condição de Torrefação	Concentração ( $\text{mol kg}^{-1}_{\text{Biomassa}}$ )			
		CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
BL	20015	1,75	0,59	10,04	1,40
	20060	1,55	0,59	9,60	1,10
	25015	1,53	0,70	8,72	1,25
	25060	1,42	0,73	8,36	1,36
	30015	1,50	0,92	7,36	1,73
	30060	1,43	0,93	6,38	1,94
CA	20015	1,83	0,59	6,97	1,65
	20060	1,65	0,62	6,21	1,80
	25015	1,72	0,73	5,63	1,91
	25060	1,83	0,78	6,01	2,11
	30015	1,74	0,90	4,79	2,01
	30060	1,92	0,89	4,64	2,18
CM	20015	1,54	0,37	8,19	1,98
	20060	1,57	0,39	8,04	2,15
	25015	1,22	0,47	7,44	2,65
	25060	1,29	0,59	7,47	3,23
	30015	1,25	0,64	7,23	4,94
	30060	1,39	0,62	7,51	3,79
PN	20015	1,54	0,49	10,99	0,74
	20060	1,55	0,50	10,27	0,78
	25015	1,76	0,55	10,40	0,95
	25060	1,69	0,56	10,81	0,73
	30015	1,89	0,81	9,74	1,05
	30060	1,91	1,11	7,97	1,00