

**Universidade de Brasília – UnB  
Faculdade de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas**

**Valorização de Resíduos Urbanos em Energia Limpa:  
Sistema Integrado de Torrefação e Gaseificação para  
Produção de Hidrogênio e Redução do CO<sub>2</sub> produzido**

**Autora: Giulia Cruz Lamas  
Orientador: Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira  
Coorientador: Thiago Oliveira Rodrigues**

**Brasília, DF  
2023**



**Giulia Cruz Lamas**

**Valorização de Resíduos Urbanos em Energia Limpa: Sistema Integrado de Torrefação e Gaseificação para Produção de Hidrogênio e Redução do CO<sub>2</sub> produzido**

Dissertação submetida como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências Mecânicas.

Universidade de Brasília – UnB

Faculdade de Tecnologia

**Orientador: Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira**

**Coorientador: Thiago Oliveira Rodrigues**

**Brasília, DF  
2023**

### **CIP – Catalogação Internacional da Publicação\***

LAMAS, G.C.

Valorização de Resíduos Urbanos em Energia Limpa: Sistema Integrado de Torrefação e Gaseificação para Produção de Hidrogênio e Redução do CO<sub>2</sub> produzido / Giulia Cruz Lamas. Brasília, DF, 2023. 81 p.

Orientação: Edgar Amaral Silveira.

Coorientação: Thiago Oliveira Rodrigues.

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília - UnB  
Faculdade de Tecnologia, 2023.

1. Resíduos Urbanos. 2. Gaseificação. 3. Torrefação. I. Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira. II. Universidade de Brasília. III. Faculdade de Tecnologia. IV. Utilização de resíduos do Distrito Federal para produção de gás de síntese como política sustentável de gestão de resíduos

**Giulia Cruz Lamas**

**Valorização de Resíduos Urbanos em Energia Limpa: Sistema Integrado de Torrefação e Gaseificação para Produção de Hidrogênio e Redução do CO<sub>2</sub> produzido**

Dissertação submetida como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências Mecânicas.

---

**Prof. Adjunto A: Edgar Amaral Silveira, UnB/ FT**  
Orientador

---

**Prof. Adjunto B: Thiago Oliveira Rodrigues, UnB/ FGA**  
Coorientador

---

**Prof. Adjunto A: Armando Caldeira-Pires, UnB/ FT**  
Membro Convidado

---

**Prof. Adjunto A: Thiago de Paula Protásio, UFRA/Parauebas-PA**  
Membro Externo Convidado

Brasília, DF  
2023

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira, pelo constante incentivo, dedicação e disponibilidade surpreendentes. Agradeço por sempre me guiar e abrir portas para participação em congressos científicos, publicações de alto fator de impacto e projetos incríveis.

Ao Prof. Dr. Armando Caldeira-Pires, sou grata pela oportunidade concedida, ainda na graduação, quando me proporcionou a minha primeira iniciação científica e a participação no meu primeiro congresso internacional.

Ao meu coorientador, Thiago Oliveira Rodrigues, agradeço pelo apoio na pesquisa, especialmente na área de Avaliação de Ciclo de Vida, ampliando minha perspectiva e sempre ajudando a superar eventuais desafios.

À toda equipe do Laboratório de Produtos Florestais (LPF), meu agradecimento pela disponibilidade em ceder as instalações para os experimentos e pelo apoio constante ao longo dos projetos.

A todos os meus colegas de curso, agradeço a constante ajuda e o incentivo nas ideias mirabolantes durante as pesquisas.

Aos meus queridos pais, Flávia Cruz e Antônio Lamas, expresso meu profundo agradecimento por todo o apoio e amor dedicados ao longo de toda a minha vida. Suas palavras de encorajamento, os valores que me ensinaram e a presença constante foram fundamentais para o alcance de todas as minhas conquistas.

Ao meu bem-amado, Rafael Müller, agradeço do fundo do meu coração pelo incentivo constante e pela sua carinhosa dedicação, desde a graduação até o mestrado. Sua presença torna cada etapa mais significativa, e é uma alegria compartilhar a felicidade de crescer ao seu lado.

Por fim, agradeço a Deus por seu infinito Amor, sem o qual nada seria possível, e a Nossa Senhora Santíssima, que nunca nos abandona e sempre nos protege.

## RESUMO

Este estudo tem como objetivo avaliar a torrefação como pré-tratamento e simular a cogaseificação a vapor de Blends Híbridos (HB) compostos por Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e Resíduos Florestais Urbanos (RFU) da cidade de Brasília, Distrito Federal. As amostras de RFU são compostas por uma mistura de resíduos lignocelulósicos provenientes da poda das 6 árvores mais representativas do DF. Quanto ao RSU, este foi baseado nos principais componentes do aterro sanitário da região (Aterro do Jóquei), os quais são papel e papelão, plástico e resíduos orgânicos. Técnicas experimentais (torrefação), numéricas (modelo de equilíbrio termodinâmico de gaseificação) e de otimização (metodologia de resposta de superfície – MRS) foram utilizadas para examinar o processo de gaseificação visando a produção de: (i) gás rico em hidrogênio; e (ii) gás com valor calorífico aprimorado. Foram investigados os efeitos do tratamento de torrefação (225, 250 e 275°C por 60 minutos com taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>), da relação vapor/biomassa (0,4; 0,6; 0,8; 1,0; e 1,2 V/B) e das proporções do blend híbrido, 50/50%; 70/30% e 100/0% (RFU/RSU). O gás de síntese foi avaliado quanto ao teor de hidrogênio e dióxido de carbono (H<sub>2</sub>% e CO<sub>2</sub>%), à eficiência exergética da produção de H<sub>2</sub> ( $\eta_{H_2}$ ), ao poder calorífico inferior (PCI) e à eficiência de gás frio (CGE). Por meio da MRS, foram definidas as condições ótimas para a gaseificação a 600°C: (i) 0,9 V/B com uma HB composta por 31% de RSU e 69% de RFU torrefados a 275°C, apresentando um  $\eta_{H_2}$  de 49%; e (ii) 0,4 V/B com uma HB contendo 23% de RSU e 77% de RFU torrefados a 275°C, com um PCI de 6126 kJ Nm<sup>-3</sup>. Por fim, os resultados da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) indicam que o cenário (ii) apresenta maiores impactos ambientais (3,55 kg CO<sub>2</sub> eq.) do que o cenário (i) (2,86 kg CO<sub>2</sub> eq.) na produção de 1 Nm<sup>3</sup> de gás de síntese. A ACV ressalta a eficácia dos recursos renováveis na matriz energética brasileira ao reduzirem em 16,7% as emissões relativas ao Potencial de Aquecimento Global (GWP), em ambos os cenários -5,72E-01 e -7,41E-01 kg CO<sub>2</sub> eq., respectivamente. A escolha entre os cenários deve considerar fatores ambientais, tecnológicos e econômicos, destacando a importância da ACV na gestão eficaz de valorização e mitigação de resíduos.

**Palavras-chave:** Gaseificação. Torrefação. MRS. ACV.

## ABSTRACT

This study aims to evaluate torrefaction as a pretreatment and simulate steam co-gasification of Hybrid Blends (HB) composed of Urban Solid Waste (USW) and Urban Forest Residues (UFR) from Brasília, Federal District. UFR samples consist of a mixture of lignocellulosic residues from the pruning of the six most representative trees in the Federal District. Regarding USW, it was based on the main components of the landfill in the region (Jockey Landfill), which are paper and cardboard, plastic, and organic waste. Experimental (torrefaction), numerical (thermodynamic gasification equilibrium model), and optimization techniques (response surface methodology – RSM) were used to examine the gasification process aiming for the production of: (i) hydrogen-rich gas; and (ii) gas with enhanced calorific value. The effects of torrefaction treatment (225, 250, and 275°C for 60 minutes with a heating rate of 5°C min<sup>-1</sup>), steam/biomass ratio (0.4, 0.6, 0.8, 1.0, and 1.2 S/B), and proportions of the hybrid blend, 50/50%; 70/30%, and 100/0% (UFR/USW) were investigated. The syngas was evaluated for hydrogen and carbon dioxide content (H<sub>2</sub>% and CO<sub>2</sub>%), exergetic efficiency of H<sub>2</sub> production ( $\eta_{H_2}$ ), lower heating value (LHV), and cold gas efficiency (CGE). Through RSM, optimal conditions for gasification at 600°C were defined: (i) 0.9 S/B with an HB composed of 31% USW and 69% UFR torrefied at 275°C, showing an  $\eta_{H_2}$  of 49%; and (ii) 0.4 S/B with an HB containing 23% USW and 77% UFR torrefied at 275°C, with an LHV of 6126 kJ Nm<sup>-3</sup>. Finally, the Life Cycle Assessment (LCA) results indicate that scenario (ii) exhibits higher environmental impacts (3.55 kg CO<sub>2</sub> eq.) than scenario (i) (2.86 kg CO<sub>2</sub> eq.) in the production of 1 Nm<sup>3</sup> of syngas. The LCA also underscores the effectiveness of renewable resources in the Brazilian energy matrix, reducing Global Warming Potential (GWP) emissions by 16.7% in both scenarios, -5.72E-01 and -7.41E-01 kg CO<sub>2</sub> eq., respectively. The choice between scenarios should consider environmental, technological, and economic factors, emphasizing the importance of LCA in the effective management of waste valorization and mitigation.

**Keywords:** Gasification. Torrefaction. RSM. LCA.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) (aterro sanitário do Jóquei), bem como os Resíduos Florestais Urbanos (RFU) na cidade de Brasília-DF. ....	19
Figura 2. Esquema dos produtos e das variações de propriedades da biomassa durante a torrefação, incluindo as diferentes etapas do processo, em função do tempo de tratamento e da temperatura. ....	20
Figura 3. Sequência de reações e rotas potenciais da gaseificação. ....	21
Figura 4. Representação da composição do RFU. ....	25
Figura 5. Representação da composição de RSU. ....	26
Figura 6. Rota de valorização proposta, com (a) cenários de aplicação, (b) experimentos de torrefação e (c) otimização da gaseificação. ....	27
Figura 7. Diagrama esquemático do modelo termodinâmico de equilíbrio estequiométrico para a simulação dos processos de gaseificação. ....	31
Figura 8. ACV para o processo integrado de pré-tratamento de torrefação e gaseificação: cenários avaliados e fronteiras do sistema. ....	38
Figura 9. Resultados da gaseificação para diferentes parâmetros. ....	41
Figura 10. Diagrama ternário (CHO) de biomassa sobre o processo de gaseificação para converter a matéria-prima em combustível gasoso. ....	44
Figura 11. Correlação de dados preditos e experimentais (reais). ....	50
Figura 12. Superfície de resposta para as respostas do modelo <i>R1</i> e <i>R2</i> para as interações <i>AB</i> , <i>AC</i> e <i>AD</i> . ....	52
Figura 13. Superfície de resposta para as respostas do modelo <i>R3</i> e <i>R4</i> para as interações <i>AB</i> , <i>AC</i> e <i>BC</i> . ....	53
Figura 14. Superfície de resposta para <i>R5</i> para as interações <i>AB</i> , <i>AC</i> e <i>BC</i> . ....	55
Figura 15. Impactos ambientais gerados pela produção de gás de síntese para cada cenário. .	58
Figura 16. Proporção de impactos ambientais gerados pela produção de gás de síntese para cada processo. ....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumo dos estudos de otimização MRS na produção de hidrogênio a partir da gaseificação de resíduos sólidos urbanos (RSU).....	17
Tabela 2. Sumário de análises de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) no emprego de biomassa em processos termoquímicos.....	23
Tabela 3. Teores de elementos (CHONS em %) da matéria-prima in natura (RFU) e torrefada (RFU225, RFU250 e RFU275) de resíduos de floresta urbana, RSU e blends híbridos (HB).	28
Tabela 4. Cinzas (%), teor de umidade (%), PCS (em MJ kg <sup>-3</sup> ), e exergias da biomassa da matéria-prima in natura (RFU) e torrefada (RFU225, RFU250 e RFU275) de resíduos de floresta urbana, RSU e blends híbridos (HB).....	28
Tabela 5. Análise imediata de RSU, RFU in natura e RFU torrefada.....	30
Tabela 6. Entradas de massa e energia para modelagem termodinâmica de gaseificação em equilíbrio. Condições para a gaseificação da matéria-prima in natura.....	32
Tabela 7. Entradas de massa e energia para modelagem termodinâmica de gaseificação em equilíbrio. Condições para análise e otimização da MRS. ....	32
Tabela 8. Critérios para otimização numérica dentro da MRS para produção de H <sub>2</sub> . ....	35
Tabela 9. Critérios para otimização numérica dentro da MRS para queima de gás de síntese.	36
Tabela 10. Parâmetros independentes MRS-CCD, níveis de fatores codificados e respostas do modelo. ....	36
Tabela 11. Inventário de fluxos energéticos e mássicos no processo do torrefador.....	39
Tabela 12. Inventário de fluxos energéticos e mássicos no processo do gaseificador. ....	39
Tabela 13. Design de experimentos (DOE) de variáveis independentes com resultados de resposta (valores calculados obtidos com modelagem de gaseificação). Adaptado de LAMAS et al. (2023).....	45
Tabela 14. Equações de predição das cinco respostas do modelo em termos de fatores codificados (temperatura de torrefação em °C ( <i>A</i> ), razão V/B ( <i>B</i> ) e % de RFU ( <i>C</i> )). ....	47
Tabela 15. ANOVA: Modelo quadrático para <i>R</i> <sub>1</sub> e <i>R</i> <sub>2</sub> . ....	47
Tabela 16. ANOVA: Modelo quadrático para <i>R</i> <sub>3</sub> e <i>R</i> <sub>4</sub> . ....	48
Tabela 17. ANOVA: Modelo quadrático para <i>R</i> <sub>5</sub> .....	49
Tabela 18. Valores experimentais e previstos das respostas nas condições ideais.....	57
Tabela 19. Valores de impacto para cada cenário, associados à unidade funcional, 1 Nm <sup>3</sup> de gás de síntese. ....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

### *Nomenclaturas*

Água	H <sub>2</sub> O
Análise de variância	ANOVA
Avaliação de Ciclo de Vida	ACV
Carbono	C
Carbono fixo	CF
Centro composto centralizado	CCD
Depleção Abiótica fóssil	ADP
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>
Eficiência de gás frio	CGE
Enxofre	S
Gás de efeito estufa	GEE
Hidrogênio	H
Hidrogênio	H <sub>2</sub>
Matéria volátil	MV
Metano	CH <sub>4</sub>
Metodologia de superfície de resposta	MRS
Blend híbrido	HB
Monóxido de carbono	CO
Nitrogênio	N
Nitrogênio	N <sub>2</sub>
Oxigênio	O
Poder calorífico inferior	PCI
Poder calorífico superior	PCS
Potencial de Aquecimento Global	GWP
Potencial de Acidificação	AP
Potencial de Eutrofização	EP
Potencial de Depleção Abiótica	ADP
Potencial de Destruição da Camada de Ozônio	ODP
Projeto de experimentos	DOE
Razão de equivalência	ER
Razão vapor-biomassa	SBR
Resíduos florestais urbanos	RFU
Resíduos para energia	WTE
Resíduos para hidrogênio	WTH

Resíduos sólidos municipais	RSU
<i>Símbolos</i>	
Eficiência exergética do hidrogênio	$\eta_{H_2}$
Entalpia de evaporação da água	$H_{vap}$
Entalpia específica do hidrogênio	$h$
Entropia específica do hidrogênio	$s$
Exergia da biomassa	$Ex_{biomassa}$
Exergia do hidrogênio	$Ex_{H_2}$
Exergia física	$Ex^{ph}$
Exergia química	$Ex^{ch}$
Exergia química padrão do hidrogênio	$ex_{H_2}^{ch}$
Fator de correlação	$\beta$
Fração molar	$r_i$
Fração molar de carbono	$x_{carbon}$
Fração molar de carbono	$y_{carbon}$
Massa molar	$MM$
Porcentagem de CO no gás de síntese	$y_{CO}$
Porcentagem de H <sub>2</sub> no gás de síntese	$y_{H_2}$
Razão atômica de hidrogênio	$n_H$
Rendimento de gás de síntese	$\gamma_{syngas}$
Rendimento molar de hidrogênio	$n$
Taxa de alimentação de biomassa	$\dot{m}_{bio}$
Taxa de fluxo de gás de síntese	$Q_{syngas}$
Temperatura	$T$
Tempo	$t$

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	12
1.1 Objetivos .....	14
1.1.1 Objetivo Principal.....	14
1.1.2 Objetivos Específicos .....	14
2. ESTADO DA ARTE .....	15
2.1 Transição Energética .....	18
2.2 Torrefação .....	19
2.3 Gaseificação .....	21
2.4 Avaliação do Ciclo de Vida.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
3.1 Preparo da Matéria-Prima e do Blend .....	25
3.2 Análise Química .....	27
3.3 Modelagem de Gaseificação .....	30
3.4 Desempenho Energético da Gaseificação .....	34
3.5 Análise Exergética da Gaseificação para a Produção de H <sub>2</sub> .....	34
3.6 Metodologia de Superfície de Resposta .....	35
3.7 Avaliação do Ciclo de Vida.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	41
4.1 Blend Híbrido in Natura .....	41
4.2 MRS da Gaseificação a Vapor com Torrefação como Pré-Tratamento .....	43
4.3 CO <sub>2</sub> produzido .....	54
4.4 Análise de Otimização.....	56
4.5 Impactos Ambientais .....	57
4.6 Aplicação Prática, Limitações e Perspectivas .....	61
5. CONCLUSÃO .....	64
REFERÊNCIAS .....	65
APÊNDICES .....	74

## 1. INTRODUÇÃO

Os centros urbanos, a exemplo de Brasília-DF, concentram uma parcela entre 50 e 75% da demanda global final de energia para indústria, transporte, construção, comércio, resfriamento e aquecimento de edifícios. Além disso, contribuem de 71 a 86% para as emissões globais de gases de efeito estufa (CAI et al., 2022; CREUTZIG et al., 2015; KRAXNER et al., 2016). Tendo em vista tais preocupações, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 7 e 11 priorizam a implementação de tecnologias limpas e a transformação de distritos urbanos em centros sustentáveis com crescimento inclusivo (UNITED NATIONS, 2021). Nesse sentido, estes visam promover energia acessível e limpa e cidades sustentáveis, enfatizando a necessidade de pesquisas sobre estratégias eficientes em energia para sustentar o crescimento das cidades modernas (SILVEIRA et al., 2022a).

Nesse contexto, o Brasil enfrenta significativos desafios na gestão adequada de seus Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), com uma taxa de produção de 82 milhões de toneladas, equivalentes a 390 kg por pessoa, por ano (RODRIGUES et al., 2022b). A complexidade da gestão de RSU envolve o equilíbrio entre três pontos cruciais: viabilidade econômica, aceitação social e responsabilidade ambiental (WORLD BANK, 2021). No entanto, sendo um país em desenvolvimento, o Brasil lida com a disposição inadequada de seus resíduos, o que leva a riscos tanto ambientais quanto sociais, especialmente no Centro-Oeste, onde a taxa de disposições inadequadas atinge 57,5% (ABRELPE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS, 2021).

Dentro do RSU da cidade, os resíduos de biomassa de madeira provenientes da poda de árvores representam outra questão ambiental (SANTANNA; SILVEIRA; CALDEIRA-PIRES, 2021). Em cidades arborizadas, como é o caso de Brasília, os resíduos do processo da poda compõem os Resíduos Florestais Urbanos (RFU) e apresentam um potencial significativo para a produção de biocombustíveis (NOWAK; GREENFIELD; ASH, 2019). A falta de gerenciamento adequado resulta no acúmulo e na disposição ineficiente desse material em aterros sanitários, o qual poderia ser usado no processo termoquímico, isto é, na conversão de resíduos em energia renovável.

Além disso, o material originado desse tipo de conversão é uma mistura de fontes de biomassa, incluindo:

- fontes orgânicas (EVARISTO et al., 2021; RODRIGUES et al., 2022a),
- lodo de esgoto (MENEZES et al., 2022),

- agroindustriais (DA SILVA et al., 2022; GHESTI et al., 2022),
- RSU (WIJAYASEKERA et al., 2022a) e
- resíduos da indústria de alimentos (XUE; GOLDFARB, 2018).

Para tanto, é necessária a investigação de diferentes misturas de resíduos em variados processos de conversão termoquímica. Portanto, o estudo sobre blends híbridos (HB) de RFU e RSU é uma estratégia atraente para mitigar problemas socioeconômicos e promover a produção sustentável de combustíveis derivados de resíduos.

A transformação de resíduos em energia depende de tecnologias inovadoras de produção de combustíveis a partir de resíduos orgânicos ou misturas de diferentes resíduos, permitindo a recuperação da energia aliada à mitigação de impactos ambientais. Portanto, o uso de combustíveis fósseis é substituído e a reciclagem do dióxido de carbono atmosférico é promovida, sem contar com a redução de gases do efeito estufa. Além disso, a produção de combustíveis mais limpos, como o hidrogênio, por meio de métodos não convencionais e sustentáveis, emerge como uma prioridade crucial para a comunidade científica, visando apoiar políticas ambientais globais. Além disso, a produção de combustíveis mais limpos (a exemplo do hidrogênio) por meio de métodos não convencionais e sustentáveis deve ser uma preocupação central para pesquisadores de modo a viabilizar políticas ambientais em todo o mundo (MONDAL, 2022). Paralelamente, a conversão de resíduos em hidrogênio (em inglês, *waste-to-hydrogen* – WTH) se apresenta como uma solução altamente desejável nos processos de conversão de resíduos (em inglês, *waste-to-energy* – WTE), promovendo um combustível zero carbono a partir de materiais que, anteriormente, teriam sido exclusivamente destinados a aterros sanitários (WIJAYASEKERA et al., 2022b).

A incineração, a qual envolve a combustão direta, é o método convencional de tratamento de RSU em cidades em expansão. No entanto, à medida que os níveis de prontidão tecnológica (TRLs) da pirólise e gaseificação aumentam, esses processos termoquímicos se tornam alternativas mais atraentes (WIJAYASEKERA et al., 2022b). Tais processos termoquímicos (pirólise e gaseificação) têm a capacidade de aprimorar a eficiência energética e tornar a produção de hidrogênio financeiramente viável, sobretudo quando baseada em fontes de energia renovável (AKANNI; MOHAMMED; RAPHAEL, 2022; LAMAS et al., 2022; LEE et al., 2023; NANDHINI et al., 2022; SALKUYEH; SAVILLE; MACLEAN, 2018). Especificamente, a rota da gaseificação, ao inibir a formação de dioxinas e metais pesados, comuns na incineração, também gera um gás de síntese (ou *syngas*, em inglês) composto de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO) (WANG et al., 2022).

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Principal

O objetivo principal deste trabalho é executar a avaliação técnico-ambiental da integração dos pré-tratamento de torrefação e gaseificação de Blends Híbridos (HB) compostos por Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e Resíduos Florestais Urbanos (RFU) para a produção de dois tipos de gás de síntese: um rico em hidrogênio ( $H_2$ ); e o outro com alto valor calorífico para queima direta.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos o estudo visa:

1. Realizar a modelagem da gaseificação de Blends Híbridos (HB) compostos por Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e Resíduos de Móveis Usados (RFU) utilizando o modelo termodinâmico de equilíbrio estequiométrico.
2. Fornecer informações sobre a qualidade do gás produzido, especificamente a eficiência exergética de  $H_2$  ( $\eta_{H_2}$ ), o poder calorífico inferior (PCI), a eficiência de gás frio (CGE) e o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) gerado, relacionando esses parâmetros a diferentes condições operacionais.
3. Realizar uma análise estatística a partir de metodologias de resposta de superfície (MRS). Isso abrange o desenvolvimento de modelos preditivos e a otimização das condições operacionais para maximizar a produção de  $H_2$  (i) e a qualidade do gás (ii), ao mesmo tempo em que visa minimizar a emissão de  $CO_2$ .
4. Conduzir uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para investigar os principais impactos ambientais associados às condições otimizadas do processo.

## 2. ESTADO DA ARTE

A literatura científica tem demonstrado que a torrefação desempenha um papel significativo como um pré-tratamento para a gaseificação, melhorando a reatividade dos biocombustíveis e aprimorando suas características logísticas. Bach et al. (2019) destacaram que a integração da torrefação com a gaseificação pode melhorar a qualidade do gás de síntese, resultando em um maior poder calorífico inferior (PCI) e uma eficiência de gás frio (CGE) aprimorada. Em outro estudo, com biomassa composta por cachos de frutas vazios, realizado por Yong e Rasid (2021), foi investigada a influência da torrefação antes da gaseificação, demonstrando um aumento na produção de hidrogênio e na eficiência do sistema.

Outro fator que pode agregar nesse contexto é a pelletização, tal como indicado por Sarker et al. (2022). Seus resultados indicam que os pellets torrefados de resíduos de canola podem facilitar o transporte a granel, o armazenamento e melhorar a eficiência da gaseificação, tornando-o uma alternativa ideal para substituir, parcial ou totalmente, o carvão em usinas de energia existentes. Por fim, Huang et al. (2019) investigaram o efeito da temperatura de torrefação na gaseificação de resíduos de alimentos ricos em amido. O estudo revela que há uma temperatura ótima (280°C) para a torrefação do arroz remanescente, a qual favorece a geração de gás de síntese de alta qualidade para a síntese de produtos químicos.

O pré-tratamento de torrefação é capaz de remover teores de umidade e voláteis leves de modo a reduzir as relações Oxigênio/Carbono (O/C) e Hidrogênio/Carbono (H/C) da biomassa lignocelulósica. Isso promove, sobretudo, a degradação parcial da hemicelulose, desidratando a celulose e a lignina (SARKER et al., 2022). O tamanho das partículas é reduzido, o valor calorífico e a densidade energética são ampliados e a mobilidade, a homogeneidade e o armazenamento (hidrofobicidade e resistência a fungos) são aprimorados (THENGANE et al., 2022). Além disso, há vantagens notáveis nos custos operacionais: tempo de residência mais curto em comparação com a pirólise, fluxo de calor reduzido e um aumento significativo no rendimento de matéria volátil (MV), especialmente em temperaturas mais elevadas (JAVANMARD et al., 2023). A biomassa torrefada apresenta, portanto, um melhor desempenho, aprimorando a eficiência geral dos sistemas integrados. Por conseguinte, impulsiona o gerenciamento eficiente de recursos em um contexto urbano (GALVÃO et al., 2020; SILVEIRA et al., 2022a).

Apesar de a melhoria do desempenho da gaseificação apresentar desafios, este processo tem o maior potencial para a conversão de resíduos em hidrogênio (WTH) dentro das rotas de conversão de resíduos em energia (WTE) (BALAT; KIRTAY, 2010; KU; JIN; LIN, 2017;

SALKUYEH; SAVILLE; MACLEAN, 2018). Nesse sentido, um estudo do estado da arte (Tabela 1) foi conduzido para identificar a literatura científica existente acerca da temática de RSU e RFU utilizado na produção de gás rico em hidrogênio a partir da gaseificação de materiais de alimentação derivados de resíduos, aplicando a metodologia de superfície de resposta para otimizar o processo.

Com o intuito de minimizar tanto o tempo experimental quanto o computacional, e, por conseguinte, reduzir os custos associados, a otimização dos parâmetros do processo emerge como uma solução excelente. Considerando ferramentas de otimização, a metodologia de superfície de resposta (MRS) mostra-se como uma ferramenta prática para melhorar as funções objetivas do experimento ou do processo (MONDAL, 2022). De fato, a MRS tem sido usada em diversos setores de engenharia para otimização. Inayat et al.(2021) utilizaram a MRS associada a redes neurais artificiais com o intuito de otimizar parâmetros-chave do tratamento de torrefação de modo a reduzir a formação de alcatrão e melhorar a produção de gás de síntese. Quanto à gaseificação, Zaman, Roy e Ghosh (2020) otimizaram, a partir da MRS, o processo a partir da razão vapor/biomassa e da temperatura, investigando os efeitos desses parâmetros na qualidade do gás produzido e na eficiência do gaseificador. Outros fizeram ainda o uso do MRS visando, além da otimização, a obtenção de modelos de regressão resultantes da ANOVA (SINGH; TIRKEY, 2021).

Entretanto, sua aplicação para avaliar a produção de gás de síntese rico em hidrogênio (rendimento) e qualidade (exergia) a partir de RSU é ainda pouco explorada pela comunidade científica, como é possível visualizar na Tabela 1. Até onde se sabe, nenhuma ou pouca literatura avalia e otimiza o sistema integrado (gaseificação a vapor associado ao pré-tratamento de torrefação) de uma mistura derivada de resíduos (RSU e RFU) para a produção de gás de síntese rico em hidrogênio.

**Tabela 1.** Resumo dos estudos de otimização MRS na produção de hidrogênio a partir da gaseificação de resíduos sólidos urbanos (RSU).

Ref.	Biomassa	Estudo / MRS	Pré-treatmento	MRS	
				Variáveis independentes	Modelo de resposta
(SILVA et al., 2017)	RSU	Numérico – Modelo CFD multifásico Euleriano-Euleriano de 2D / MRS	Não	Temp. Gaseificação: 500–700°C Taxa de alimentação: 25–75 kg <sup>-1</sup> Fluxo de ar: 40–100 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	Rendimento de H <sub>2</sub> (%) H <sub>2</sub> /CO CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> PCI (MJ Nm <sup>-3</sup> ) CC (%) <sup>a</sup> CGE (%) <sup>b</sup> Alcatrão (g Nm <sup>-3</sup> )
(CHEN et al., 2020)	RSU	Experimental – reator de tubo / MRS-CCD	Não	Temp. Gaseificação: 700–900°C RE <sup>c</sup> : 0,2–0,3 Tempo de residência: 10–30 min	H <sub>2</sub> mol % CO mol % CO <sub>2</sub> mol % CH <sub>4</sub> mol % Gás % em peso Alcatrão % em peso Char % em peso
(MONDAL, 2022)	RSU	Numérico – Modelo de equilíbrio termodinâmico / MRS-BBD	Não	Temp. Gaseificação: 650–800°C RVB <sup>d</sup> : 0,6–1,5 Temp. vapor: 100–200°C	Rendimento de H <sub>2</sub> (%) PCI (MJ kg <sup>-1</sup> ) CGE (%)
(JAMRO et al., 2022)	RSU	Experimental – TGA / MRS-CCD	Não	Temp. Gaseificação: 700–900°C Tamanho de partículas: 1–3,5 mm Heating rates: 5–15°C min <sup>-1</sup>	Rendimento de H <sub>2</sub> (%) CO (vol%) CO <sub>2</sub> (vol%) CH <sub>4</sub> (vol%)
Este trabalho	RSU e RFU <sup>e</sup>	Numérico – Modelo de equilíbrio termodinâmico / MRS-CCD	Sim <sup>f</sup>	Temp. Gaseificação: 600°C RVB: 0,4–1,2 Temp. Torrefação: 225–275°C Razão do Blend – RFU:RSU: 100:0, 75:25 e 50:50	Rendimento de H <sub>2</sub> (%) CO (vol%) H <sub>2</sub> efic. exergia CGE PCI Emissão de CO <sub>2</sub> (vol%)

<sup>a</sup> Conversão de carbono, <sup>b</sup> Eficiência de gás frio, <sup>c</sup> Razão de Equivalência, <sup>d</sup> Razão vapor/biomassa, <sup>e</sup> Blends em diferentes proporções, <sup>f</sup> Torrefação de RFU.

Neste contexto, a originalidade desse estudo junto ao artigo publicado se baseia na combinação de abordagens experimentais (torrefação, análises elementar e calorífica), numéricas (modelo termodinâmico de equilíbrio de gaseificação) e de otimização (metodologia de superfície de resposta – MRS) para avaliar a produção de gás rico em hidrogênio a partir da gaseificação de um material de alimentação derivado de resíduos. A investigação propõe: i) a

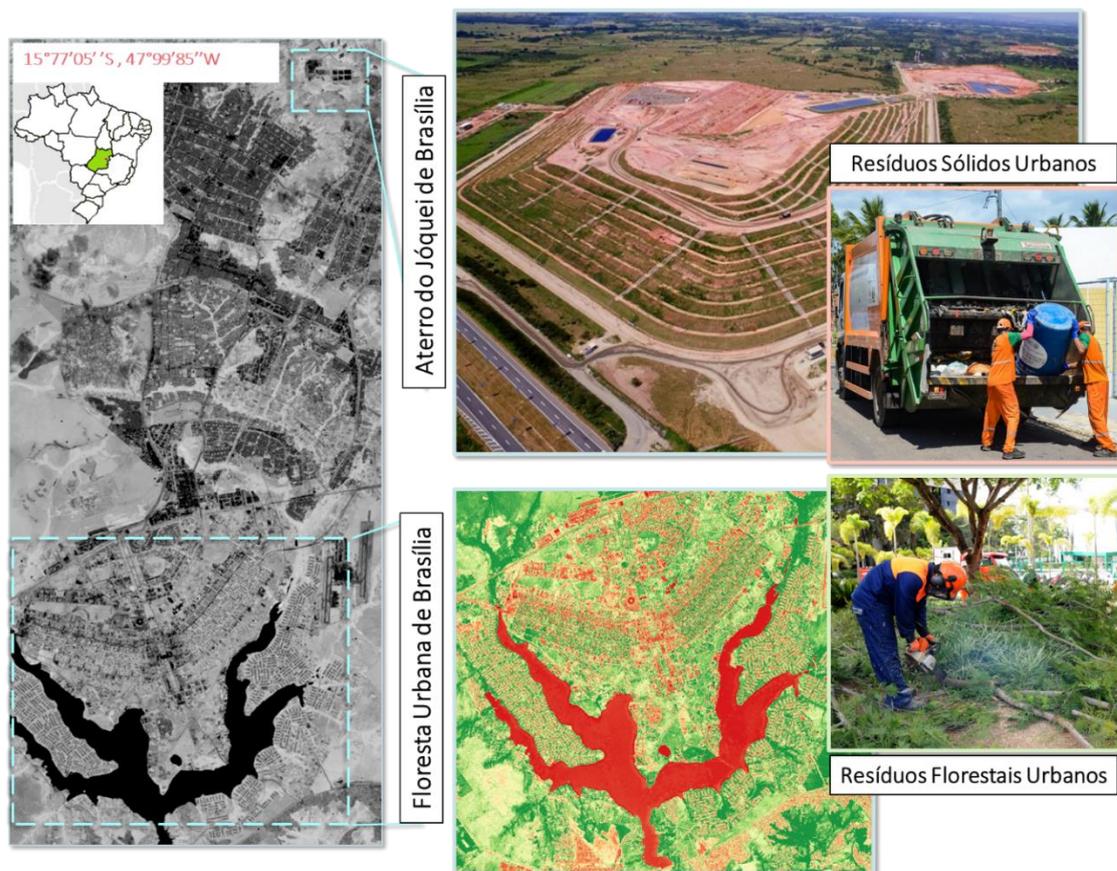
definição e caracterização de uma blend híbrido (HB) de RSU, RFU e RFU torrefado; ii) modelagem termodinâmica de equilíbrio para determinar a composição do gás do produtor, CGE e PCI; iii) análise exérgica da produção de H<sub>2</sub> para gaseificação a vapor; e iv) otimização numérica do processo de gaseificação com um design central composto de MRS-CCD, com foco na produção de hidrogênio ou na obtenção de um gás com maior poder calorífico a ser queimado, enquanto se reduzem o CO<sub>2</sub> produzido. Complementarmente, este estudo investiga os impactos ambientais associados às condições de otimização a partir da ACV.

## 2.1 Transição Energética

A transição energética é de extrema importância, impulsionada pela exaustão das reservas de combustíveis fósseis, receios geopolíticos relacionados à escassez desses recursos, questões de poluição ambiental e mudanças climáticas, além da necessidade de assegurar a independência no fornecimento de energia. Nesse contexto, a economia de baixo carbono torna-se inevitável, com o hidrogênio desempenhando um papel crucial nos próximos anos (COUTO et al., 2016). Diante dessas preocupações, faz-se necessário investir, por exemplo, em fontes renováveis alternativas de hidrogênio. A gaseificação de biomassa, como resíduos sólidos urbanos (RSU) ou resíduos florestais urbanos (RFU), é identificada como uma rota eficiente e econômica. Nesse sentido, a biomassa é reconhecida como a terceira principal fonte primária de energia entre as diversas fontes renováveis, respondendo por 10% da energia global (FARAJI; SAIDI, 2022).

No Brasil, a transição energética desempenha um papel crucial no avanço dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente nos ODS 7 e 11, os quais visam ampliar o acesso a energias limpas e promover o desenvolvimento urbano sustentável (UNITED NATIONS, 2021). Apesar de reconhecido por possuir uma matriz energética notavelmente limpa e diversificada, o país necessita de alternativas adicionais. A Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei n.º 12.305/2010, incentiva o uso energético dos materiais residuais, embora necessite de aperfeiçoamento para promover a aliança estratégica entre essa transição e a mitigação de resíduos. Esta integração exemplifica a conexão vital entre a gestão de resíduos e a produção de energia sustentável (A. SILVEIRA et al., 2023; LAMAS et al., 2022, 2023). A utilização de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e Resíduos Florestais Urbanos (RFU) provenientes de podas (Fig. 1) como fontes de biomassa para geração de energia não só contribui para a redução do impacto ambiental, mas, também, para a diversificação das fontes de energia, fortalecendo o compromisso brasileiro com práticas sustentáveis e alinhando-se aos

padrões internacionais de desenvolvimento sustentável.

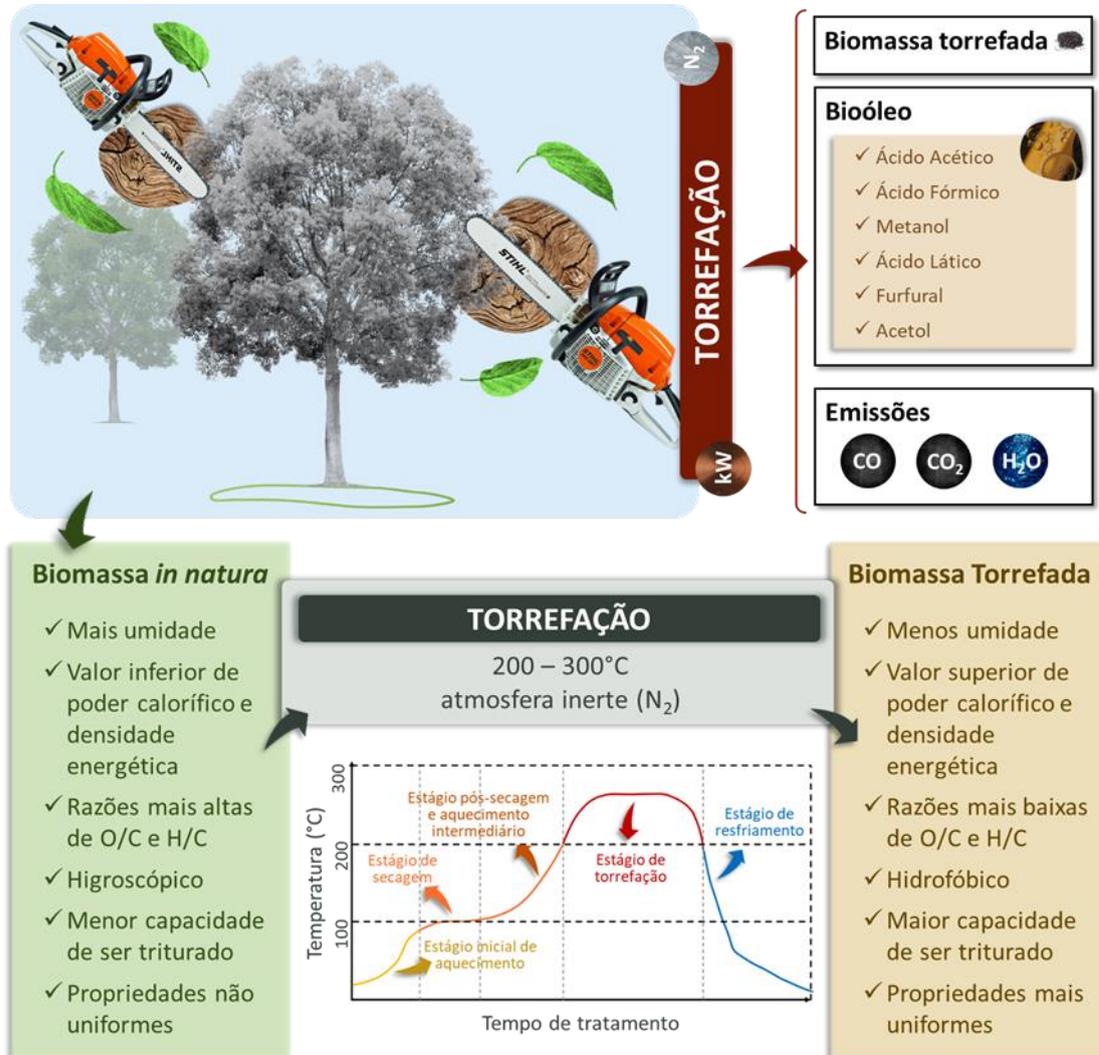


**Figura 1.** Geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) (aterro sanitário do Jôquei), bem como os Resíduos Florestais Urbanos (RFU) na cidade de Brasília-DF.

## 2.2 Torrefação

Torrefação é um processo termoquímico prévio da biomassa, aquecendo-a lentamente até a faixa de temperatura entre 200 e 300°C. Isso resulta na degradação quase completa das hemiceluloses e maximiza tanto a massa quanto o rendimento energético do produto sólido (BASU, 2010). Distingue-se da carbonização e da pirólise pela motivação do produto, pela taxa de aquecimento e pela temperatura do processo. A motivação principal da pirólise *flash* é maximizar a produção líquida, enquanto a carbonização busca maximizar o carvão e minimizar o conteúdo de hidrocarbonetos. Já a torrefação visa maximizar os rendimentos de energia e massa com redução das razões O/C e H/C. Durante esse processo, ocorre a volatilização de compostos formadores do bioóleo, como ácido acético, ácido fórmico, metanol, ácido láctico, furfural, acetol, além das emissões de monóxido e dióxido de carbono (CO e CO<sub>2</sub>) (BATES; GHONIEM, 2012). A Figura 2 resume os produtos da torrefação e as alterações nas

propriedades da biomassa ao longo do processo, abrangendo diversas etapas, em relação ao tempo de tratamento e à temperatura.



**Figura 2.** Esquema dos produtos e das variações de propriedades da biomassa durante a torrefação, incluindo as diferentes etapas do processo, em função do tempo de tratamento e da temperatura. Adaptado de Chen et al. (2021; 2015) e Bates e Ghoniem (2012).

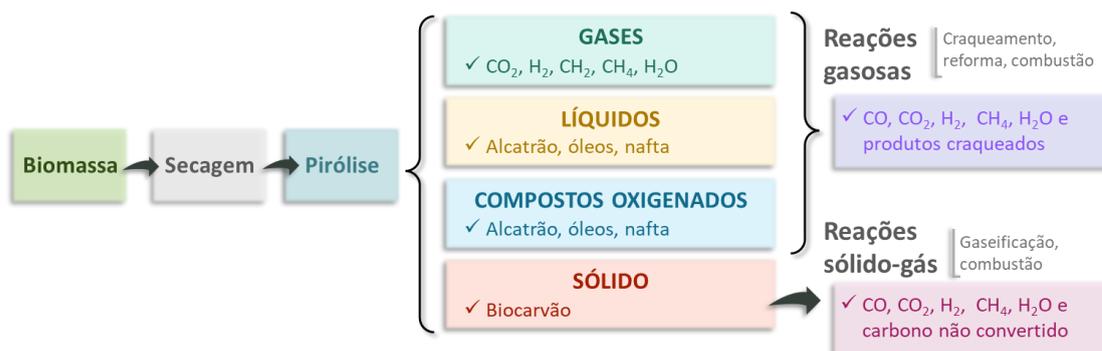
Em outras palavras, a torrefação é um processo suave de pirólise que tem sido explorado no pré-tratamento de biomassa para aumentar o valor calorífico e a hidrofobicidade. O tratamento de torrefação de diferentes espécies de biomassa e seus principais componentes tem sido amplamente estudado para elucidar a perda de massa como função da temperatura, tamanho de partícula e tempo, por exemplo (CHEN; PENG; BI, 2015). Além disso, o tratamento viabiliza a produção de biocombustíveis com baixo potencial de aquecimento global, pois atualiza a biomassa sólida e a transforma em um combustível semelhante ao carvão. Apesar dos desafios, a emissão de dióxido de carbono durante a torrefação pode ser compensada

pela reincorporação no crescimento da biomassa, como observado nas florestas urbanas. Isso viabiliza a obtenção de emissões de carbono negativas a partir da biomassa torrefada. Outra vantagem significativa é que a floresta urbana permanece intacta, sendo utilizados apenas os galhos provenientes das podas, contribuindo para a melhoria do balanço de carbono. Dessa forma, a integração da torrefação com outros processos aumenta sua eficiência e viabilidade econômica (CHEN et al., 2021).

### 2.3 Gaseificação

A gaseificação é o processo de converter combustíveis carbonáceos em produtos gasosos com valor de aquecimento, visando a produção de gases utilizáveis como combustível ou para a obtenção de produtos químicos de valor. Envolve etapas como secagem, decomposição térmica, combustão parcial e gaseificação. É necessário o uso de um agente gaseificante (oxigênio, vapor ou ar), cuja escolha influencia a composição e o valor de aquecimento do gás produzido, a exemplo do gás de síntese, ou *syngas*, em inglês (BASU, 2018). O objetivo dessa rota termoquímica é maximizar a razão hidrogênio-carbono (H/C), resultando em gases mais ricos em hidrogênio.

Entre os processos termoquímicos, a gaseificação, representada pela Fig. 3, destaca-se como uma técnica eficiente para a produção de gases combustíveis, compostos, por exemplo, por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  e  $CH_4$ . Na composição, o hidrogênio, em especial, apresenta características favoráveis como combustível, sendo sustentável, limpo e de alta densidade energética, sem gerar poluentes perigosos durante a queima, capaz de contribuir significativamente para a produção de energia sustentável e a redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE) (CHANG; CHANG; LEE, 2023). Diante desses avanços, a tecnologia de gaseificação de biomassa surge como uma abordagem econômica e ambientalmente amigável para gerar hidrogênio a partir de diversas fontes de biomassa (FARAJI; SAIDI, 2022).



**Figura 3.** Sequência de reações e rotas potenciais da gaseificação. Adaptado de (BASU, 2018).

No entanto, a gaseificação de biomassa enfrenta desafios de eficiência devido às propriedades inerentes da matéria-prima. Uma estratégia promissora combina os processos de torrefação, gaseificação e captura de dióxido de carbono CO<sub>2</sub>, resultando em um aumento significativo na qualidade e eficiência do gás produzido (BACH et al., 2019b). Nesse sentido, para avaliar a viabilidade desse processo, é possível fazer o uso da Avaliação do Ciclo de Vida de modo a identificar os impactos ambientais associados.

## **2.4 Avaliação do Ciclo de Vida**

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) apresenta uma base teórica robusta para avaliar os impactos ambientais gerado pelas operações contínuas de processos, fluxos e instalações, analisando de forma analítica as consequências sistêmicas das atividades humanas. Em consonância com os esforços globais para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, a ACV surgiu como uma ferramenta sistemática para analisar aspectos ambientais relacionados à cadeia de suprimentos de um produto, permitindo uma visão mais abrangente e apoiando a tomada de decisões para um gerenciamento ambientalmente eficaz (SILVEIRA et al., 2017). Além disso, a consideração dos danos ambientais na ACV o processo decisório é aprimorado ao considerar diversas abordagens dentro do escopo da análise (DEUTSCH et al., 2022).

No âmbito da aplicação da ACV em processos termoquímicos, diversos estudos dedicados a explorar as análises de impacto ambiental associadas ao uso de biomassa nesses processos, conforme evidenciado na Tabela 2. Fernández-Lobato et al. (2022) analisaram os impactos da gaseificação, comparando-a ao cenário tradicional e mostrando que o uso desta tecnologia reduz os impactos ambientais da produção de azeite de oliva em 8,25%, especialmente em termos de mudanças climáticas, ao gerar eletricidade renovável e calor a partir do bagaço de azeitona. Com esta mesma biomassa, Ozturk, Ayol e Tezer (2023) identificaram cenários com uso benéfico do biocarvão produzido da gaseificação, acompanhados de impactos ambientais muito baixos, destacando opções vantajosas dos subprodutos sólidos e do alcatrão do ponto de vista ambiental.

No tocante à ACV do processo de torrefação, Thengane et al. (2020) avaliaram cenários de geração de energia a partir de casca de arroz cru ou torrefada, comparando diferentes condições de temperatura e atmosfera. O potencial de poluição ambiental da torrefação de biomassa, utilizando borra de café como matéria-prima, também foi analisado por Zhang, Chen, Ho (2023), mas, desta vez comparando a torrefação por micro-ondas à torrefação convencional. Por fim, a partir da ACV, Alcazar-Ruiz et al. (2022) comparou a sustentabilidade das duas rotas

termoquímicas de pirólise rápida e de gaseificação, associada a um reator Fischer-Tropsch, na produção de bio-óleo a partir de diferentes resíduos agrícolas de biomassa.

**Tabela 2.** Sumário de análises de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) no emprego de biomassa em processos termoquímicos.

<b>Ref.</b>	<b>Biomassa</b>	<b>Região</b>	<b>Processo termoquímico</b>	<b>Objetivo do estudo</b>
(ALCAZAR-RUIZ et al., 2022)	Biomassas de resíduos agrícolas diferentes	Espanha.	Gaseificação com o reator Fischer-Tropsch e síntese de biomassa por pirólise rápida, ambos simulados no <i>software</i> Aspen Plus.	Comparar pela ACV a sustentabilidade dos processos de gaseificação e pirólise rápida na produção de bio-óleo a partir de resíduos agrícolas de biomassa.
(FERNÁNDEZ-LOBATO et al., 2022)	Bagaço de azeitona	Andaluzia, Espanha.	Gaseificação experimental em motor a gás.	Propor uma planta integrada de gaseificação alimentada para geração combinada de calor e energia e produção de bio-carvão, visando melhorar a sustentabilidade ambiental na cadeia de valor do azeite de oliva.
(ZHANG; CHEN; HO, 2023)	Borra de café	Heilongjiang Province, China.	Processo de torrefação sob diferentes condições de torrefação.	Avaliar a viabilidade econômica e o potencial de poluição ambiental da torrefação de biomassa.
(OZTURK; AYOL; TEZER, 2023)	Bagaço de azeitona	Izmir, Turquia.	Associação experimental de reator de gaseificação e sistema de limpeza de gás, a partir de um gaseificador de leito fixo operado em contracorrente.	Avaliar os impactos ambientais globais da gaseificação da para geração de eletricidade, incluindo a análise de subprodutos sólidos.
(THENGAN E et al., 2020)	Pellets de casca de arroz torrefada	Califórnia, EUA.	Torrefação a diferentes condições de temperatura (240 e 300°C) e de atmosfera (N <sub>2</sub> e ar).	Avaliar as emissões ao longo do ciclo de vida da torrefação da casca de arroz em diferentes condições reacionais e as perspectivas técnico-econômicas para instalações descentralizadas de torrefação em moinhos de arroz.
(CHRISTOFOROU; FOKAIDES, 2016)	Casca de azeitona	Chipre, Mediterrâneo.	Torrefação para a produção de energia térmica.	Examinar quanto aos meios de produção de calor para as fases de secagem e torrefação, bem como ao transporte de matéria-prima.

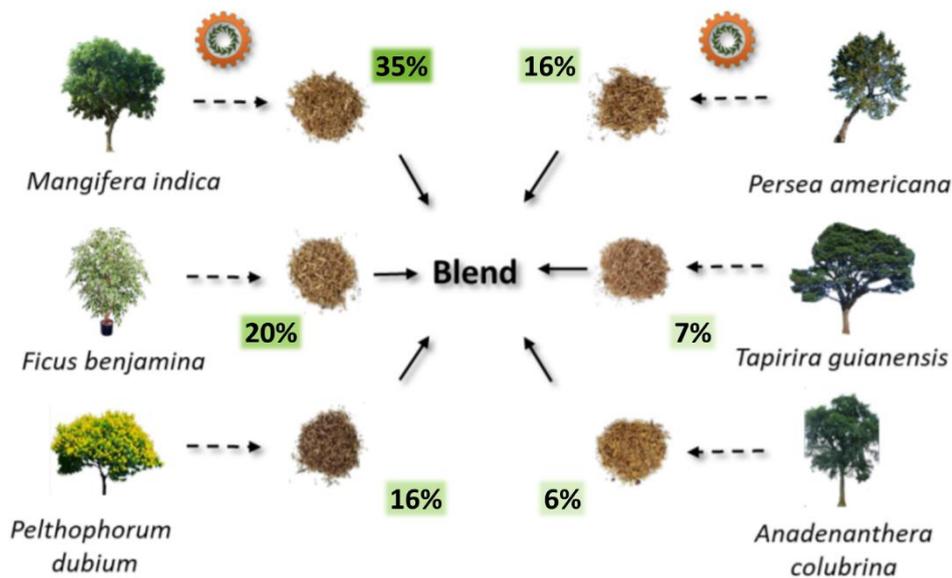
<b>Ref.</b>	<b>Biomassa</b>	<b>Região</b>	<b>Processo termoquímico</b>	<b>Objetivo do estudo</b>
Este trabalho	Blends híbridos de RSU e torrefado	Brasília, Brasil.	Processo de pré-tratamento de torrefação seguido de gaseificação para produção de gás de síntese.	Investigar os principais impactos ambientais associados às condições otimizadas do processo por meio da ACV.

Nesse contexto, o presente estudo avalia os impactos ambientais relacionados à torrefação como pré-tratamento para a gaseificação de dois cenários otimizados pela MRS, um para a produção de hidrogênio e outro, para obtenção de um gás para queima.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

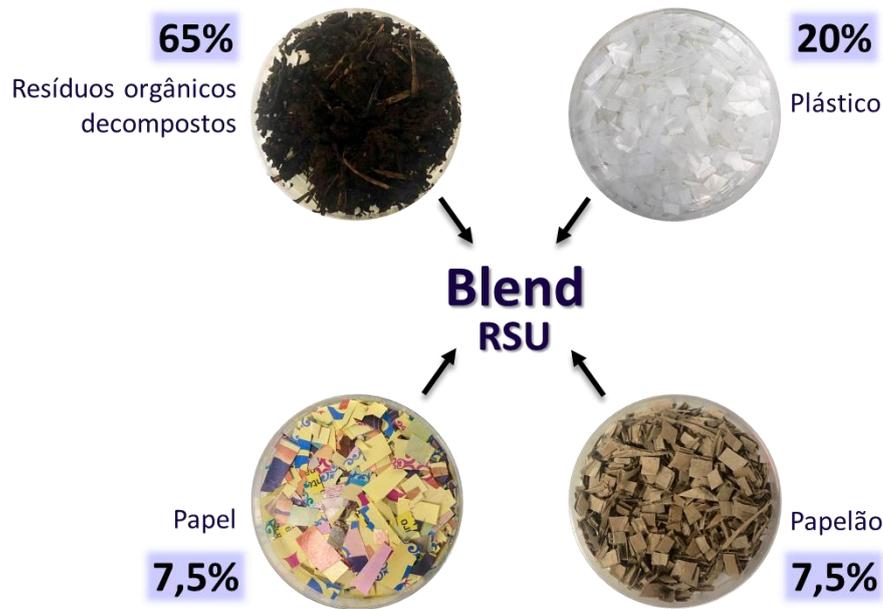
#### 3.1 Preparo da Matéria-Prima e do Blend

Trabalhos anteriores realizaram a melhoria térmica de uma mistura de resíduos de floresta urbana (RFU) por meio de torrefação (SILVEIRA et al., 2022b, 2022a). O RFU é composto por seis diferentes resíduos de madeira de floresta urbana (Fig. 4) (S1. *Mangifera indica* (35%), S2. *Ficus benjamina* (20%), S3. *Pelthophorum dubium* (16%), S4. *Persea americana* (16%), S5. *Anadenanthera colubrina* (6%) e S6. *Tapirira guianensis* (7%)) (SILVEIRA et al., 2022b, 2022a). A porcentagem representativa de cada espécie foi selecionada com base em uma avaliação quantitativa considerando o ecossistema de floresta urbana (número de espécies plantadas) e o manejo de poda (2018-2020), representando de modo amplo as espécies mais expressivas da cidade de Brasília (SILVEIRA et al., 2022b, 2022a).



**Figura 4.** Representação da composição do RFU adaptada de Lamas et al. (2022) e Santanna et al. (2020).

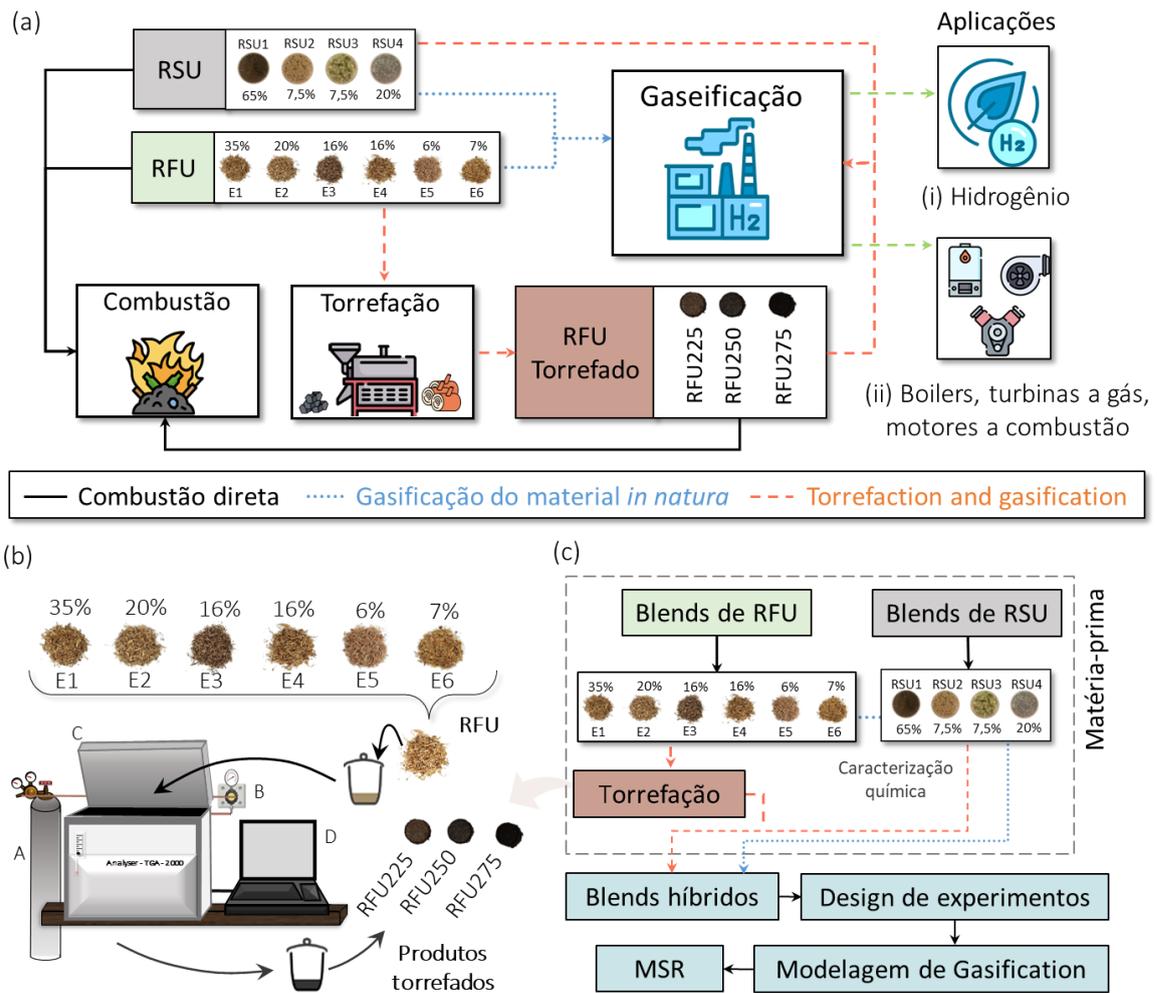
Além disso, pesquisas anteriores produziram uma blend híbrido (HB) composta por RFU e resíduos sólidos municipais (RSU) em diferentes proporções (LAMAS et al., 2022). O RSU foi reproduzido criando uma amostra sintética (65% de resíduos orgânicos decompostos (resíduos de alimentos e jardins), 15% de papelão e papel, e 20% de plástico) (Fig. 5), com base em análises gravimétricas (COSTA et al., 2021) e literatura (GERASSIMIDOU et al., 2020b; MU'MIN et al., 2017; TRIYONO et al., 2019). Metais, vidro e rejeitos foram excluídos das misturas, uma vez que não são adequados para processos térmicos (LAMAS et al., 2022).



**Figura 5.** Representação da composição de RSU adaptada de Lamas et al. (2022).

A pesquisa atual visa ampliar o conhecimento investigando a cogaseificação a vapor do HB para a produção de gás de síntese enriquecido em  $H_2$  ou gás com alto poder calorífico superior. Além disso, objetiva avaliar o efeito do pré-tratamento de torrefação do RFU na qualidade do gás produzido. Para tanto, composto por diferentes proporções de RFU *in natura* ou torrefado nas temperaturas de 225, 250 e 275°C (SILVEIRA et al., 2022b, 2022a) e RSU (LAMAS et al., 2022), os blends híbridos foram preparados e caracterizados por análise elementar e calorífica. Baixas proporções de RSU – de 0, 25 e 50% – foram escolhidas para minimizar a possível emissão de poluentes provenientes da conversão térmica do plástico (GERASSIMIDOU et al., 2020a; MU'MIN et al., 2017; TRIYONO et al., 2019). Diferentes proporções de RFU tanto *in natura* quanto torrefados (RFU225, RFU250 e RFU275) foram misturados com o RSU para avaliar o impacto do pré-tratamento de torrefação na qualidade do gás de síntese e na produção de  $H_2$ .

A rota de valorização proposta neste trabalho é ilustrada na Figura 6(a), a qual ilustra os possíveis cenários e aplicações (separação adicional de hidrogênio ou queima de gás de síntese em caldeiras independentes, turbinas a gás ou motores de combustão a jusante) considerando a gaseificação (com e sem pré-tratamento de torrefação). Os experimentos de torrefação da mistura de RFU e descrição do sistema é esboçado na Figura 6(b), sendo: (A) nitrogênio, (B) controle de vazão, (C) macro TGA-2000 e (D) computador para controle e aquisição de dados. Além disso, na Figura 6(c), é possível identificar a definição dos blends híbridos e as etapas de otimização da gaseificação.



**Figura 6.** Rota de valorização proposta, com (a) cenários de aplicação, (b) experimentos de torrefação e (c) otimização da gaseificação.

### 3.2 Análise Química

Antes da caracterização e dos experimentos de torrefação, as amostras foram secas, sob a temperatura de  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , moídas e peneiradas em malha de 60 *mesh*. Em seguida, o tratamento de torrefação das amostras de RFU foi realizado em triplicata em um analisador macro-TG (TGA-2000A), conforme descrito em estudos anteriores (CHAVES et al., 2021; DEUTSCH et al., 2022; SANTANNA; SILVEIRA; CALDEIRA-PIRES, 2021; SILVEIRA et al., 2022c). As amostras apresentavam massa de  $2,6 \pm 0,05$  g e foram dispostas em crisol de alumina. Elas foram aquecidas linearmente, a uma taxa de  $7^\circ\text{C min}^{-1}$ , até alcançar as temperaturas de tratamento de 225, 250 e  $275^\circ\text{C}$  e mantidas a essa respectiva temperatura por 60 minutos, isotermicamente, e em condições inertes, a uma taxa de fluxo de N<sub>2</sub> de  $3,5 \text{ L min}^{-1}$  (SILVEIRA et al., 2022c). A massa da amostra foi medida em uma balança de precisão de  $10^{-1}$

<sup>4</sup>, e o erro experimental foi controlado abaixo de 0,5% (SILVEIRA et al., 2022c). A análise elementar, isto é, os teores de elementos (CHONS em %) dos blends híbridos é mostrada na Tabela 3, enquanto as cinzas (%), o teor de umidade (%), o Poder Calorífico Superior (PCS) e a exergia da matéria-prima ( $Ex_{biomassa}$ ) são apresentados na Tabela 4. Em ambas as tabelas, os blends híbridos são representados por HB:*i*:*j*:*k*, onde: *i* = RFU%; *j* = RSU%; e *k* = 0 (biomassa *in natura*), 1 (torrefação a 225°C), 2 (torrefação a 250°C) e 3 (torrefação a 275°C))

**Tabela 3.** Teores de elementos (CHONS em %) da matéria-prima *in natura* (RFU) e torrefada (RFU225, RFU250 e RFU275) de resíduos de floresta urbana, RSU e blends híbridos (HB).

Matéria-prima	C	H	O <sup>a</sup>	N	S
<b>RFU <i>in natura</i><sup>c</sup></b>					
RFU	44,91±0,04	7,25±0,09	45,33±0,10	0,64±0,02	0,13±0,02
<b>RFU torrefada<sup>c</sup></b>					
RFU225	48,63±0,03	6,56±0,05	41,99±0,13	0,76±0,04	0,12±0,05
RFU250	50,52±0,02	6,31±0,01	40,24±0,03	0,68±0,05	0,13±0,01
RFU275	53,30±0,01	5,90±0,00	37,17±0,08	0,81±0,00	0,14±0,00
<b>RSU <i>in natura</i><sup>d</sup></b>					
RSU	33,76±0,22	6,16±0,10	50,77±0,32	1,06±0,01	0,15±0,03
<b>Blend Híbrido de RFU / RSU</b>					
HB:100:0:0	44,91±0,04	7,25±0,09	45,20±0,10	0,64±0,02	0,13±0,02
HB:75:25:0	42,13±0,08	6,97±0,09	48,15±0,16	0,75±0,01	0,13±0,02
HB:50:50:0	39,34±0,13	6,70±0,09	51,10±0,21	0,85±0,01	0,14±0,02
HB:100:0:1	48,63±0,03	6,56±0,05	41,99±0,13	0,76±0,04	0,12±0,05
HB:75:25:1	44,91±0,08	6,46±0,06	45,73±0,18	0,83±0,03	0,13±0,04
HB:50:50:1	41,20±0,13	6,36±0,07	49,47±0,23	0,91±0,02	0,14±0,04
HB:100:0:2	50,52±0,02	6,31±0,01	40,24±0,03	0,68±0,04	0,13±0,01
HB:75:25:2	46,33±0,07	6,28±0,03	44,37±0,10	0,77±0,03	0,13±0,01
HB:50:50:2	42,14±0,12	6,24±0,05	48,50±0,18	0,87±0,02	0,14±0,02
HB:100:0:3	53,30±0,01	5,90±0,00	37,04±0,08	0,81±0,00	0,14±0,00
HB:75:25:3	48,42±0,06	5,96±0,02	41,79±0,14	0,87±0,00	0,14±0,01
HB:50:50:3	43,53±0,12	6,03±0,05	46,54±0,20	0,93±0,00	0,14±0,01

<sup>a</sup> Por diferença:  $O = 100 - C - H - N - S - cinzas$ ; <sup>b</sup> calculado para misturas de resíduos e blends híbridos (CHANNIWALA; PARIKH, 2002); <sup>c</sup> dados de (SILVEIRA et al., 2022a); <sup>d</sup> dados de (LAMAS et al., 2022); <sup>d</sup> RSU = Orgânicos (65%) + Papel (7,5%) + Papelão (7,5%) + Plástico (20%).

**Tabela 4.** Cinzas (%), teor de umidade (%), PCS (em MJ kg<sup>-3</sup>), e exergias da biomassa ( $Ex_{biomassa}$ , calculada pela Eq. (03), em MJ kg<sup>-1</sup>) da matéria-prima *in natura* (RFU) e torrefada (RFU225, RFU250 e RFU275) de resíduos de floresta urbana, RSU e blends híbridos (HB).

Matéria-prima	Cinzas	Umidade	PCS <sup>b</sup>	$Ex_{biomassa}$
<b>RFU <i>in natura</i><sup>c</sup></b>				
RFU	1,87±0,01	30,7±0,40	19,52±0,01	21,22±0,01

<b>Matéria-prima</b>	<b>Cinzas</b>	<b>Umidade</b>	<b>PCS<sup>b</sup></b>	<b>Ex<sub>biomassa</sub></b>
<b>RFU torrefada<sup>c</sup></b>				
RFU225	1,93±0,03	2,0±0,00	19,52±0,04	21,82±0,04
RFU250	2,12±0,09	2,0±0,00	20,37±0,01	22,27±0,01
RFU275	2,82±0,06	2,0±0,00	21,70±0,01	22,93±0,01
<b>RSU <i>in natura</i><sup>d</sup></b>				
RSU	8,10±0,20	22,7±0,10	13,80±0,01	16,82±0,01
<b>Blend Híbrido de RFU / RSU</b>				
HB:100:0:0	1,87±0,01	30,7±0,40	19,52±0,01	21,22±0,01
HB:75:25:0	3,43±0,06	28,7±0,30	18,09±0,01	20,19±0,01
HB:50:50:0	4,99±0,11	26,7±0,20	16,66±0,01	19,28±0,01
HB:100:0:1	1,93±0,03	2,0±0,00	20,37±0,04	21,82±0,04
HB:75:25:1	3,47±0,07	7,2±0,00	18,72±0,03	20,53±0,03
HB:50:50:1	5,02±0,12	12,4±0,10	17,08±0,03	19,39±0,03
HB:100:0:2	2,12±0,09	2,0±0,00	20,92±0,01	22,19±0,01
HB:75:25:2	3,62±0,12	7,2±0,00	19,14±0,01	20,75±0,01
HB:50:50:2	5,11±0,15	12,4±0,10	17,36±0,01	19,47±0,01
HB:100:0:3	2,82±0,06	2,0±0,00	21,70±0,01	22,72±0,01
HB:75:25:3	4,14±0,10	7,2±0,00	19,73±0,01	21,07±0,01
HB:50:50:3	5,46±0,13	12,4±0,10	17,75±0,01	19,57±0,01

<sup>b</sup> Calculado para misturas de resíduos e blends híbridos (CHANNIWALA; PARIKH, 2002); <sup>c</sup> dados de (SILVEIRA et al., 2022a); <sup>d</sup> dados de (LAMAS et al., 2022); <sup>d</sup> RSU = Orgânicos (65%) + Papel (7,5%) + Papelão (7,5%) + Plástico (20%).

A análise elementar (CHNS) seguiu as normas ASTM E777/2008 e E778/2008 em um analisador Vario MACRO Cube com uma balança micro analítica (SILVEIRA et al., 2020a). O teor de oxigênio (*O*) foi calculado por diferença (ou seja,  $O = 100 - C - H - N - S - cinzas$ ). A análise calorífica foi realizada de acordo com a norma ISO 1928-2009 (calibração de equipamentos) e ISO 17225-2014 (cálculo do PCS) com um calorímetro bomba PARR 6400 para os componentes individuais das misturas (SILVEIRA et al., 2022c). A análise imediata, identificada na Tabela 5 foi conduzida de modo a determinar o teor de cinzas, o carbono fixo (CV), obtido por diferença, e a matéria volátil (MV), de acordo com as normas ISO 18122-2015 e 18123-2015 (CHAVES et al., 2021; ISO, 2015a, 2015b).

**Tabela 5.** Análise imediata de RSU, RFU *in naturae* RFU torrefada.

	RFU <sup>b</sup>	RSUB <sup>c</sup>	RFU275 <sup>c</sup>
<b>Umidade (%)</b>	30,7±0,4	22,7±0,1	2,0±0,0
<b>Aproximada (%) <sup>a</sup></b>			
Cinzas	1,87±0,01	8,10±0,20	2,82±0,06
CF	20,52±0,24	25,08±0,27	32,93±0,14
MV	77,61±0,24	66,10±0,29	64,25±0,13

<sup>a</sup> Dry basis. Dados de <sup>b</sup> (BRASIL JR; CUNHA; FRONTIN, 2021) e <sup>c</sup> (SILVEIRA et al., 2022a).

O PCS do material misturado foi determinado usando a correlação de Channiwala e Parikh (2002), conforme mostrado na Eq. (1).

$$PCS_{bio} = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N \quad (1)$$

onde  $C$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $O$  e  $N$  representam, respectivamente, o conteúdo de carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio e nitrogênio. O  $PCI_{bio}$  (em  $\text{kJ kg}^{-1}$ ) foi definido como na Eq. (2) (ADÁNEZ-RUBIO et al., 2020; CHEN et al., 2013).

$$PCI_{bio} = PCS_{bio} + \left[ n_H \times 0.5 \frac{MM_{H_2O}}{MM_{bio}} H_{vap} \right] \quad (2)$$

nesta equação,  $n_H$  é a razão atômica de hidrogênio,  $MM_{H_2O}$  and  $MM_{bio}$  são as massas molares de  $H_2O$  e da biomassa, respectivamente, e  $H_{vap}$  é a entalpia de evaporação da água ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) a pressões de vapor saturado e temperaturas na faixa de temperatura. A  $Ex_{biomassa}$  (Eq. (3)), descrita em  $\text{kJ kg}^{-1}$ , foi obtida como função do PCI da biomassa ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) e do fator de correlação  $\beta$  (Eq. (4), onde as razões  $H/C$ ,  $O/C$  e  $N/C$  foram calculadas usando a fração de peso da biomassa (Tabela 2)) (RODRIGUES et al., 2022a).

$$Ex_{biomassa} = \beta \times PCI_{bio} \quad (3)$$

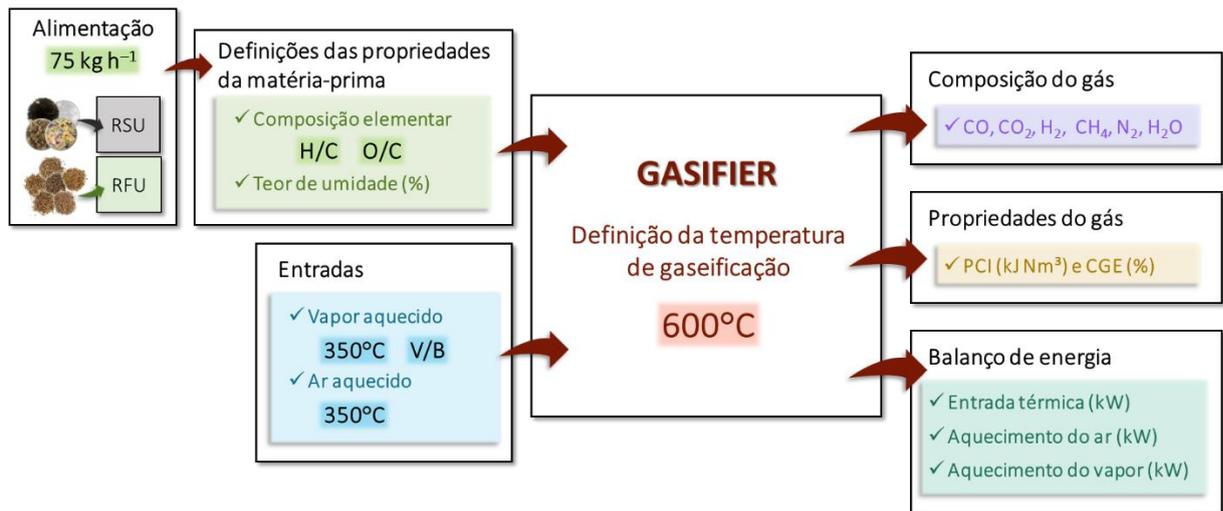
$$\beta = \frac{1,044 + 0,0160 \times H/C - 0,3493 \times O/C (1 + 0,0531 \times H/C) + 0,0493 \times N/C}{1 - 0,4124 \times O/C} \quad (4)$$

### 3.3 Modelagem de Gaseificação

O modelo de equilíbrio termodinâmico é um método bem reconhecido e amplamente aplicado devido à sua simplicidade (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020). A composição do gás de síntese pode ser prevista a partir da composição elementar da biomassa, dos balanços de massa e energia e da equação do deslocamento do gás de água, a qual fornece o equilíbrio químico entre  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e vapor em função da temperatura (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020). Dessa forma, o modelo é capaz de fornecer informações essenciais para o planejamento

experimental e a compreensão do processo por meio de estudos paramétricos (FERREIRA et al., 2019; LA VILLETTEA; COSTA; MASSAROTTI, 2017; SILVA et al., 2019).

O modelo termodinâmico de equilíbrio estequiométrico estabelecido em (FOCK et al., 2000) foi aplicado para simular os processos de gaseificação e é ilustrado na Figura 7. O modelo já foi utilizado para simular a gaseificação de sementes de frutas (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020), resíduos de madeira (SANTANNA; SILVEIRA; CALDEIRA-PIRES, 2021), análise de exergia e avaliações de sistemas de cogeração de bagaço de cana-de-açúcar (DIAS et al., 2011; PELLEGRINI; DE OLIVEIRA, 2007), avaliação de eficiência e econômica de um secador movido a energia solar combinado com um sistema de gaseificação de biomassa (PUGLIA et al., 2019), e estabelecimento de inventário de ciclo de vida para a queima e gaseificação de RSU (BURNLEY; PHILLIPS; COLEMAN, 2012).



**Figura 7.** Diagrama esquemático do modelo termodinâmico de equilíbrio estequiométrico para a simulação dos processos de gaseificação, baseado em Fock et al. (2000).

As informações necessárias sobre a matéria-prima para as simulações são seu teor de umidade e a análise elementar do combustível (H/C e O/C), apresentadas anteriormente na Tabela 3. Além disso, a taxa de alimentação da biomassa é necessária, e foi estabelecida em  $75 \text{ kg h}^{-1}$  com base em uma usina de energia a gás com gaseificação integrada de carvão descrita em trabalhos anteriores (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020). A relação V/B foi ajustada entre 0,4 e 1,2 com base em literatura anterior (MONDAL, 2022) variando o fluxo de vapor entre 30–90  $\text{kg h}^{-1}$ . Mondal (2022) relatou que o pré-aquecimento do vapor não influencia significativamente a produção de  $\text{H}_2$  na gaseificação de RSU em comparação com a temperatura de gaseificação e a relação V/B. Portanto, o pré-aquecimento do ar e do vapor foi considerado

a 350°C (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020). Não foi especificada uma configuração específica do gaseificador (gaseificador de leito fixo ou gaseificador de leito fluidizado) para a análise, uma vez que o modelo de equilíbrio termodinâmico avalia a influência do combustível e dos parâmetros de gaseificação na qualidade do gás de síntese, independentemente da tecnologia do gaseificador (BASU, 2018; MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020; SANTANNA; SILVEIRA; CALDEIRA-PIRES, 2021). As correspondentes vazões de massa (matéria-prima e vapor) e as entradas de energia para a gaseificação (entrada térmica, ar e pré-aquecimento a vapor) são descritas na Tabela 6 e Tabela 7.

**Tabela 6.** Entradas de massa e energia para modelagem termodinâmica de gaseificação em equilíbrio. Condições para a gaseificação da matéria-prima *in natura*.

Matéria-prima Código	Fluxo mássico (kg h <sup>-1</sup> )			Entradas de energia (kW)		
	RFU (%)	Matéria-prima <sup>a</sup>	Vapor	Entrada térmica	Aquecimento do ar	Aquecimento do vapor
HB:50:50:0	50	75	30	317,8	9,2	25,6
HB:50:50:0	50	75	45	317,8	9,4	38,4
HB:50:50:0	50	75	60	317,8	9,5	51,2
HB:50:50:0	50	75	78	317,8	9,7	66,5
HB:50:50:0	50	75	90	317,8	9,9	76,8
HB:75:25:0	75	75	30	351,0	10,5	25,6
HB:75:25:0	75	75	45	351,0	10,6	38,4
HB:75:25:0	75	75	60	351,0	10,8	51,2
HB:75:25:0	75	75	75	351,0	10,9	64,0
HB:75:25:0	75	75	90	351,0	11,1	76,8
HB:100:0:0	100	75	30	382,5	11,8	25,6
HB:100:0:0	100	75	45	382,5	11,9	38,4
HB:100:0:0	100	75	60	382,5	12,0	51,2
HB:100:0:0	100	75	75	382,5	12,2	64,0
HB:100:0:0	100	75	90	382,5	12,3	76,8

<sup>a</sup> A taxa de alimentação é baseada em uma planta de energia integrada de gaseificação de carvão com motor a gás (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020).

**Tabela 7.** Entradas de massa e energia para modelagem termodinâmica de gaseificação em equilíbrio. Condições para análise e otimização da MRS.

Run	Código*			Fluxo mássico (kg h <sup>-1</sup> )		Entradas de energia (kW)		
	A	B	C	Biomassa	Vapor	Entrada térmica	Aquecimento do ar	Aquecimento do vapor
1	250	0,8	75	75	60	380,9	9,4	51,2
2	275	1,2	100	75	90	459,1	11,6	76,8
3	250	0,8	75	75	60	380,9	9,4	51,2
4	250	0,8	100	75	60	427,0	10,5	51,2

Run	Código*			Fluxo mássico (kg h <sup>-1</sup> )		Entradas de energia (kW)		
	A	B	C	Biomassa	Vapor	Entrada térmica	Aquecimento do ar	Aquecimento do vapor
5	250	0,8	50	75	60	340,8	8,6	51,2
6	275	0,8	75	75	60	408,1	10,3	51,2
7	275	0,4	100	75	30	459,1	11,7	25,6
8	250	0,4	75	75	30	380,9	9,4	25,6
9	225	0,4	50	75	30	330,5	8,1	25,6
10	225	0,4	100	75	30	405,3	9,9	25,6
11	250	0,8	75	75	60	380,9	9,4	51,2
12	225	1,2	50	75	90	330,5	8,6	76,8
13	250	0,8	75	75	60	380,9	9,4	51,2
14	275	1,2	50	75	90	357,1	9,4	76,8
15	250	0,8	75	75	60	380,9	9,4	51,2
16	250	0,8	75	75	60	380,9	9,4	51,2
17	250	1,2	75	75	90	380,9	9,6	76,8
18	225	0,8	75	75	60	369,3	9,1	51,2
19	275	0,4	50	75	30	357,1	9,0	25,6
20	225	1,2	100	75	90	405,3	10,0	76,8

\* Temperatura de torrefação em °C (A), razão vapor/biomassa (B) e RFU % (C).

Investigações anteriores sobre a produção de hidrogênio a partir da gaseificação, a vapor entre 200 e 800°C, de serragem de pinho relataram que a temperatura de reação relativamente baixa de 600°C apresentou a tendência mais forte de maximizar a produção de H<sub>2</sub> (MOGHADERI, 2007). Além disso, Pala et al. (2017) desenvolveram um modelo baseado na minimização da energia livre de Gibbs aplicando o método de equilíbrio restrito da gaseificação de biomassa para a produção de gás de síntese com vapor sendo o agente de gaseificação. Seus resultados relataram que o rendimento de H<sub>2</sub> apresentou uma variação marginal ao variar as temperaturas de gaseificação entre 600 e 900°C. Portanto, uma vez que o presente estudo visa avaliar as interações de V/B, severidade de torrefação (descrita pela variação da temperatura de torrefação entre 225–275°C) e proporções de mistura (HB), a temperatura foi fixada em 600°C, com base na usina de energia a gás de gaseificação detalhada em (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020).

O modelo de equilíbrio presume que todas as reações atingem uma condição de equilíbrio estável. Portanto, não são considerados efeitos cinéticos, tal qual a cessação repentina da gaseificação (PELLEGRINI; DE OLIVEIRA, 2007). Para contabilizar as condições de não equilíbrio, o modelo aplicado (FOCK et al., 2000) considera uma fração fixa de CH<sub>4</sub> e uma quantidade de carbono não convertido (1% da biomassa de alimentação). Portanto, sabendo que os modelos de equilíbrio frequentemente subestimam a formação de CH<sub>4</sub> por meio da gaseificação (MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020), a porcentagem de CH<sub>4</sub> foi baseada em

uma estimativa conservadora da literatura anterior de RSU e resíduos de madeira, tendo sido mantida constante em 2% (PALA et al., 2017; RUDRA; TESFAGABER, 2019).

### 3.4 Desempenho Energético da Gaseificação

A composição do gás de saída ( $H_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$ ), os valores de poder calorífico inferior ( $PCI_{syngas}$ ) e a eficiência de gás frio (CGE) foram avaliados para determinar o desempenho do processo de gaseificação. O  $PCI_{syngas}$  foi determinado pela Eq. (5)

$$PCI_{syngas} = \sum r_i PCI_i \quad (5)$$

onde  $r_i$  é a fração molar de um constituinte  $i$  (gás de combustível seco) e  $PCI_i$  é o poder calorífico inferior (dos constituintes do gás de síntese ( $i = H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO$ )) (WALDHEIM, L. NILSSON, 2001).

A eficiência de gás frio (CGE) foi definida como uma função da taxa de fluxo de gás de síntese ( $Q_{syngas}$ ) em  $kg\ h^{-1}$ , da taxa de alimentação ( $\dot{m}_{bio}$ ) em  $kg\ h^{-1}$  e do poder calorífico inferior da matéria-prima ( $PCI_{bio}$ ) em  $kJ\ kg^{-1}$ . O CGE foi definido pela Eq. (6) (ADÁNEZ-RUBIO et al., 2020; CHEN et al., 2013).

$$CGE = \frac{Q_{syngas} \times PCI_{syngas}}{\dot{m}_{bio} \times PCI_{bio}} \quad (6)$$

### 3.5 Análise Exergética da Gaseificação para a Produção de $H_2$

A eficiência exergética da produção de hidrogênio ( $\eta_{H_2}$ ) foi definida pela Eq. (7) como uma função da exergia do hidrogênio ( $Ex_{H_2}$ ) e da exergia química da biomassa de alimentação ( $Ex_{biomass}$  da Tabela 3) (ZHANG et al., 2012, 2019a).

$$\eta_{H_2} = \frac{Ex_{H_2}}{Ex_{biomass}} \times 100\% \quad (7)$$

Uma vez que as exergias cinética e potencial são porções mínimas da exergia total, elas foram negligenciadas (ZHANG et al., 2015). Portanto, a exergia do hidrogênio ( $Ex_{H_2}$ ) em  $kJ\ kg^{-1}$  inclui duas formas, como mostrado na Eq. (8).

$$Ex_{H_2} = Ex^{ph} + Ex^{ch} \quad (8)$$

A exergia química ( $Ex^{ch}$ ) e a exergia física ( $Ex^{ph}$ ) do  $H_2$  ( $kJ\ kg^{-1}$ ) são determinadas através das Equações (9) e (10) (ZHANG et al., 2012, 2019a)

$$Ex^{ch} = n \times ex_{H_2}^{ch} \quad (9)$$

$$Ex^{ph} = n \times [(h - h_0) - T_0 \times (s - s_0)] \quad (10)$$

onde  $n$  é o rendimento molar de  $H_2$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ );  $ex_{H_2}^{ch}$  representa a exergia química padrão do  $H_2$  ( $236100 \text{ kJ kmol}^{-1}$ );  $h$  simboliza a entalpia específica do  $H_2$  a temperaturas arbitrárias ( $\text{kJ kmol}^{-1}$ );  $h_0$  corresponde à entalpia específica do  $H_2$  no ambiente ( $7926 \text{ kJ kmol}^{-1}$ );  $T_0$ , a temperatura ambiente ( $298,15 \text{ K}$ );  $s$  indica a entropia específica do  $H_2$  a temperaturas arbitrárias ( $\text{kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ); e  $s_0$ , a entropia específica do  $H_2$  no ambiente ( $107,71 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (MJ et al., 2017; ZHANG et al., 2019a).

### 3.6 Metodologia de Superfície de Resposta

Uma vez que a produção de  $H_2$  a partir da gaseificação de biomassa tem sido recentemente estudada do ponto de vista da exergia (PARVEZ; MUJTABA; WU, 2016; XIANG et al., 2021; ZHANG et al., 2019b, 2019a), este estudo aplica cinco respostas de modelo:  $H_2\%$ ; eficiência exérgica da produção de hidrogênio ( $\eta_{H_2}$ ); PCI; CGE; e  $CO_2$ . As respostas são utilizadas para avaliar a influência das proporções de mistura e do pré-tratamento de torrefação na gaseificação. Parâmetros de otimização foram avaliados para duas aplicações possíveis: (i) focando na produção de  $H_2$  (melhorias no rendimento de  $H_2$  e  $\eta_{H_2}$ ); e (ii) queima de gás de síntese em caldeiras autônomas, turbinas a gás ou motores de combustão a jusante (buscando maior PCI e CGE). Ambas as análises são otimizadas para reduzir o  $CO_2$  produzido. O estudo de otimização considerou a manutenção dos parâmetros  $A$  e  $B$  dentro de uma faixa e a minimização de  $C$  (promovendo o consumo de RSU). Duas aplicações consideraram os seguintes critérios: (i) maximizar  $H_2\%$  e  $\eta_{H_2}$  e minimizar o  $CO_2$  produzido; (ii) maximizar PCI e CGE, e minimizar o  $CO_2$  produzido. Os detalhes são apresentados nas Tabelas 8 e 9.

**Tabela 8.** Critérios para otimização numérica dentro da MRS para produção de  $H_2$  (aplicação (i)).

Nome	Objetivo	Limite Inferior	Limite Superior	Peso Inferior	Peso Superior	Importância
<b>Variáveis independentes</b>						
A.Temp. de torrefação	Na faixa	225	275	1	1	3
B.V/B	Na faixa	0,4	1,2	1	1	3
C.RSU%	Minimizar	50	100	1	1	3
<b>Respostas do modelo</b>						
CGE	Nenhum	78,3	86,7	1	1	3
PCI	Nenhum	5212	6403	1	1	3
$CO_2$	Minimizar	13,9	25,6	1	1	3
$H_2$	Maximizar	31,4	37,5	1	1	3
$\eta_{H_2}$ (%)	Maximizar	40,84	52,06	1	1	3

**Tabela 9.** Critérios para otimização numérica dentro da MRS para queima de gás de síntese (aplicação (ii)).

Nome	Objetivo	Limite Inferior	Limite Superior	Peso Inferior	Peso Superior	Importância
<b>Variáveis independentes</b>						
A.Temp. de torrefação	Na faixa	225	275	1	1	3
B.V/B	Na faixa	0,4	1,2	1	1	3
C.RSU%	Minimizar	50	100	1	1	3
<b>Respostas do modelo</b>						
CGE	Maximizar	78,3	86,7	1	1	3
PCI	Maximizar	5212	6403	1	1	3
CO <sub>2</sub>	Minimizar	13,9	25,6	1	1	3
H <sub>2</sub>	Nenhum	31,4	37,5	1	1	3
$\eta_{H_2}$ (%)	Nenhum	40,84	52,06	1	1	3

Usando as variáveis independentes (A) severidade da torrefação, (B) razão de vapor para biomassa (V/B) e (C) proporção de RFU, um *design* de centro composto com face (CCD) ( $\alpha = 1$ ) foi estabelecido para a otimização do processo, resultando no *design* de experimentos (DOE) com 20 execuções (em inglês, *run*). Os intervalos das variáveis independentes foram selecionados com base na literatura anterior (Tabela 1). Os parâmetros MRS-CCD são mostrados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Parâmetros independentes MRS-CCD, níveis de fatores codificados e respostas do modelo.

Parâmetros <sup>a</sup>	A	B	C
-1	225°C	0,4	50%
Código	0	0,8	75%
+1	275°C	1,2	100%
<b>Respostas do modelo<sup>b</sup></b>			
<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>4</sub></b>
H <sub>2</sub> %	$\eta_{H_2}$ (%)	PCI	CGE
			CO <sub>2</sub>

<sup>a</sup> Variáveis de Entrada; <sup>b</sup> Variáveis de Saída. (A) Temperatura de torrefação (°C); (B) Razão de V/B; e (C) Percentagem de RFU%.

Os valores de H<sub>2</sub>%,  $\eta_{H_2}$ , PCI, CGE e CO<sub>2</sub>, determinados numericamente, foram integrados no *software* (Stat-Ease Design-Expert, versão 13) para avaliação de MRS-CCD. Os dados numéricos previram e otimizaram os parâmetros selecionados, sugerindo um modelo matemático com o maior grau polinomial (não aliado). A análise de variância (ANOVA, com nível de confiança de 95%) avaliou a adequação dos modelos de regressão obtidos para validar

sua significância estatística. Além disso, as superfícies 3D e os contornos 2D refletiram o comportamento da resposta do modelo, considerando as interações entre cada variável independente (severidade da torrefação, V/B e RFU%) (LEE et al., 2012).

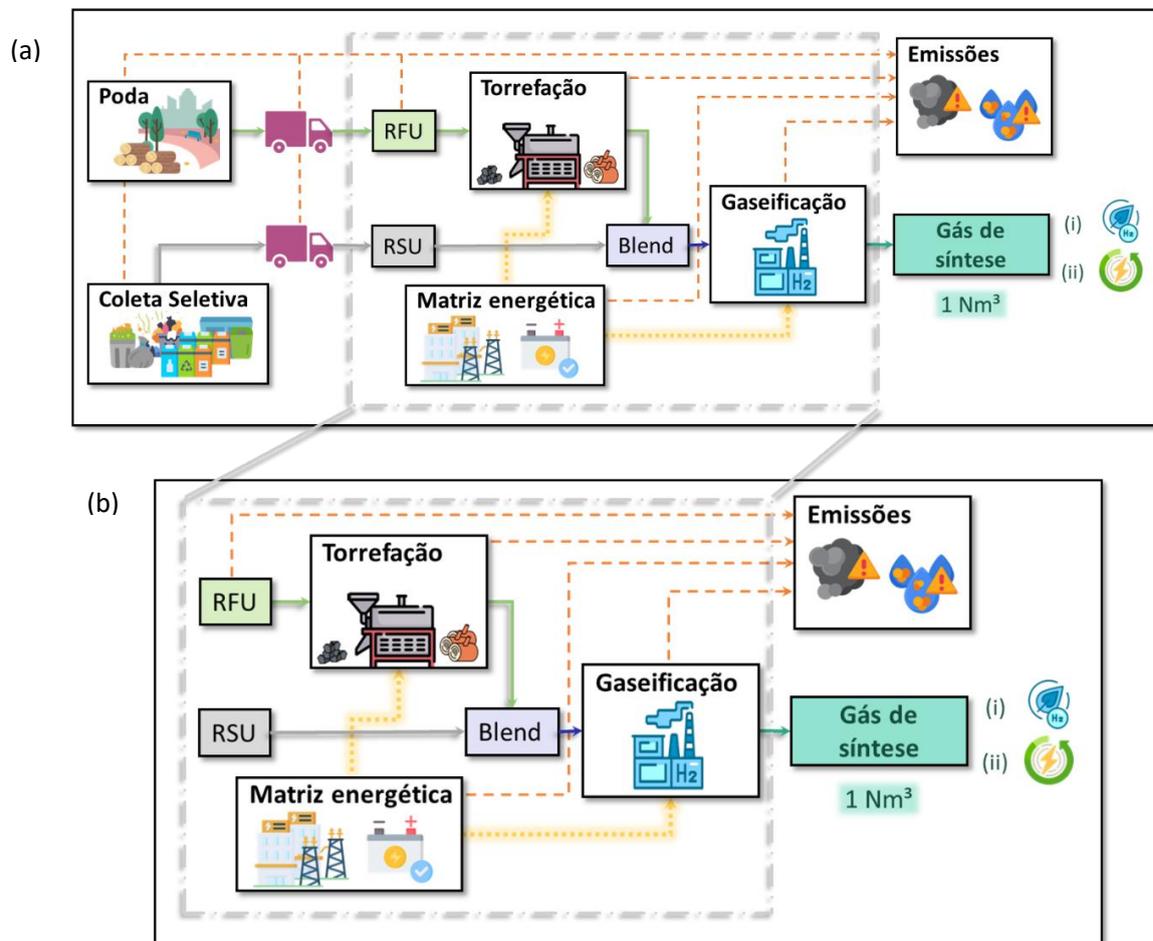
### 3.7 Avaliação do Ciclo de Vida

Neste estudo, o objetivo da ACV foi investigar os impactos ambientais do sistema integrado do processo de pré-tratamento da torrefação à gaseificação. As duas otimizações resultantes da MRS definiram os cenários avaliados – (i) produção de H<sub>2</sub> e (ii) queima de gás de síntese. A unidade funcional (UF) foi estabelecida como 1 Nm<sup>3</sup> de gás de síntese resultante do processo de gaseificação. A avaliação do ciclo de vida seguiu uma abordagem de portão-a-portão, em inglês, conhecida como *gate-to-gate*. Há diversos trabalhos, como o conduzido por Alcazar-Ruiz et al. (2022), que fizeram o uso desta abordagem, a qual permite avaliar um recorte do sistema e realizar uma análise focada em estágios específicos, possibilitando a identificação de gargalos e a tomada de decisões mais direcionadas.

Para realizar esta avaliação, foi utilizado o *software* GaBi e aplicada a metodologia CML 2001, de acordo com a série ISO 14040. A Figura 8 mostra as fronteiras do sistema para o processo de conversão de biomassa, onde (a) retrata uma abordagem mais completa, envolvendo a logística da poda e da coleta seletiva; e (b) ilustra um recorte deste sistema na abordagem (*gate-to-gate*) utilizada neste estudo. O sistema utilizado nesta análise (Fig. 8(b)) se inicia a partir do momento em que a matéria-prima chega à planta e é imediatamente transformada nos processos mencionados, excluindo-se as contabilizações do transporte de matéria-prima. Ambos os processos termoquímicos (torrefação e gaseificação) foram analisados detalhadamente, considerando todos os fluxos (mássicos e energéticos) envolvidos para a produção de 1 Nm<sup>3</sup> de gás de síntese. Para tanto, foram adotadas algumas considerações a fim de manter a consistência com o escopo do trabalho:

- Estágios anteriores, como crescimento de árvores e pré-processamento da biomassa pela logística de poda para obtenção de RFU ou de coleta seletiva do RSU.
- O transporte de matéria-prima não foi considerado.
- Não foram contabilizados gastos energéticos nem perda de massa na formação do blend híbrido, composto por RFU torrefado e RSU.
- A demanda energética e a quantificação dos produtos do processo de torrefação foram obtidos em modelagem desenvolvida por Gonzales et al. (2023).
- O uso e o fim de vida do gás de síntese foram omitidos.

- As emissões atmosféricas resultantes do processo de torrefação compreenderam CO e CO<sub>2</sub>; e as do processo de gaseificação englobaram CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.
- As instalações para o processamento de biomassa, torrefação e gaseificação foram consideradas situadas no mesmo local.
- A demanda de energia dos processos foi suprida a partir da matriz energética brasileira.
- Os fatores de emissão e consumo de cada fluxo foram calculados com base na biblioteca do *software* GaBi.



**Figura 8.** ACV para o processo integrado de pré-tratamento de torrefação e gaseificação: cenários avaliados e fronteiras do sistema.

O inventário dos fluxos mássicos e energéticos foi dividido nos dois processos: (1) torrefação (Tabela 11); e (2) gaseificação (Tabela 12), a qual incluiu os subprocessos de (2.1) alimentação de matéria-prima, (2.2) aquecimento do ar, (2.3) aquecimento do vapor e (2.4) reator de gaseificação, explanados anteriormente (Fig. 7). Os produtos da torrefação compreendem o blend de RFU torrefado, os componentes volatilizados formadores do

subsequente bioóleo (ácido acético, ácido fórmico, metanol, ácido láctico, furfural, acetol), como indicado por Bates e Ghoniem (2012), e as emissões de monóxido e dióxido de carbono (CO e CO<sub>2</sub>) e vapor d'água. Os balanços mássico e energético deste processo assumiram os valores a partir do modelo numérico de Gonzales et al. (2023). Quanto aos balanços do gaseificador, estes foram quantificados a partir dos resultados do próprio modelo de gaseificação.

**Tabela 11.** Inventário de fluxos energéticos e mássicos no processo do torrefador.

Fluxos	Cenários		Unidade
	(i)	(ii)	
<b>1) Torrefador</b>			
<i>Entradas</i>			
RFU	3,992	3,074	kg
Eletricidade <sup>a</sup>	4,363	3,359	MJ
Nitrogênio	2,874	5,287	kg
<i>Saídas</i>			
RFU torrefado	3,005	2,314	kg
Ácido acético	0,155	0,120	kg
Ácido fórmico	0,051	0,039	kg
Metanol	0,227	0,175	kg
Ácido láctico	0,227	0,175	kg
Furfural	0,003	0,002	kg
Acetol	0,071	0,055	kg
Dióxido de carbono CO <sub>2</sub>	0,056	0,043	kg
Monóxido de carbono CO	0,012	0,009	kg
Vapor d'água	0,185	0,143	kg
Nitrogênio N <sub>2</sub>	2,874	5,287	kg

**Tabela 12.** Inventário de fluxos energéticos e mássicos no processo e nos subprocessos do gaseificador.

Fluxos	Cenários		Unidade
	(i)	(ii)	
<b>2) Gaseificador</b>			
<b>2.1) Alimentação (Blend Híbrido)</b>			
<i>Entradas</i>			
RFU Torrefado	0,189	0,245	kg
RSU	0,084	0,074	kg
<i>Saídas</i>			
Blend Híbrido	0,272	0,319	kg
<b>2.2) Aquecimento do ar</b>			
<i>Entradas</i>			
Ar (25°C)	0,025	0,023	kg
Eletricidade <sup>a</sup>	0,037	0,046	MJ

Fluxos	Cenários		Unidade
	(i)	(ii)	
<i>Saídas</i>			
Ar aquecido (350°C)	0,025	0,023	kg
<b>2.3) Aquecimento do vapor</b>			
<i>Entradas</i>			
Vapor (25°C)	0,247	0,128	kg
Eletricidade <sup>a</sup>	0,210	0,109	MJ
<i>Saídas</i>			
Vapor aquecido (350°C)	0,247	0,128	kg
<b>2.4) Reator de gaseificação</b>			
<i>Entradas</i>			
Vapor aquecido (350°C)	0,247	0,128	kg
Ar aquecido (350°C)	0,025	0,023	kg
Blend híbrido (RSU(torrefado):RFU)	0,272	0,319	kg
Umidade	0,397	0,494	kg
<i>Saídas</i>			
Biocarvão	0,003	0,003	kg
Hidrogênio H <sub>2</sub>	0,025	0,026	kg
Monóxido de carbono CO	0,079	0,171	kg
Dióxido de carbono CO <sub>2</sub>	0,330	0,291	kg
Nitrogênio N <sub>2</sub>	0,304	0,379	kg
Metano CH <sub>4</sub>	0,011	0,013	kg
Vapor d'água	0,188	0,082	kg
Energia térmica <sup>a</sup>	1,458	1,808	MJ
Calor dissipado	0,044	0,054	MJ

<sup>a</sup> Matriz energética brasileira.

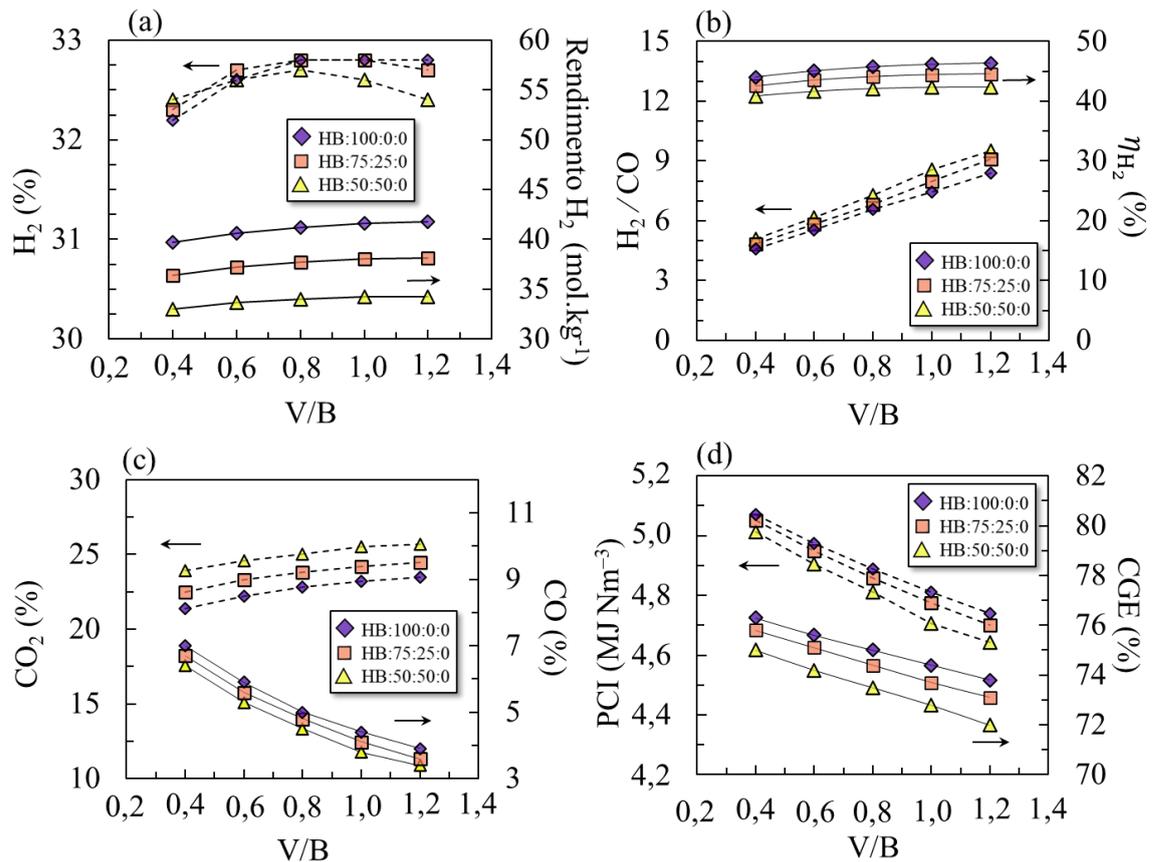
As categorias de impacto escolhidas para discussão foram baseadas no estudo de Christoforou e Fokaides (2016):

- Potencial de Depleção Abiótica (ADP), contando com duas subcategorias:
  - ADP fóssil, em kg Sb eq., a qual avalia a disponibilidade de elementos naturais, como minerais e minérios; e
  - ADP de elementos, em MJ, a qual contabiliza fontes de energia fósseis, como petróleo bruto, gás natural e disponibilidade de carvão.
- Potencial de Acidificação (AP), em kg SO<sub>2</sub> eq.
- Potencial de Destruição da Camada de Ozônio (ODP), em kg R11 eq.
- Potencial de Eutrofização (EP), em kg Fosfato eq.
- Potencial de Aquecimento Global (GWP) no período de 100 anos, em kg CO<sub>2</sub> eq.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Blend Híbrido *in Natura*

Os resultados da gaseificação do blend *in natura* são essenciais para avaliar e comparar o impacto do pré-tratamento de torrefação no resíduo de madeira da floresta urbana (RFU) antes da gaseificação. Os resultados da gaseificação para  $H_2\%$ , rendimento molar de  $H_2$ ,  $H_2/CO$ ,  $\eta_{H_2}$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $PCI$  e  $CGE$  considerando diferentes relações vapor/biomassa (V/B) de 0,4 a 1,2 e proporções de biomassa em resíduos sólidos urbanos (HB) de 50% a 100% do resíduo sólido urbano não tratado (RFU) são mostrados na Figura 10. Informações sobre a composição do gás de síntese ( $mol\ kg^{-1}$ ), incluindo o  $Q_{syngas}$  (em  $mol\ kg^{-1}$ ), e os parâmetros de desempenho da gaseificação podem ser encontrados na Tabela A1, na seção de Apêndices.



**Figura 9.** Resultados da gaseificação para diferentes parâmetros: (a) Porcentagem de  $H_2$  e rendimento molar de  $H_2$  ( $mol\ kg^{-1}$ ); (b) razão  $H_2/CO$  e  $\eta_{H_2}$ ; (c) porcentagem de  $CO_2$ ; e (d)  $PCI$  ( $MJ\ Nm^{-3}$ ) e eficiência de gás frio (CGE).

O efeito da razão vapor/biomassa (V/B) pode ser resumido na equação  $C_xH_yO_z + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ , mostrando que o aumento de vapor no meio da gaseificação favorece a

geração de mais hidrogênio e dióxido de carbono (BACH; NGUYEN; LEE, 2019; PRASAD; KUESTER, 1988). A Figura 2(a) apresenta a porcentagem de H<sub>2</sub> e o rendimento molar de H<sub>2</sub> (mol kg<sup>-1</sup>). A porcentagem de H<sub>2</sub> está relacionada à quantidade de H<sub>2</sub> (em mol kg<sup>-1</sup>) em relação ao gás de síntese  $Q_{syn gas}$  (quantidade total de gás de síntese em mol kg<sup>-1</sup> que considera H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>). A Figura 2(a) mostra que, à medida que V/B aumenta de 0,4 a 1,2, o rendimento molar de H<sub>2</sub> (mol kg<sup>-1</sup>) aumenta de 32,98 a 41,79 mol kg<sup>-1</sup>, representando de 32,2 a 32,8% de H<sub>2</sub>% no gás de síntese total. Além disso, à medida que V/B aumenta,  $Q_{syn gas}$  também aumenta (Tabela A1), mas em proporções diferentes, resultando em valores críticos onde H<sub>2</sub>% atinge um máximo, seguido por uma redução.

Como indicador de exergia, a eficiência exergética da produção de hidrogênio ( $\eta_{H_2}$ ) permite uma melhor análise da prospecção de H<sub>2</sub>. A Figura 2(b) mostra que uma maior relação V/B com uma maior proporção de resíduos florestais urbanos (RFU) favorece o  $\eta_{H_2}$  (variando entre 40,1% e 46,4%, com aumento de até 16%) devido ao maior rendimento molar de H<sub>2</sub> (Fig. 2(a)). Além disso, a Figura 2(c) mostra a redução do CO% de 7% para 3,4% com o aumento da relação V/B. Isso resulta em um aumento pronunciado na relação H<sub>2</sub>/CO (Fig. 2(b)). Como esperado, foi observado um aumento de CO<sub>2</sub>% entre 21,4% e 25,7%, com maiores emissões para HB contendo maiores proporções de resíduos sólidos urbanos (RSU). Wang et al. (2012) investigaram a produção de gás rico em H<sub>2</sub> por meio da gaseificação a vapor de RSU. Seus resultados relataram um rendimento de H<sub>2</sub> e uma eficiência exergética de H<sub>2</sub> variando entre 9,15 e 40,34 mol kg<sup>-1</sup> e 10,11 e 44,59% ao aumentar a relação V/B de 0 a 1,23 com uma temperatura de gaseificação de 800°C, em linha com os resultados atuais. Em relação à influência da proporção de RFU no HB sobre o H<sub>2</sub>%, os resultados obtidos são corroborados por Cao et al. (2019), que investigaram a cogaseificação de serragem de pinho e RSU, mostrando uma menor H<sub>2</sub>% para as misturas com maior RSU%.

No que diz respeito a uma relação V/B de 0,4, o HB com maior proporção de RSU apresenta a maior porcentagem de H<sub>2</sub>. Com o aumento da relação V/B e da proporção de RFU no HB, a porcentagem de H<sub>2</sub> aumenta na seguinte ordem: HB100:0:0 > HB75:25:0 > HB50:50:0. Esses resultados estão alinhados com a literatura anterior sobre o efeito da relação V/B na produção de H<sub>2</sub>, que relata a porcentagem máxima de H<sub>2</sub> para relação V/B variando entre 0,70 e 3,41, seguida por uma redução com o aumento da relação V/B, dependendo das condições de gaseificação e da matéria-prima (ZHANG et al., 2019b). Uma maior proporção de RFU na HB resultou em uma matéria-prima com maior teor de umidade e carbono (menor H/C e O/C), alterando a relação crítica V/B para o H<sub>2</sub>%. Portanto,

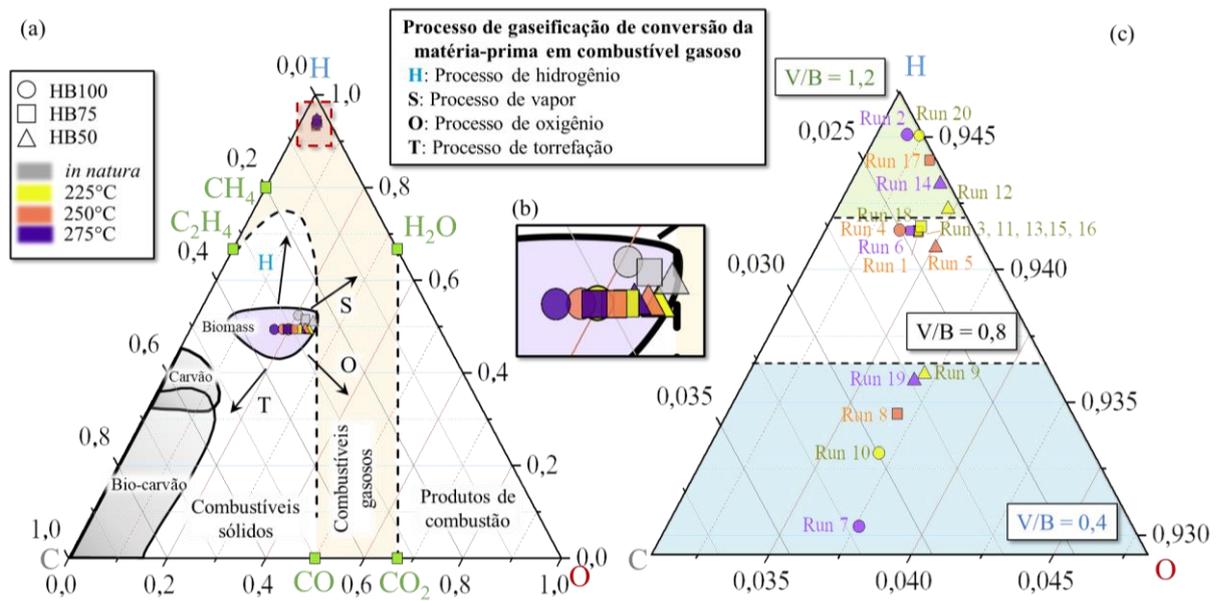
a relação V/B crítica, que resulta na porcentagem máxima de H<sub>2</sub>, foi modificada variando a proporção de RFU no HB. A Figura 2(a) mostra a relação V/B crítica em 0,8 (HB50:50:0), 1 (HB75:25:0) e 1,2 (HB100:0:0).

A Figura 2(d) apresenta os resultados do Poder Calorífico Inferior (PCI) e eficiência do gás frio (CGE). O PCI do gás de síntese depende de H<sub>2</sub> e CO, uma vez que o CH<sub>4</sub> foi mantido constante (2%). A Figura 2(d) mostra uma diminuição no PCI e CGE com o aumento da relação V/B, atribuída principalmente à redução do CO. Os valores de PCI e CGE (Fig. 2(d)) variaram entre 4642 e 5072 kJ Nm<sup>-3</sup> e 72 e 76,3%. Esses valores de PCI estão alinhados com a cogaseificação de serragem de pinho e RSU (Wuhan, China), que alcançou um PCI de cerca de 5,2 MJ kg<sup>-1</sup> para uma mistura de 60:40% e gaseificação a 850°C (CAO; FU; MOFRAD, 2019).

O aumento da proporção de RSU na HB (HB50:50:0) reduziu a porcentagem de H<sub>2</sub> e, conseqüentemente, o  $\eta_{H_2}$ , além do PCI e do CGE, enquanto aumentou o CO<sub>2</sub> produzido. Portanto, para diminuir os resíduos sólidos urbanos (RSU) em áreas urbanas, é fundamental identificar a condição ideal (relação V/B e proporções da HB) para obter propriedades mais adequadas para a aplicação do gás de síntese, maximizando a proporção de RSU e reduzindo o CO<sub>2</sub> produzido. Além disso, é essencial identificar qual pré-tratamento de torrefação é adequado para aplicar o gás de síntese na produção de H<sub>2</sub> ou na queima em equipamentos térmicos.

## 4.2 MRS da Gaseificação a Vapor com Torrefação como Pré-Tratamento

Como os indicadores de desempenho de energia avaliados (PCI e CGE) e de exergia ( $\eta_{H_2}$ ) dependem intrinsecamente da matéria-prima e da composição do gás produzido, um diagrama ternário de biomassa (Fig. 10) foi estabelecido para estudar o efeito do tratamento de torrefação na matéria-prima e avaliar o processo de gaseificação para converter a matéria-prima em combustível gasoso. Na Figura 10(a) é possível visualizar o diagrama ternário (CHO) de biomassa mostrando o processo de gaseificação para converter a matéria-prima (Tabela 3) em combustível gasoso. Em (b), observa-se uma ampliação da região de biomassa, a área roxa em (a), enquanto, em (c), indentifica-se a expansão da região quadrada vermelha em (a) de modo a obter informações detalhadas sobre combustíveis gasosos para cada *run* na Tabela 7.



**Figura 10.** Diagrama ternário (CHO) de biomassa sobre o processo de gaseificação para converter a matéria-prima em combustível gasoso.

A área roxa na Figura 10(a) é atribuída à região de matéria-prima de misturas de biomassa (BASU, 2018) no diagrama, detalhada na Figura 10(b). Uma maior proporção de RFU no blend leva a uma matéria-prima mais próxima do canto do carbono, uma vez que o RFU possui mais carbono (C) do que o RSU (Tabela 3). Além disso, a biomassa composta por RFU *in natura* está mais próxima dos cantos de hidrogênio (H) e oxigênio (O) do que a biomassa com RFU torrefado, biocarvão e carvão vegetal (região cinza) devido ao maior teor de hidrogênio e oxigênio (Tabela 3). A presença de grupos polares carboxila, carbonila e hidroxila no RFU bruto leva a razões H/C e O/C mais elevadas na matéria-prima (MANOUCHEHRINEJAD; MANI, 2019). As razões H/C variaram entre 1,33 e 2,04, considerando a mistura de RFU *in natura* e RFU torrefado com RSU (Tabela 3). Enquanto isso, a razão O/C variou entre 0,52 e 0,98. Os resultados encontram-se de acordo com estudos anteriores sobre resíduos de madeira e biomassa de resíduos sólidos urbanos para análise de gaseificação (IVANOVSKI et al., 2022; LI et al., 2021; MONDAL, 2022; XU et al., 2021).

As razões H/C e C/O são melhoradas durante a torrefação, e a matéria-prima é movida para mais perto do canto de carbono (C) à medida em que a temperatura de torrefação aumenta, concordando com (LIN et al., 2019a, 2019b; SILVEIRA et al., 2018a, 2018b, 2019, 2020b). Essa modificação na composição final está ligada à formação de cetonas conjugadas e carboxila, induzida pela desidratação das hidroxilas e dissociação de O-acetilas em hemiceluloses, anidros açúcar em celulose e fenóis em lignina (ONG et al., 2021; ZHENG et al., 2015).

Em resumo, a matéria-prima é movida em direção ao canto de carbono (C) ao formar combustível sólido mais semelhante ao carvão para uma concentração mais alta de RFU na biomassa (considerando matéria-prima *in natura*), com deslocamento pronunciado para o RFU tratado sob maior severidade de torrefação (275°C). Portanto, a torrefação pode ajustar as propriedades físico-químicas da biomassa para alterar positivamente o desempenho da gaseificação e a qualidade do gás de síntese. A Tabela 13 mostra os resultados para as três variáveis independentes (temperatura de torrefação, razão vapor/biomassa e proporção de RFU) correspondentes às 20 execuções (*run*) do DOE.

**Tabela 13.** Design de experimentos (DOE) de variáveis independentes com resultados de resposta (valores calculados obtidos com modelagem de gaseificação). Adaptado de LAMAS et al. (2023).

Run	Variáveis independentes			Valores das respostas				
	A	B	C	H <sub>2</sub>	$\eta_{H_2}$	PCI	CGE	CO <sub>2</sub>
1	250	0,80	75	36,1	47,9	5714	82,9	22,1
2	275	1,20	100	37,0	52,1	5766	84,5	21,1
3	250	0,80	75	36,1	47,9	5714	82,9	22,1
4	250	0,80	100	35,9	48,4	5953	85,0	19,8
5	250	0,80	50	35,7	46,2	5448	80,2	24,0
6	275	0,80	75	35,7	48,3	5774	83,5	21,0
7	275	0,40	100	31,4	40,8	6403	86,7	13,9
8	250	0,40	75	33,5	42,8	6041	84,1	18,7
9	225	0,40	50	34,3	42,3	5699	81,2	22,1
10	225	0,40	100	33,0	42,0	6280	85,8	16,5
11	250	0,80	75	36,1	47,9	5714	82,9	22,1
12	225	1,20	50	36,0	46,9	5212	78,3	25,6
13	250	0,80	75	36,1	47,9	5714	82,9	22,1
14	275	1,20	50	36,1	48,5	5287	79,4	24,7
15	250	0,80	75	36,1	47,9	5714	82,9	22,1
16	250	0,80	75	36,1	47,9	5714	82,9	22,1
17	250	1,20	75	36,9	50,3	5490	81,6	23,8
18	225	0,80	75	36,2	47,6	5686	82,5	22,5
19	275	0,40	50	33,8	43,0	5779	82,1	20,7
20	225	1,20	100	37,5	51,4	5669	83,4	22,8

(A) Temperatura de torrefação em °C, (B) razão vapor/biomassa e (C) RFU%.  $R_1 = H_2$  (%),  $R_2 = \eta_{H_2}$  (%),  $R_3 = PCI$  em  $\text{kJ Nm}^{-3}$ ,  $R_4 = CGE$  em % e  $R_5 = CO_2$  (%).

O gráfico ternário (Fig. 10) também pode descrever os processos de conversão durante a gaseificação. A gaseificação a vapor, por exemplo, afasta o processo do canto do carbono (C) e o processo de hidrogenação aumenta o teor de hidrogênio no combustível gasoso, deslocando

o produto para mais perto do hidrogênio puro (H) (BASU, 2018). A Figura 10(c) exibe uma ampliação na região do quadrado vermelho (topo da Fig. 10(a)) para obter informações detalhadas sobre combustíveis gasosos resultantes das 20 execuções do DOE para os cinco valores de resposta ( $H_2\%$ ,  $\eta_{H_2}$ , PCI, CGE e  $CO_2$ ) (Tabela 11). Três regiões distintas são caracterizadas no diagrama ternário (Fig. 10(c)) de acordo com a gaseificação V/B impostas (0,4 – azul; 0,8 – branco; e 1,2 – verde). Como esperado, a composição do gás para a gaseificação com menor V/B de 0,4 (*run* 7, 8, 9, 10 e 19) apresentou menor teor de H%. Enquanto isso, à medida que a razão V/B aumentava no meio de gaseificação, o combustível gasoso obtido se aproximava do canto de hidrogênio (H). Dentro de cada região identificada, à medida que a matéria-prima correspondente à biomassa possuía uma menor porcentagem de RFU com temperatura de torrefação mais baixa (maior razão de H/C e O/C), mais próxima era a composição do gás produzido dos cantos de hidrogênio (H) e oxigênio (O).

Os resultados simulados preencheram o DOE para obter os modelos de previsão das respostas do modelo usando uma abordagem estatística para determinar qual modelo polinomial se ajusta à equação, considerando os possíveis modelos de predição. As equações do modelo determinadas (Eqs. 11–15) em termos de fatores codificados  $A$  – temperatura de torrefação (225–275°C),  $B$  – razão vapor/biomassa (0,4–1,2) e  $C$  – RFU% (50–100% de RFU) para as respostas do modelo  $H_2\%$  ( $R_1$ ),  $\eta_{H_2}$  ( $R_2$ ), PCI ( $R_3$ ), CGE ( $R_4$ ) e  $CO_2$  ( $R_5$ ) são mostradas na Tabela 12. Um modelo totalmente quadrático (Eq. (11)) foi alcançado para todas as cinco respostas do modelo considerando o modelo polinomial mais alto, onde termos adicionais eram significativos e o modelo não estava enviesado.

$$R = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} AB + \beta_{13} AC + \beta_{23} BC + \beta_{11} A^2 + \beta_{22} B^2 + \beta_{33} C^2 \quad (11)$$

Aqui,  $R$  são as respostas do modelo  $H_2\%$  ( $R_1$ ),  $\eta_{H_2}$  ( $R_2$ ), PCI ( $R_3$ ), CGE ( $R_4$ ) e  $CO_2$  ( $R_5$ ) em termos de fatores codificados (-1, 0 e +1)  $A$  – temperatura de torrefação,  $B$  – razão V/Be  $C$  – RFU%. Os coeficientes ( $\beta$ ) são mostrados na Tabela 14 e representam as constantes para cada equação de modelo determinada (Eqs. 12–16).

Mondal (2022) investigou a otimização de MRS da gaseificação a vapor de RSU. Como parâmetros de resposta, o trabalho investigou a influência da temperatura, razão V/B e temperatura de pré-aquecimento do vapor no  $H_2\%$ , PCI e CGE. Além disso, Silva et al. (2017) exploraram a otimização em múltiplas etapas considerando a mesma geração de  $H_2$ , PCI e CGE e, como parâmetros independentes, a temperatura de gaseificação, taxa de fluxo de ar e taxa de alimentação de RSU. Ambas as investigações resultaram em modelos quadráticos para as três respostas do modelo, em conformidade com os resultados obtidos. Como uma nova perspectiva,

o presente trabalho introduz o pré-tratamento de torrefação ( $A$ ) nos parâmetros independentes do MRS, mostrando que os resultados seguiram a literatura, resultando em um modelo quadrático. Além disso, explora-se além da  $\eta_{H_2}$  e do  $CO_2$  produzido, parâmetros críticos para expandir as perspectivas do Sistema de Tratamento de Resíduos de Carbono, a ACV.

**Tabela 14.** Equações de predição das cinco respostas do modelo em termos de fatores codificados (temperatura de torrefação em °C ( $A$ ), razão V/B ( $B$ ) e % de RFU ( $C$ )).

Coeficientes	Eq. (12) $H_2$	Eq. (13) $\eta_{H_2}$	Eq. (14) PCI	Eq. (15) CGE	Eq. (16) $CO_2$	Fatores codificados <sup>a</sup>
$\beta_0$	36,08	47,9	5714,89	82,9	22,07	
$\beta_1$	-0,3	0,254	46,3	0,5	-0,81	$\times A$
$\beta_2$	1,75	3,81	-277,8	-1,27	2,61	$\times B$
$\beta_3$	-0,11	0,783	264,6	2,42	-2,3	$\times C$
$\beta_{12}$	0,2125	0,3537	-3,87	0,05	0,175	$\times AB$
$\beta_{13}$	-0,2125	-0,3563	8,13	0	-0,25	$\times AC$
$\beta_{23}$	0,7625	1,32	-33,62	0,125	0,75	$\times BC$
$\beta_{11}$	-0,1	0,0209	13,77	0,1091	-0,2682	$\times A^2$
$\beta_{22}$	-0,85	-1,41	49,27	-0,0409	-0,7682	$\times B^2$
$\beta_{33}$	-0,25	-0,6341	-15,73	-0,2909	-0,1182	$\times C^2$

<sup>a</sup> Os níveis altos dos fatores são codificados como +1, e os níveis baixos são codificados como -1. As Eqs. (12–16) seguem o modelo:  $R = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_3C + \beta_{12}AB + \beta_{13}AC + \beta_{23}BC + \beta_{11}A^2 + \beta_{22}B^2 + \beta_{33}C^2$ .

Os resultados da análise estatística (ANOVA) para as cinco respostas do modelo estão apresentados nas Tabelas 15–17, juntamente com valores reais, previstos e residuais detalhados na Tabela A2, da seção dos Apêndices.

**Tabela 15.** ANOVA: Modelo quadrático para  $R_1 = H_2$  (%) e  $R_2 =$  Eficiência exergética de  $H_2$ (%).

Fonte	Soma de quadrados	df	Média de quadrados	F	p	
<b>H<sub>2</sub></b>						
<b>Model</b>	4,29E+01	9	4,77E+00	293,99	< 0,0001	*
A.Temp. de Torrefação	0,90	1	0,90	55,47	< 0,0001	*
B.V/B	3,06E+01	1	3,06E+01	1887,52	< 0,0001	*
C.Biomassa%	1,21E-01	1	1,21E-01	7,46	0,0212	
AB	0,3613	1	0,3613	22,27	0,0008	
AC	0,3612	1	0,3612	22,27	0,0008	
BC	4,6500	1	4,6500	286,67	< 0,0001	*
A <sup>2</sup>	0,0275	1	0,0275	1,69	0,2221	
B <sup>2</sup>	1,9900	1	1,9900	122,46	< 0,0001	*
C <sup>2</sup>	0,1719	1	0,1719	10,59	0,0087	
Residual	0,1622	10	0,0162			
Inadequação de Ajuste	0,1622	5	0,0324			
Erro Puro	0,0000	5	0,0000			
Cor Total	4,31E+01	19				

<b>R<sup>2</sup></b>	0,9962	<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>	0,9928	<b>R<sup>2</sup> Predito</b>	0,9601	
<b><math>\eta_{H_2}</math></b>						
<b>Model</b>	1,85E+02	9	2,06E+01	487,18	< 0,0001	*
A.Temp. de Torrefação	0,65	1	0,65	15,28	0,0029	
B.V/B	1,45E+02	1	1,45E+02	3441,85	< 0,0001	*
C.Biomassa%	6,13E+00	1	6,13E+00	145,21	< 0,0001	*
AB	1,0000	1	1,0000	23,71	0,0007	
AC	1,0200	1	1,0200	24,05	0,0006	
BC	13,9700	1	13,9700	330,79	< 0,0001	*
A <sup>2</sup>	0,0012	1	0,0012	0,03	0,8694	
B <sup>2</sup>	5,4600	1	5,4600	129,33	< 0,0001	*
C <sup>2</sup>	1,1100	1	1,1100	26,19	0,0005	
Residual	0,4222	10	0,4222			
Inadequação de Ajuste	0,4222	5	0,0844			
Erro Puro	0,0000	5	0,0000			
Cor Total	1,86E+02	19				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9997	<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>	0,9957	<b>R<sup>2</sup> Predito</b>	0,9752	

**Tabela 16.** ANOVA: Modelo quadrático para  $R_3 = \text{PCI} \text{ (kJ.Nm}^{-3}\text{)}$  e  $R_4 = \text{CGE}(\%)$ .

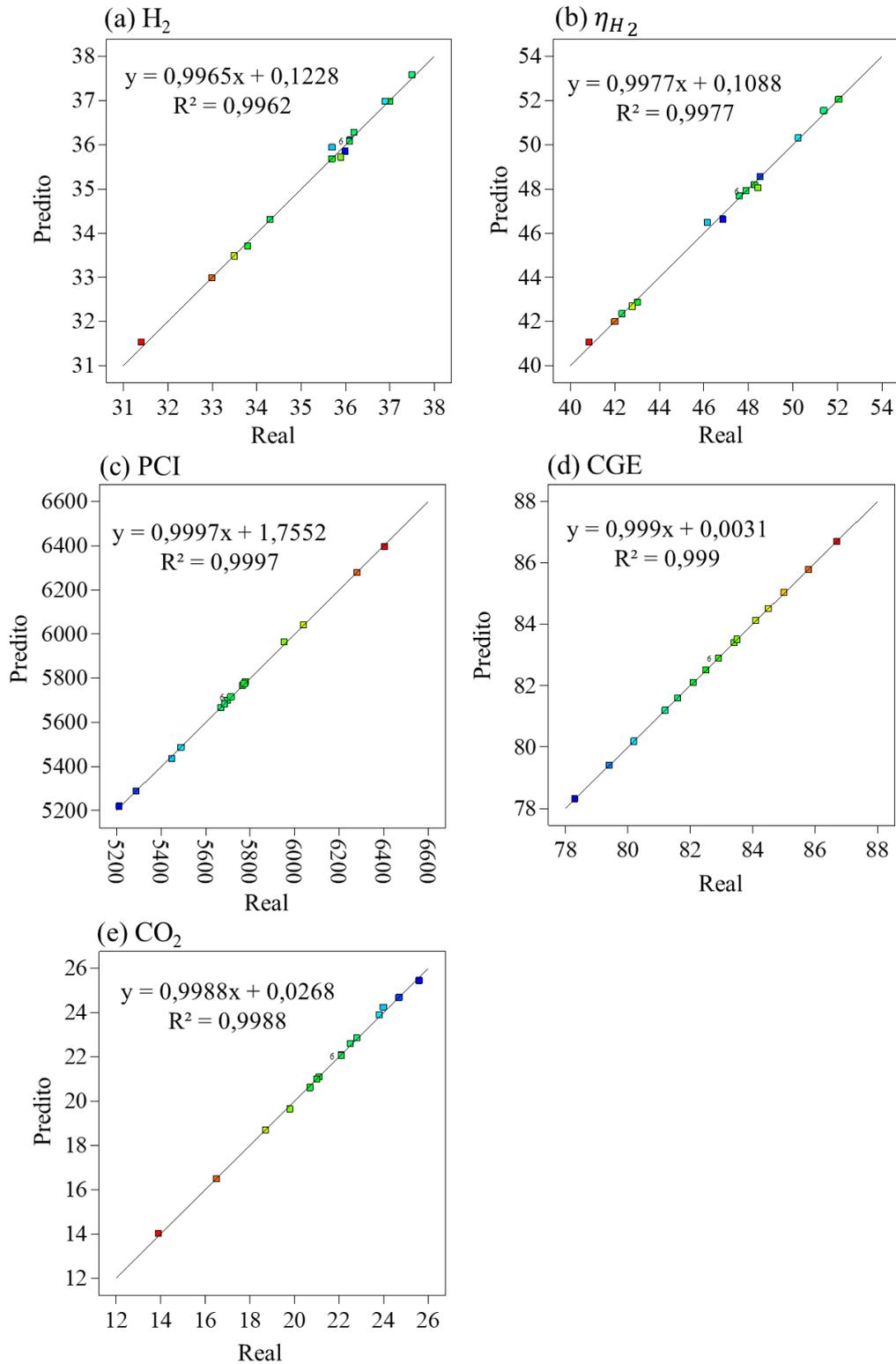
<b>Fonte</b>	<b>Soma de quadrados</b>	<b>df</b>	<b>Média de quadrados</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	
<b>PCI</b>						
<b>Model</b>	1.52E+06	9	1.68E+05	3629.15	< 0.0001	*
A.Temp. de Torrefação	21436.90	1	21436.90	462.03	< 0.0001	*
B.V/B	7.72E+05	1	7.72E+05	16633.14	< 0.0001	*
C.Biomassa%	7.00E+05	1	7.00E+05	15090.00	< 0.0001	*
AB	120.1300	1	120.1300	2.59	0.1387	
AC	528.1300	1	528.1300	11.38	0.0071	
BC	9045.1200	1	9045.1200	194.95	< 0.0001	*
A <sup>2</sup>	521.6400	1	521.6400	11.24	0.0073	
B <sup>2</sup>	6676.4500	1	6676.4500	143.90	< 0.0001	*
C <sup>2</sup>	680.2000	1	680.2000	14.66	0.0033	
Residual	463.9700	10	46.4000			
Inadequação de Ajuste	463.9700	5	92.7900			
Erro Puro	0.0000	5	0.0000			
Cor Total	1.52E+06	19				
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9997	<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>		0.9994	<b>R<sup>2</sup> Predito</b>	0.9971
<b>CGE</b>						
<b>Model</b>	77.68	9	8.63	37978.47	< 0.0001	*
A.Temp. de Torrefação	2.50	1	2.50	11000.00	< 0.0001	*
B.V/B	16.13	1	16.13	70967.60	< 0.0001	*
C.Biomassa%	58.56	1	58.56	257700.00	< 0.0001	*
AB	0.0200	1	0.0200	88.00	< 0.0001	*
AC	0.0000	1	0.0000	0.00	1.0000	
BC	0.1250	1	0.1250	550.00	< 0.0001	*
A <sup>2</sup>	0.0327	1	0.0327	144.00	< 0.0001	*
B <sup>2</sup>	0.0046	1	0.0046	20.25	0.0011	
C <sup>2</sup>	0.2327	1	0.2327	1024.00	< 0.0001	*
Residual	0.0023	10	0.0002			
Inadequação de Ajuste	0.0023	5	0.0005			
Erro Puro	0.0000	5	0.0000			
Cor Total	77.69	19				

<b>R<sup>2</sup></b>	1.0000	<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>	0.9999	<b>R<sup>2</sup> Predito</b>	0.9998
----------------------	--------	-------------------------------	--------	------------------------------	--------

**Tabela 17.** ANOVA: Modelo quadrático para  $R_5 = \text{CO}_2(\%)$ .

Fonte	Soma de quadrados	df	Média de quadrados	F	p	
<b>CO<sub>2</sub></b>						
<b>Model</b>	1,38E+02	9	1,54E+01	959,02	< 0,0001	*
A.Temp. de Torrefação	6,56	1	6,56	409,83	< 0,0001	*
B.V/B	6,81E+01	1	6,81E+01	4255,14	< 0,0001	*
C.Biomassa%	5,29E+01	1	5,29E+01	3304,37	< 0,0001	*
AB	0,2450	1	0,2450	15,30	0,0029	
AC	0,5000	1	0,5000	31,23	0,0002	
BC	4,5000	1	4,5000	281,09	< 0,0001	*
A <sup>2</sup>	0,1978	1	0,1978	12,35	0,0056	
B <sup>2</sup>	1,6200	1	1,6200	101,37	< 0,0001	*
C <sup>2</sup>	0,0384	1	0,0384	2,40	0,1524	
Residual	0,1601	10	0,0160			
Inadequação de Ajuste	0,1601	5	0,0320			
Erro Puro	0,0000	5	0,0000			
Cor Total	1,38E+02	19				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9988	<b>R<sup>2</sup> Ajustado</b>		0,9978	<b>R<sup>2</sup> Predito</b>	0,9893

A Figura 11, por sua vez, ilustra a correlação de dados preditos e experimentais (reais) para  $H_2\%$  ( $R_1$ ),  $\eta_{H_2}$  ( $R_2$ ), PCI ( $R_3$ ), CGE ( $R_4$ ) e  $CO_2$  ( $R_5$ ).

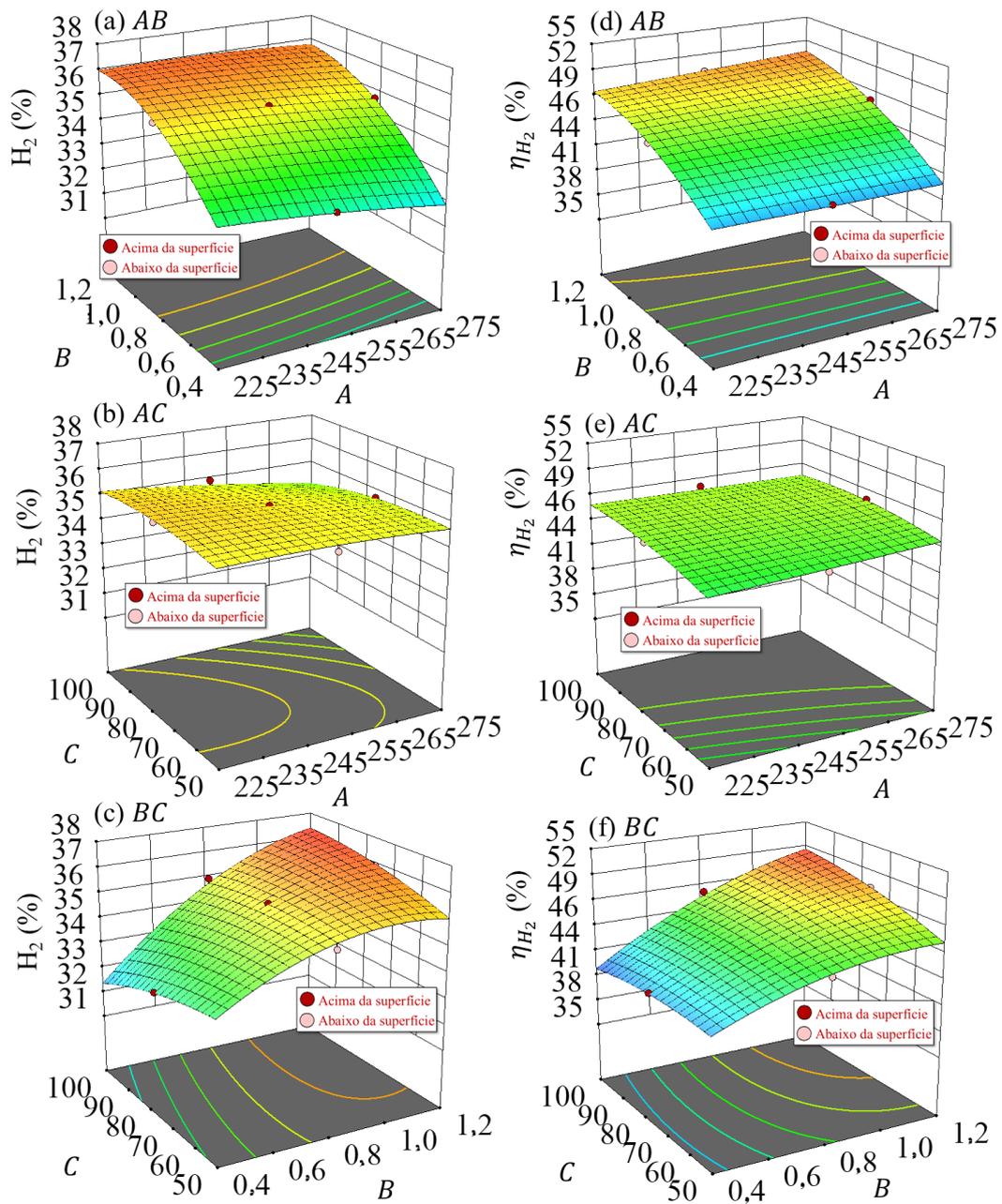


**Figura 11.** Correlação de dados preditos e experimentais (reais). (a)  $R_1 = H_2(\%)$ , (b)  $R_2 = \eta_{H_2}(\%)$ , (c)  $R_3 = PCI (kJ Nm^{-3})$ , (d)  $R_4 = CGE(\%)$  e (e)  $R_5 = CO_2(\%)$ .

Os valores de  $p$  inferiores a 0,05 indicam que o modelo avaliado, os parâmetros e suas interações são estatisticamente significativos, e quanto menor o valor de  $p$ , maior o valor  $F$  correspondente. Os cinco modelos quadráticos obtiveram valores de  $p < 0,0001$ . Os valores  $F$  dos modelos foram elevados, com 293,9; 487,2; 3629,2; 37978,5; e 959 para  $H_2\%$  ( $R_1$ ),  $\eta_{H_2}$  ( $R_2$ ), PCI ( $R_3$ ), CGE ( $R_4$ ) e  $CO_2$  ( $R_5$ ), respectivamente, o que implica que o modelo é significativo e há apenas 0,01% de chance de um valor  $F$  tão grande ocorrer devido a ruído. Os únicos termos não significativos (valores de  $p > 0,05$ ) na análise foram  $A^2$  para  $H_2\%$  e  $\eta_{H_2}$ , e a interação  $AB$  e  $AC$  para PCI e CGE. Os valores residuais máximos foram de 0,67%, 0,76%, 0,25%, 0,04% e 1,04%, para  $H_2\%$  ( $R_1$ ),  $\eta_{H_2}$  ( $R_2$ ), PCI ( $R_3$ ), CGE ( $R_4$ ) e  $CO_2$  ( $R_5$ ), respectivamente, corroborando o forte coeficiente de correlação  $R^2 = 0,99$  para todas as cinco respostas.

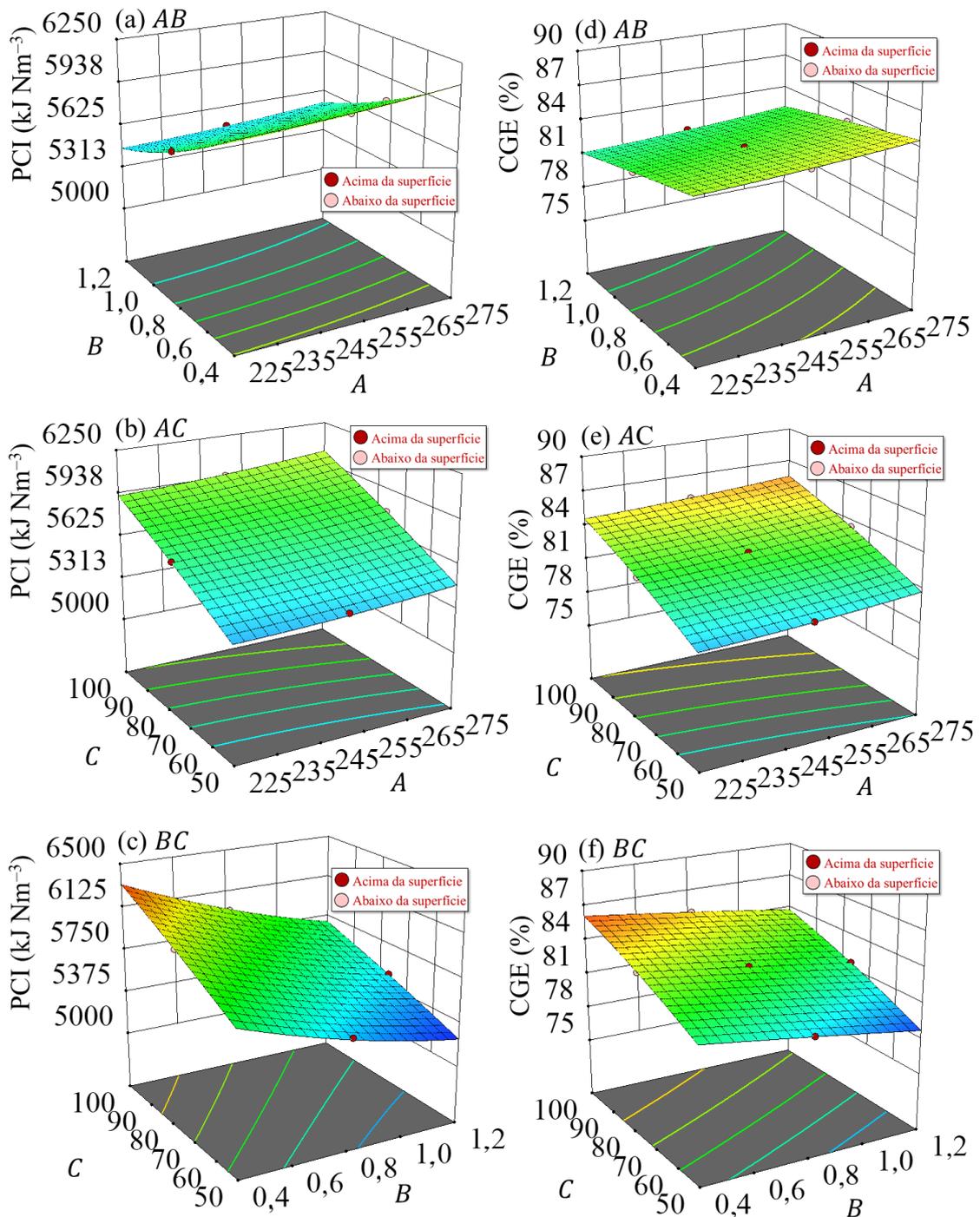
As superfícies de resposta tridimensionais (3D) e os gráficos de contorno de  $H_2\%$  ( $R_1$ ) e  $\eta_{H_2}$  ( $R_2$ ), bem como PCI ( $R_3$ ) e CGE ( $R_4$ ), obtidos a partir das Equações (11–15), são mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente. Considerando as 20 simulações realizadas (Tabela 13 e Tabela A3),  $H_2\%$ ,  $\eta_{H_2}$ , PCI e CGE variaram, respectivamente, entre 31,4 e 37,50%; 40,84 e 52,06%; 5212 e 6403  $\text{kJ Nm}^{-3}$ ; e 78,03 e 86,70%. Os resultados estão alinhados com os valores de gaseificação a vapor de madeira (BACH; NGUYEN; LEE, 2019) e RSU (MONDAL, 2022).

A Figura 12 mostra que a interação entre  $AB$  e  $BC$  teve uma influência mais substancial em  $H_2\%$  e  $\eta_{H_2}$ , com diferenças menores para  $AC$ . O mesmo comportamento crescente de  $H_2\%$  com  $V/B$  relatado na gaseificação de matérias-primas cruas (Fig. 10(a)) é evidenciado na Figura 13(a). Os resultados estão alinhados com a gaseificação a vapor de RSU ( $V/B$  variando entre 0,6 e 1,5) (MONDAL, 2022). À medida que a severidade da torrefação (temperatura) aumenta, o conteúdo de  $H_2\%$  no gás de produtor é reduzido. Os resultados estão alinhados com (BACH; NGUYEN; LEE, 2019), que relatou uma ligeira diminuição na produção de  $H_2$  para severidades de torrefação mais altas em biomassa de madeira. Enquanto isso, devido à menor  $Ex_{biomass}$  após a torrefação, o  $\eta_{H_2}$  é maior para HB composta de RFU torrefado a 275°C, aumentando a diferença ao aumentar a razão  $V/B$ .



**Figura 12.** Superfície de resposta para as respostas do modelo  $R_1 = H_2(\%)$ ,  $R_2 =$  Eficiência exergética de  $H_2$  ( $\eta_{H_2}(\%)$ ) para as interações AB, AC e AD. Parâmetros independentes do modelo: A – temperatura de torrefação em  $^{\circ}C$ ; B – razão vapor/biomassa (V/B); e C – RFU%.

É interessante destacar que o aumento da percentagem de RFU resulta em uma menor percentagem de  $H_2$  para uma menor razão vapor/biomassa (0,4) (Fig. 12(c)), e ao aumentar a razão V/B, esse comportamento muda, favorecendo a percentagem de  $H_2$  para a biomassa com maior percentagem de RFU, em linha com a gaseificação da matéria-prima bruta (Fig. 9(a)). O mesmo comportamento é observado para  $\eta_{H_2}$ , com uma variação menos acentuada.



**Figura 13.** Superfície de resposta para as respostas do modelo  $R_3 = \text{PCI}$  (kJ Nm<sup>-3</sup>) e  $R_4 = \text{CGE}$ (%) para as interações AB, AC e BC. Parâmetros independentes do modelo: A – temperatura de torrefação em °C; B – razão vapor/biomassa (V/B); e C – percentagem de RFU%.

A introdução do tratamento de torrefação na RFU eleva o PCI do gás de síntese e seu CGE, como mostrado nas Figuras 14(a) e 14(b), o que está em conformidade com a literatura de gaseificação de madeira torrefada (BACH et al., 2019a; BACH; NGUYEN; LEE, 2019), que mostrou tanto CGE quanto PCI aumentando com o aumento da severidade da torrefação. Como

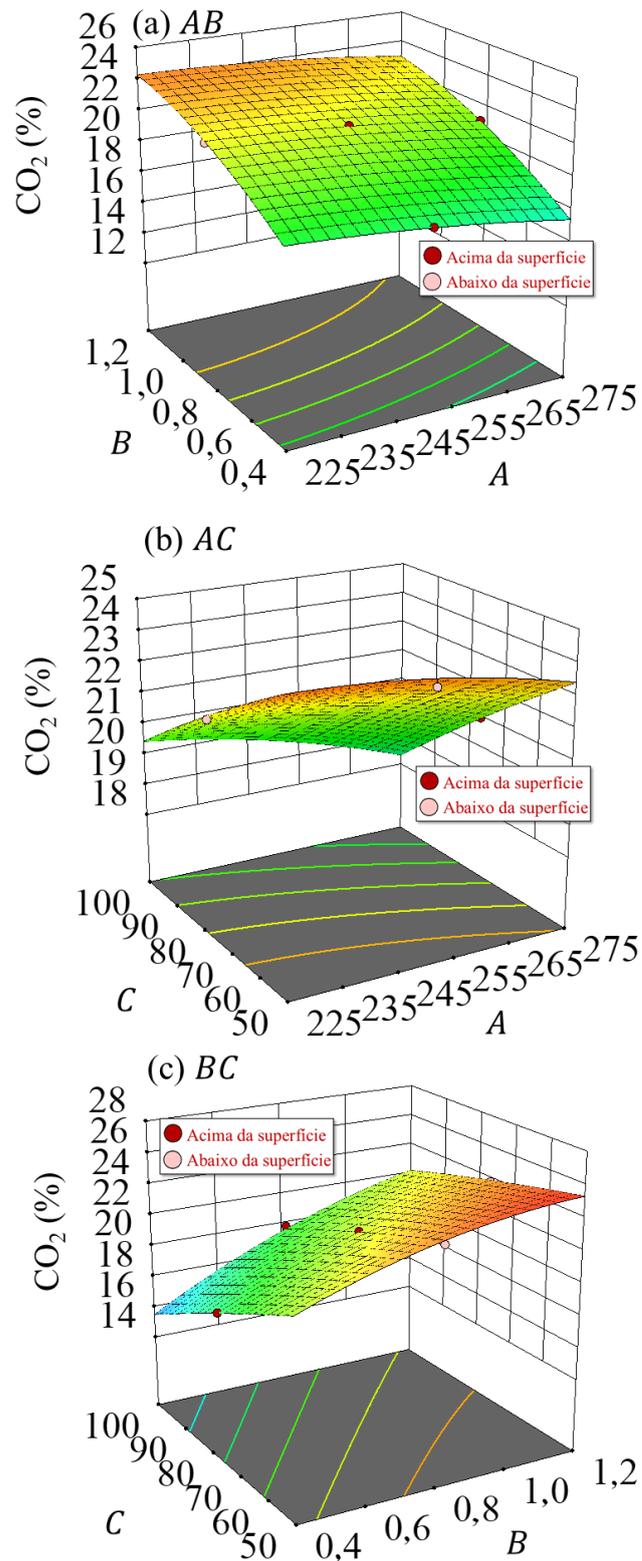
discutido na Figura 11, as condições de torrefação mais severas e uma maior proporção de RFU resultam em uma matéria-prima com maior relação C/H e C/O. Considerando os mecanismos de reação de gaseificação, o aumento do PCI pode estar relacionado ao maior teor de carbono na RFU torrefeita ou maior RFU% (Fig. 12(b)(e) e 12(c)(f)), que poderia favorecer a oxidação incompleta do carvão ( $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ ) e a reação de Boudouard ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ), aumentando o CO no gás produzido (Tabela A3, na seção dos Apêndices) e elevando seu valor calorífico e CGE.

Uma tendência crescente de PCI e CGE com a temperatura de torrefação, por exemplo, foi observada para a cogaseificação de madeira torrefeita e RSU. Bach et al. (2019a) estudaram a cogaseificação de abeto torrefado e carvão. Seus resultados relataram que, ao aplicar uma temperatura de torrefação superior a 240°C, o CGE começa a diminuir, o que pode ser atribuído à menor quantidade de biomassa alimentada na gaseificação subsequente devido a um rendimento sólido mais baixo a uma temperatura de torrefação mais alta, o que não foi o caso no presente estudo. Portanto, é essencial prestar atenção aos índices de desempenho de torrefação (energia e rendimento sólido), que variam intrinsecamente com o tipo de resíduos de biomassa.

Como era de se esperar, PCI inferior e, conseqüentemente, CGE foram evidenciados pelo aumento do V/B. Comparando o *run 7* (maior PCI e CGE) com o *run 12* (menor PCI e CGE) na Tabela 13, tanto o PCI quanto o CGE reduziram até 23% e 11%. Os resultados de HB compostos de RFU torrefado (ou maior RFU%) estão de acordo com a matéria-prima *in natura* (Fig. 9(d)) e com os mecanismos de gaseificação, que mostram que, à medida que V/B aumenta, a reação de gás de água (primária) ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ ) e a reação de deslocamento de gás de água ( $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ) são promovidas.

### 4.3 CO<sub>2</sub> produzido

As superfícies tridimensionais (3D) e os gráficos de contorno 2D das interações *AB*, *AC* e *BC* para CO<sub>2</sub>% (*R*<sub>5</sub>) são ilustrados na Figura 15.



**Figura 14.** Superfície de resposta para  $R_5 = \text{CO}_2(\%)$  para as interações (a) *AB*, (b) *AC* e (c) *BC*. Parâmetros independentes do modelo: *A* – temperatura de torrefação em °C, *B* – razão V/B e *C* – RFU%.

Conforme o esperado, o  $\text{CO}_2\%$  aumentou (Fig. 14(a)) para V/B mais elevado, uma vez que mais umidade está presente no meio de gaseificação ao mesmo tempo em que aumenta  $\text{H}_2\%$  (Fig. 12(a)). Enquanto isso, o  $\text{CO}\%$  reduziu (Tabela A3). O  $\text{CO}_2$  varia entre 13,9 e 25,60%, enquanto o  $\text{CO}$ , entre 4,9 e 18,2%, com valores mais próximos dos valores de  $\text{CO}_2$  (23,6 e 26,47%) e  $\text{CO}$  (12,07 e 18,7%) relatados para a gaseificação a vapor de abeto cru e torrefeito a  $850^\circ\text{C}$  com V/B variando de 0,8 e 1,2 (BACH; NGUYEN; LEE, 2019). A menor relação O/C e o maior teor de carbono fixo na madeira torrefada podem favorecer a oxidação incompleta do carvão e a reação de Boudouard durante a gaseificação, promovendo a redução de  $\text{CO}_2$  e o aumento de  $\text{CO}$  no gás de produtor (BACH; NGUYEN; LEE, 2019).

As Figuras 12(a) e 14(a) mostram que, ao aumentar a temperatura de torrefação e a porcentagem de RFU dentro da HB, o conteúdo de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  diminui enquanto o  $\text{CO}$  aumenta (aumento de PCI). Os resultados estão alinhados com estudos anteriores sobre meios de gaseificação a vapor aprimorados, incluindo a análise MRS-CCD da gaseificação de RSU para produção de  $\text{H}_2$  (MONDAL, 2022) e a gaseificação de madeira combinada com torrefação para produção de gás de alta qualidade (BACH et al., 2019a).

Como pode ser observada, a influência dos três parâmetros independentes resultou em diferentes comportamentos para a composição do gás e indicadores de desempenho derivados. Portanto, foi realizado um estudo de otimização com foco em duas possíveis aplicações.

#### 4.4 Análise de Otimização

A solução selecionada a partir da análise de otimização (Tabelas 8 e 9) para ambas as aplicações: produção de  $\text{H}_2$  e queima de gás de síntese, são exibidas na Tabela 6. A torrefação a  $275^\circ\text{C}$  foi selecionada como a matéria-prima alvo, mostrando que o pré-tratamento promove um melhor gás de síntese para ambas as aplicações. Em relação à porcentagem de RSU, as otimizações mostraram que uma matéria-prima composta por 69:31% e 77:23% de RFU:RSU são ideais para as aplicações (i) e (ii), respectivamente. Como esperado, um V/B de 0,9 foi definido para a produção de  $\text{H}_2$ , maior do que o V/B de 0,4 para a queima de gás de síntese. As condições ideais foram usadas como entradas no modelo de gaseificação de equilíbrio, e os erros entre os modelos MRS e os resultados simulados também são apresentados na Tabela 18. O erro foi inferior a 2,5% para todas as respostas do modelo, sugerindo uma boa concordância entre os modelos resultantes da MRS-CCD e o modelo de equilíbrio.

**Tabela 18.** Valores obtidos a partir da modelagem e previstos das respostas nas condições ideais.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição ótima</b>	
	<b>Variáveis independentes</b>	Produção de H <sub>2</sub> <sup>a</sup>
A.Temp. de Torrefação	275	275
B.V/B	0,9	0,4
C.Biomassa%	69,3	76,7
<b>Respostas do modelo</b>		
H <sub>2</sub> (real)	36,2	32,8
H <sub>2</sub> (predito)	36,1	32,7
<b>Erro (%)</b>	0,21	0,29
$\eta_{H_2}$ (real)	49,03	42,54
$\eta_{H_2}$ (predito)	49,09	42,79
<b>Erro (%)</b>	0,13	0,59
PCI (real)	5639	6126
PCI (predito)	5659	6102
<b>Erro (%)</b>	0,36	0,40
CGE (real)	82,6	84,8
CGE (predito)	82,8	84,8
<b>Erro (%)</b>	0,26	0,04
CO <sub>2</sub> (real)	22,2	17,2
CO <sub>2</sub> (predito)	21,9	16,8
<b>Erro (%)</b>	1,52	2,41
<b>Desejabilidade (%)</b>	56,30	66,90

<sup>a</sup> Aplicação (i): otimização numérica com maximização de H<sub>2</sub> e eficiência exergética de H<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Aplicação (ii): otimização numérica com maximização de PCI e CGE. Ambas as condições ótimas foram minimizadas para o CO<sub>2</sub> produzido.

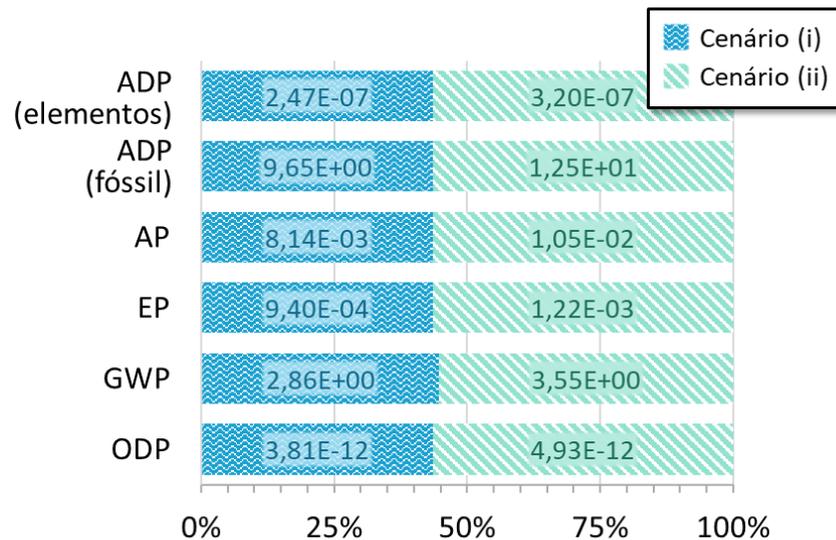
#### 4.5 Impactos Ambientais

A performance ambiental associada à produção de gás de síntese a partir da gaseificação de blends híbridos de RFU torrefado e RSU foi calculada para as seis categorias de impactos, de acordo com as normas da ISO 14040, conforme explicado na seção de Materiais e Métodos. Os resultados da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para cada cenário ((i) e (ii)) foram resumidos na Tabela 19. Observa-se, pela Figura 15, que o cenário com os valores mais altos em todas as categorias de impacto é o cenário (ii). No entanto, a categoria mais proporcional entre os cenários foi a do Potencial de Aquecimento Global (GWP), mesmo apresentando uma produção de CO<sub>2</sub> menor (Tabela 18), comparando a do cenário (ii) (17,2), contanto com uma emissão de 2,86 kg CO<sub>2</sub> eq., ao do Cenário (i) (22,2), o qual emitiu um total de 1,13 kg CO<sub>2</sub> eq. As informações detalhadas sobre os resultados de cada categoria de impacto são minuciosamente apresentadas na Tabela A4, segmentadas em subcategorias que abrangem a contribuição dos processos do torrefador e do gaseificador (fluxos mássicos). Além disso, são

elucidadas as contribuições específicas da demanda energética do sistema para a matriz energética brasileira.

**Tabela 19.** Valores de impacto para cada cenário, associados à unidade funcional, 1 Nm<sup>3</sup> de gás de síntese.

Categoria de impacto	Cenário (i)			Cenário (ii)		
	Geral	Torrefador	Gaseificador	Geral	Torrefador	Gaseificador
<b>ADP (elementos)</b>	2,47E-07	1,78E-07	1,01E-08	3,20E-07	2,02E-07	1,15E-07
<b>ADP (fóssil)</b>	9,65E+00	6,94E+00	3,94E-01	1,25E+01	7,89E+00	4,50E+00
<b>AP</b>	8,14E-03	5,85E-03	3,32E-04	1,05E-02	6,65E-03	3,79E-03
<b>EP</b>	9,40E-04	6,76E-04	3,83E-05	1,22E-03	7,68E-04	4,38E-04
<b>GWP</b>	2,86E+00	1,83E+00	6,94E-01	3,55E+00	1,13E+00	1,74E+00
<b>ODP</b>	3,81E-12	2,74E-12	1,07E-12	4,93E-12	3,11E-12	1,78E-12



**Figura 15.** Impactos ambientais gerados pela produção de 1 Nm<sup>3</sup> de gás de síntese para cada cenário ((i) e (ii)).

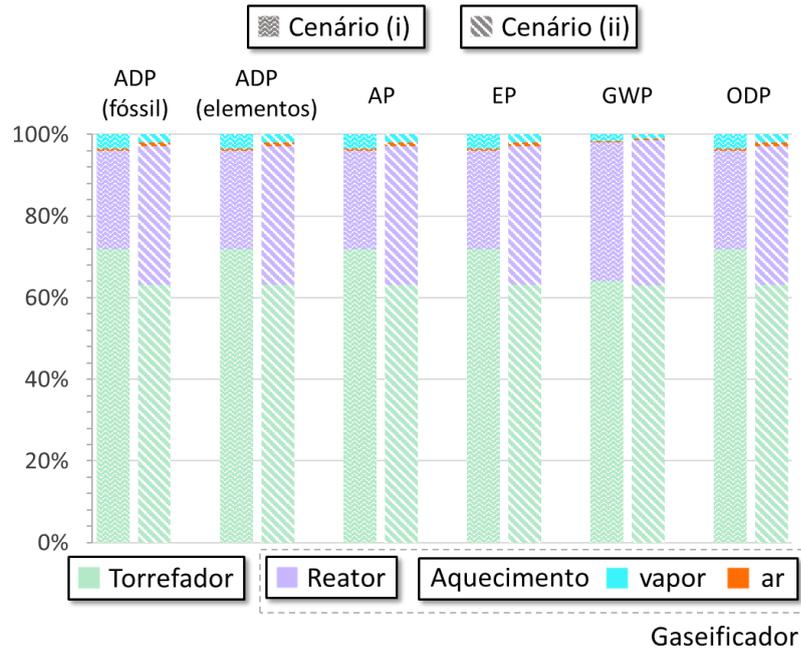
A carência de estudos que integrem a torrefação à gaseificação torna desafiadora a comparação dos resultados com a literatura existente. No entanto, para contornar essa lacuna, foi feita uma análise dos trabalhos listados na Tabela 2, destacando aqueles que abordam cada processo separadamente. Para viabilizar a comparação, foram promovidas as conversões necessárias para padronizar as unidades utilizadas. Christoforou e Fokaidis (2016) utilizaram o *software* GaBi e a metodologia CML 2001, na unidade funcional de 1 ton de biomassa (casca de azeitona) torrefada. De modo a viabilizar a comparação dos resultados, os dados foram normalizados para 1 kg de biomassa torrefada, tanto no artigo, quanto neste estudo. Já

Fernández-Lobato et al. (2022) aplicaram a metodologia “2011 ILCD Mid-point+ method” no *software* SimaPro 9.0. Como os resultados obtidos neste estudo foram relativos a 2128 Nm<sup>3</sup> de gás produzido na gaseificação, estes foram adaptados para o valor de 1 Nm<sup>3</sup> de gás produzido, tal qual os resultados obtidos no presente trabalho, possibilitando assim a comparação. É válido ressaltar que, apesar de não terem feito uso nem da mesma metodologia, nem do mesmo *software*, a categoria de *Climate Change* é equivalente à de GWP da metodologia CML, utilizada no presente estudo.

Christoforou e Fokaidis (2016) avaliaram o processo de torrefação considerando diferentes fontes de energia (caldeira a diesel, a gás liquefeito de petróleo, a pellets de madeira e coletores solares). Eles encontraram uma emissão média de 1.24E-01 kg CO<sub>2</sub> eq. por quilograma de massa torrefada na categoria GWP, corroborando com o resultado tanto do cenário (i) (6.10E-01 kg CO<sub>2</sub> eq.) quanto do cenário (ii) (4.89E-01 kg CO<sub>2</sub> eq.), relativos a 1 kg de biomassa torrefada (RFU). Além disso, a consistência dos resultados foi confirmada na categoria ODP, onde o valor indicado foi de 1.41E-12 kg R11 eq, resultado próximo aos valores observados no cenários (i) (9.11E-13 kg CO<sub>2</sub> eq) e (ii) (1.35E-12 kg CO<sub>2</sub> eq).

Quanto à gaseificação, Fernández-Lobato et al. (2022) obtiveram, para cada Nm<sup>3</sup> de gás produzido, 7.47E-04 kg CO<sub>2</sub> eq. na categoria de *Climate Change*, equivalente aos resultados de GWP, valor este que se aproxima dos obtidos para ambos os cenários: 6.23E-04 kg CO<sub>2</sub> eq. (i) e 7.12E-03 kg CO<sub>2</sub> eq. (ii). Também foi possível confirmar a robustez dos resultados encontrados na categoria ODP, com o valor de 1,88E-11 próximo de 1,07E-12 do cenário (i) e 1,78E-12 do cenário (ii).

A Figura 16 ilustra a contribuição relativa aos dois processos: torrefação; e gaseificação, incluindo os subprocessos de aquecimento do ar e do vapor e reator de gaseificação. Fica evidente que o processo de torrefação apresenta um impacto ambiental muito superior ao da gaseificação, atingindo altos valores em todas as categorias, apesar de ser mais acentuado no cenário (i). O processo contribui com 72%, no cenário (i), e 63%, no cenário (ii), nas categorias ADP, AP, EP e ODP; e 64%, cenário (i), e 63%, no cenário (ii), na GWP.



**Figura 16.** Proporção de impactos ambientais gerados pela produção de gás de síntese para cada processo em ambos os cenários.

Em contrapartida, a gaseificação torna-se mais marcante no cenário (ii), proporcionando 37% das emissões em todas as categorias; enquanto, no cenário (i), proporciona 28% das emissões nas categorias ADP, AP, EP e ODP e 36% na GWP. O subprocesso da gaseificação que mais se sobressai é o reator de gaseificação, o qual se mostra mais proeminente no cenário (ii). Os outros subprocessos de aquecimento de vapor (2% em GWP e 3% nas demais para o cenário (i); e 2% em GW e 1% nas demais para o cenário (ii)) e aquecimento de ar (quase 0% em GWP e 1% nas demais para ambos cenários) são bastante uniformes entre os cenários e as categorias.

Os fluxos que contribuem para o Potencial de Depleção Abiótica (ADP), em sua subcategoria de elementos, são, em sua maioria recursos materiais (98,4%) seguido de recursos energéticos (1,6%), totalizando em uma emissão de  $2,37E-7$  e  $3,2E-7$  kg Sb eq. relativas aos cenários (i) e (ii), respectivamente. Quanto à subcategoria ADP fóssil, foram apontados apenas recursos energéticos, dos quais contribuíram gás natural, petróleo bruto, carvão duro, lignito, gás de xisto e gás de formação compacta, totalizando, juntos um total de ADP fóssil equivalente a 9,65 e 12,50 MJ, respectivamente.

Em relação ao Potencial de Acidificação (AP), foram contabilizadas emissões inorgânicas para o ar ( $8,14E-03$  e  $1,05E-02$  kg  $SO_2$  eq. para os cenários (i) e (ii)), das quais: 69,9% de dióxido de enxofre, 16,7% de óxidos de nitrogênio, 9,6% de cloreto de hidrogênio e 2,9% de amônia. Outra categoria que registrou emissões para o ar foi a de Potencial de

Aquecimento Global (GWP), na qual 89,9% foi relativo a emissões inorgânicas e 10,1% de emissões orgânicas de compostos voláteis, registrando ao todo 3,43 e 4,29 kg CO<sub>2</sub> eq. nos cenários (i) e (ii). Na mesma categoria, recursos renováveis da matriz energética brasileira foram capazes de mitigar 16,7% dessas emissões, reduzindo, respectivamente, em -5,72E-01 e -7,41E-01 kg CO<sub>2</sub> eq. (Tabela A4) e levando aos resultados finais de 2,86 e 3,55 kg CO<sub>2</sub> eq. (Tabela 19).

Por fim, no Potencial de Eutrofização (EP), foram detectadas parcelas de 45,3% para emissões inorgânicas para o ar, das quais 83,0% de óxidos de nitrogênio, 12,1% de amônia, 3,6% de óxido nitroso (gás hilariante), e 1,23% de monóxido de nitrogênio; além de 54,7% de emissões para água doce, caracterizadas por medidas analíticas de demanda química de oxigênio (31,0%) e por emissões inorgânicas para água doce (69,0%), sobretudo de nitrato, nitrogênio orgânico e fosfato. Ao todo, nos cenários (i) e (ii), registraram-se, respectivamente, os valores de 4,26E-04 e 5,52E-04 kg Fosfato eq. em emissões para o ar e 5,14E-04 e 6,65E-04 kg Fosfato eq. em emissões para água doce, totalizando em 9,40E-04 e 1,22E-03 kg Fosfato eq. No que tange ao Potencial de Destruição da Camada de Ozônio (ODP), marcado por emissões orgânicas de compostos voláteis para o ar, mais especificamente, contribuições de emissões orgânicas halogenadas (dicloro-1-fluoroetano, principalmente), verificou-se um total de 3,81E-12 e 4,93E-12 kg R11 eq para os dois cenários, respectivamente.

Um ponto relevante a ser destacado é a contribuição da matriz energética brasileira, substancialmente renovável, a qual confirma o significativo potencial da bioenergia, especialmente quando derivada de resíduos, resultando em impactos ambientais menores em comparação com outros países, tal qual destacado por Fernández-Lobato et al. (2022). Isso destaca a viabilidade de integrar tratamentos termoquímicos ao utilizar um combustível composto por uma matéria-prima notavelmente subestimada, visando a produção de hidrogênio, que, por sua vez, encontra-se atualmente em grande destaque. Esse enfoque não apenas alinha-se com as tendências atuais, mas também destaca a capacidade do Brasil em aproveitar seus recursos de forma sustentável, contribuindo para um panorama energético mais limpo e eficiente.

#### **4.6 Aplicação Prática, Limitações e Perspectivas**

A integração do processo de torrefação (como pré-tratamento) e gaseificação de dois resíduos sólidos urbanos (RSU e RSD) com o objetivo de produzir gás rico em H<sub>2</sub> foi avaliada. O sistema integrado de pré-tratamentos e gaseificação tem o potencial de recuperar energia de

resíduos lignocelulósicos, produzindo bio-H<sub>2</sub>. Além disso, proporciona a captura de carbono (CO<sub>2</sub>) para alcançar as metas de emissões líquidas zero (SINGH et al., 2022).

Mesmo com as limitações do modelo de equilíbrio termodinâmico, os resultados da simulação de gaseificação forneceram uma melhor compreensão da introdução do pré-tratamento de torrefação, do controle da relação V/B dos processos de gaseificação e das proporções de mistura para blends híbridos (RSU e RSD). Os resultados forneceram insights para futuros experimentos de gaseificação com misturas de oxigênio e vapor e resíduos de alimentação, reduzindo o tempo e o custo experimentais. Além disso, fornece uma referência para simulações de gaseificação mais complexas envolvendo avaliações tecnológicas, econômicas e ambientais.

Recomenda-se pesquisa futura para considerações adicionais do modelo de equilíbrio químico termodinâmico (como modelagem de equilíbrio químico restrito, inclusão de alcatrão e carvão, uso de coeficientes modificadores e adição de fator de dissipação de calor (AJORLOO et al., 2022)) explorando temperaturas de gaseificação mais altas (MONDAL, 2022), catalisadores de gaseificação e torrefação (INAYAT et al., 2021; KHAN et al., 2018; MACEDO et al., 2022; SILVEIRA et al., 2021, 2022d), e meio de gaseificação de CO<sub>2</sub> (EVARISTO et al., 2021; RODRIGUES et al., 2022a) para aprimorar a precisão e os insights do modelo.

Apesar das contribuições relativamente baixas de NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S na composição do gás de resíduos de madeira e resíduos de madeira torrefados (BACH; NGUYEN; LEE, 2019), este trabalho tem a limitação de avaliar contaminantes menores (alcatrão, H<sub>2</sub>S, HCl, HCN e NH<sub>3</sub>) no gás produtor, o que também é crucial para investigações futuras. Além disso, sabendo que a RSU torrefada libera níveis mais baixos de alcatrão e HCl no gás de síntese por meio da relação de gaseificação de oxigênio/vapor (RECARI et al., 2017), recomenda-se pesquisa futura sobre a influência da torrefação de RSU na cogaseificação com biomassa torrefada.

O estudo de otimização indica que a torrefação severa (275°C) aprimorou a qualidade do gás produtor para ambas as aplicações estabelecidas, ao mesmo tempo em que reduziu o CO<sub>2</sub> produzido. Além disso, o pré-tratamento de torrefação confere outros benefícios significativos para o transporte (maior densidade de energia), manuseio (moagem) e armazenamento (decomposição por fungos), introduzindo novas etapas no caminho de valorização de resíduos que podem adicionar custos para a produção de H<sub>2</sub> (SILVEIRA et al., 2022a). As avaliações do ciclo de vida (ACV) surgiram como uma ferramenta de abordagem sistemática para aspectos ambientais relacionados à cadeia de suprimentos de um produto, permitindo uma visão mais abrangente e apoiando a tomada de decisões para a gestão ambientalmente eficaz (SILVEIRA et al., 2017). Portanto, é necessário realizar pesquisas

adicionais sobre o sistema integrado (torrefação e gaseificação) tecnológico-econômico-ambiental (exergo-econômico e exergo-ambiental) para considerar todos os benefícios significativos da torrefação no processo de valorização, ampliando a ACV de uma abordagem *gate-to-gate* para *cradle-to-grave*, visando aprimorar a análise, tornando-a mais abrangente ao incorporar o pré-processamento da biomassa pela logística da poda para obtenção de RFU e da coleta do RSU, além do transporte e de gastos energéticos associados à formação do blend híbrido.

## 5. CONCLUSÃO

A torrefação como pré-tratamento foi integrada antes da cogaseificação, e os resultados mostraram que a torrefação severa (275°C) otimiza a qualidade do gás produtor. Além disso, os resíduos mistos mostraram ser um material promissor para a produção de H<sub>2</sub>. Em resumo, ao aumentar a severidade da torrefação (temperatura), o H<sub>2</sub> (consequentemente,  $\eta_{H_2}$ ) e os conteúdos de CO<sub>2</sub> diminuem, enquanto o CO% aumenta (consequentemente, o PCI e o CGE). O aumento da relação V/B no meio de gaseificação aumenta a produção de H<sub>2</sub> (assim, aprimora  $\eta_{H_2}$ ) enquanto reduz CO, PCI e CGE e promove a formação de CO<sub>2</sub>. A adição de mais RSU% na composição do HB também reduziu o PCI e o CGE e promoveu a formação de CO<sub>2</sub>. A produção de H<sub>2</sub> aumentou ao variar V/B entre 0,4–0,8 e depois diminuiu para um V/B mais alto (1,2).

Foram relatadas excelentes correlações ( $R^2 = 0,99$ ) entre os modelos de previsão MRS-CCD obtidos e os resultados da simulação. Como resultado, as condições ideais foram estabelecidas para: (i) produção de gás enriquecido em H<sub>2</sub> (600°C com 0,9 V/B e uma mistura composta por 31% de RSU e 69% de RFU torrefada a 275 °C), mostrando uma eficiência exergética para a produção de H<sub>2</sub> de 49%; e (ii) produção de gás com PCI aprimorado (600°C com 0,4 V/B e uma mistura composta por 23% de RSU e 77% de RFU torrefada a 275°C), mostrando um PCI de 6126 kJ Nm<sup>-3</sup>.

Quanto aos resultados da ACV, A categoria mais proporcional entre os cenários foi o Potencial de Aquecimento Global (GWP), apesar de o cenário (ii) (2,86 kg CO<sub>2</sub> eq.) ter uma produção de CO<sub>2</sub> menor que o cenário (i) (3,55 kg CO<sub>2</sub> eq.). Na mesma categoria, foram identificados recursos renováveis que conseguiram mitigar em 16,7% do total de emissões de GWP, a partir do uso da matriz energética brasileira. Além disso, concluiu-se que, na situação do cenário (i) com o pré-tratamento da torrefação seguido da gaseificação a 600°C utilizando o blend híbrido 31%RSU:69%RFU, a geração de hidrogênio foi ambientalmente mais interessante que a utilização do cenário (ii) para a produção de gás de síntese para queima. Essa constatação contribui para a atual relevância global do hidrogênio como uma fonte proeminente de energia limpa, atraindo consideráveis investimentos. Em suma, a ACV se consolida como uma ferramenta essencial para a tomada de decisões no processo de valorização e gestão do uso de resíduos em tecnologias de energia mais limpas, sobretudo em um país cuja matriz energética é fundamentada em fontes renováveis.

## REFERÊNCIAS

- A. SILVEIRA, E. et al. A hybrid optimization approach towards energy recovery from torrefied waste blends. **Renewable Energy**, v. 212, n. May, p. 151–165, 2023.
- ABRELPE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama 2021Abrelpe**.
- ADÁNEZ-RUBIO, I. et al. Soot and char formation in the gasification of pig manure in a drop tube reactor. **Fuel**, v. 281, n. April, p. 118738, 2020.
- AJORLOO, M. et al. Recent advances in thermodynamic analysis of biomass gasification: A review on numerical modelling and simulation. **Journal of the Energy Institute**, v. 102, n. January, p. 395–419, 2022.
- AKANNI, M.; MOHAMMED, O.; RAPHAEL, T. Waste - to - energy nexus : An overview of technologies and implementation for sustainable development. **Cleaner Energy Systems**, v. 3, n. October, p. 100034, 2022.
- ALCAZAR-RUIZ, A. et al. Gasification versus fast pyrolysis bio-oil production: A life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 336, n. November 2021, p. 130373, 2022.
- BACH, Q. V. et al. High quality product gas from biomass steam gasification combined with torrefaction and carbon dioxide capture processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 28, p. 14387–14394, 2019a.
- BACH, Q. V.; NGUYEN, D. D.; LEE, C. J. Effect of Torrefaction on Steam Gasification of Biomass in Dual Fluidized Bed Reactor—a Process Simulation Study. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 4, p. 1042–1051, 2019.
- BACH, Q. V et al. High quality product gas from biomass steam gasification combined with torrefaction and carbon dioxide capture processes. **INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY**, v. 44, n. 28, p. 14387–14394, 2019b.
- BALAT, H.; KIRTAY, E. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 14, p. 7416–7426, 1 jul. 2010.
- BASU, P. Pyrolysis and Torrefaction. **Biomass Gasification Design Handbook**, p. 65–96, 2010.
- BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory**. 3rd Editio ed.
- BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 460–469, 2012.
- BRASIL JR, A. P. C.; CUNHA, L. S. DA; FRONTIN, S. DE O. **Hibridização de Fontes de Geração de Energia Elétrica em Áreas Degradadas por Resíduos Sólidos Urbanos: estudo de caso: aterro controlado do jockey clube (Lixão da Estrutural, Brasília-DF)**.

- BURNLEY, S.; PHILLIPS, R.; COLEMAN, T. Carbon and life cycle implications of thermal recovery from the organic fractions of municipal waste. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 17, n. 8, p. 1015–1027, 2012.
- CAI, K. et al. The potential challenge for the effective GHG emissions mitigation of urban energy consumption: A case study of Macau. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 93, n. March 2021, p. 106717, 2022.
- CAO, Y.; FU, L.; MOFRAD, A. Combined-gasification of biomass and municipal solid waste in a fluidized bed gasifier. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 6, p. 1683–1688, 2019.
- CHANG, Y. J.; CHANG, J. S.; LEE, D. J. Gasification of biomass for syngas production: Research update and stoichiometry diagram presentation. **Bioresource Technology**, v. 387, n. July, p. 129535, 2023.
- 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.
- CHAVES, B. S. et al. **Production and characterization of raw and torrefied phyllostachys aurea pellets and briquettes for energy purposes**. 29th European Biomass Conference and Exhibition. **Anais...**2021.
- CHEN, G. et al. Hydrogen-rich syngas production from municipal solid waste gasification through the application of central composite design: An optimization study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 58, p. 33260–33273, 2020.
- CHEN, W.-H. et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 82, p. 100887, jan. 2021.
- CHEN, W. H. et al. A comparison of gasification phenomena among raw biomass, torrefied biomass and coal in an entrained-flow reactor. **Applied Energy**, v. 112, p. 421–430, 2013.
- CHEN, W. H.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 847–866, 2015.
- CHRISTOFOROU, E. A.; FOKAIDES, P. A. Life cycle assessment (LCA) of olive husk torrefaction. **Renewable Energy**, v. 90, p. 257–266, 2016.
- COSTA, F. C. et al. **Hybridization of energy sources as an energy alternative**. 26th International Congress of Mechanical Engineering COBEM. **Anais...**2021.
- COUTO, N. et al. Hydrogen-rich gas from gasification of Portuguese municipal solid wastes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 25, p. 10619–10630, 2016.
- CREUTZIG, F. et al. Global typology of urban energy use and potentials for an urbanization mitigation wedge. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 20, p. 6283–6288, maio 2015.
- DA SILVA GONZALES, T. et al. A PROCESS MODELING AND SIMULATION STUDY FOR URBAN FOREST WASTE TORREFACTION. **European Biomass Conference and Exhibition Proceedings**, v. 32, p. 33, 2023.

- DA SILVA, J. C. G. et al. Torrefaction of low-value agro-industrial wastes using macro-TGA with GC-TCD/FID analysis: Physicochemical characterization, kinetic investigation, and evolution of non-condensable gases. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 166, n. March, 2022.
- DEUTSCH, L. et al. Life cycle and risk assessment of vinasse storage dams: A Brazilian sugar-energy refinery analysis. **Sustainable Futures**, v. 4, p. 100083, 1 jan. 2022.
- DIAS, M. O. S. et al. Improving bioethanol production from sugarcane: Evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3691–3703, 2011.
- EVARISTO, R. B. W. et al. Multiparameter-analysis of CO<sub>2</sub>/Steam-enhanced gasification and pyrolysis for syngas and biochar production from low-cost feedstock. **Energy Conversion and Management: X**, v. 12, p. 100138, 2021.
- FARAJI, M.; SAIDI, M. Process simulation and optimization of groundnut shell biomass air gasification for hydrogen-enriched syngas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 28, p. 13579–13591, 2022.
- FERNÁNDEZ-LOBATO, L. et al. Biomass gasification as a key technology to reduce the environmental impact of virgin olive oil production: A Life Cycle Assessment approach. **Biomass and Bioenergy**, v. 165, n. August, p. 106585, 2022.
- FERREIRA, S. et al. A holistic review on biomass gasification modified equilibrium models. **Energies**, v. 12, n. 1, p. 1–31, 2019.
- FOCK, F. et al. Modelling a biomass gasification system by means of “ EES ”. **Simulation**, p. 1–7, 2000.
- GALVÃO, L. G. O. B. S. C. et al. **Combined thermo-acoustic upgrading of solid fuel: experimental and numerical investigation**. 28th European Biomass Conference and Exhibition. **Anais...2020**.
- GERASSIMIDOU, S. et al. Characterisation and composition identification of waste-derived fuels obtained from municipal solid waste using thermogravimetry: A review. **Waste Management & Research**, v. 38, n. 9, p. 942–965, 2020a.
- GERASSIMIDOU, S. et al. Characterisation and composition identification of waste-derived fuels obtained from municipal solid waste using thermogravimetry: A review. **Waste Management and Research**, v. 38, n. 9, p. 942–965, 1 set. 2020b.
- GHESTI, G. F. et al. Towards a sustainable waste-to-energy pathway to pequi biomass residues: Biochar, syngas, and biodiesel analysis. **Waste Management**, v. 143, p. 144–156, 15 abr. 2022.
- GONZALES, T. DA S. et al. **A Process Modeling and Simulation Study for Urban Forest Waste Torrefaction**. 31<sup>o</sup> European Biomass Conference & Exhibition. **Anais...Bolonha - Itália: European Biomass Conference and Exhibition Proceedings**, 2023.
- HUANG, J. et al. Effect of torrefaction on steam gasification of starchy food waste. **Fuel**, v. 253, n. April, p. 1556–1564, 2019.

INAYAT, M. et al. Modeling and parametric optimization of air catalytic co-gasification of wood-oil palm fronds blend for clean syngas (H<sub>2</sub>+CO) production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 59, p. 30559–30580, 2021.

ISO, E. N. **Solid Biofuels - Determination of Ash Content (ISO 18122:2015)**. , 2015a.

ISO, E. N. **Solid Biofuels - Determination of the content of volatile matter (ISO 18123:2015)**. , 2015b.

IVANOVSKI, M. et al. Torrefaction pretreatment of lignocellulosic biomass for sustainable solid biofuel production. **Energy**, v. 240, p. 122483, 2022.

JAMRO, I. A. et al. Optimization of municipal solid waste air gasification for higher H<sub>2</sub> production along with the validation via kinetics and statistical approaches. **Fuel**, v. 322, n. April, p. 124137, 2022.

JAVANMARD, A. et al. A comprehensive overview of the continuous torrefaction method : Operational characteristics , applications , and challenges. **Journal of the Energy Institute**, v. 108, n. November 2022, p. 101199, 2023.

KHAN, Z. et al. Assessment of energy flows and energy efficiencies in integrated catalytic adsorption steam gasification for hydrogen production. **Applied Energy**, v. 225, n. December 2017, p. 346–355, 2018.

KRAXNER, F. et al. Bioenergy and the city - What can urban forests contribute? **Applied Energy**, v. 165, p. 990–1003, 2016.

KU, X.; JIN, H.; LIN, J. Comparison of gasification performances between raw and torrefied biomasses in an air-blown fluidized-bed gasifier. **Chemical Engineering Science**, v. 168, p. 235–249, 31 ago. 2017.

LA VILLETTA, M.; COSTA, M.; MASSAROTTI, N. Modelling approaches to biomass gasification: A review with emphasis on the stoichiometric method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. November 2016, p. 71–88, 2017.

LAMAS, G. C. et al. **Steam-Enhanced Gasification of a Hybrid Blend Composed of Municipal Solid Waste and Torrefied Biomass**. European Biomass Conference and Exhibition Proceedings. **Anais...ETA-Florence Renewable Energies**, 2022.

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

LEE, J. et al. Hybrid renewable energy systems involving thermochemical conversion process for waste-to-energy strategy. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, n. P2, p. 139218, 2023.

LEE, J. W. et al. Optimizing the torrefaction of mixed softwood by response surface methodology for biomass upgrading to high energy density. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 471–476, 2012.

LI, R. et al. Regulation of the elemental distribution in biomass by the torrefaction pretreatment using different atmospheres and its influence on the subsequent pyrolysis

behaviors. **Fuel Processing Technology**, v. 222, n. July, p. 106983, 2021.

LIN, B.-J. et al. Modeling and prediction of devolatilization and elemental composition of wood during mild pyrolysis in a pilot-scale reactor. **Industrial Crops and Products**, v. 131, n. November 2018, p. 357–370, maio 2019a.

LIN, B. J. et al. Prediction of higher heating values (HHVs) and energy yield during torrefaction via kinetics. **Energy Procedia**, v. 158, p. 111–116, 1 fev. 2019b.

MACEDO, L. A. et al. Synergistic effect of biomass potassium content and oxidative atmosphere: Impact on torrefaction severity and released condensables. **Energy**, v. 254, p. 124472, set. 2022.

MANOUCHEHRINEJAD, M.; MANI, S. Process simulation of an integrated biomass torrefaction and pelletization (iBTP) plant to produce solid biofuels. **Energy Conversion and Management: X**, v. 1, n. January, p. 100008, 2019.

MENEZES, L. N. B. et al. Alternative valuation pathways for primary, secondary, and tertiary sewage sludge: biochar and bio-oil production for sustainable energy. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1–14, 1 abr. 2022.

MIRANDA, M. R. DA S.; VERAS, C. A. G.; GHESTI, G. F. Charcoal production from waste pequi seeds for heat and power generation. **Waste Management**, v. 103, p. 177–186, 2020.

MJ, M. et al. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 7th ed. John Wiley, 2017.

MOGHTADERI, B. Effects of controlling parameters on production of hydrogen by catalytic steam gasification of biomass at low temperatures. **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2422–2430, 2007.

MONDAL, P. From municipal solid waste (MSW) to hydrogen: Performance optimization of a fixed bed gasifier using Box-Benkhen method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 46, p. 20064–20075, 2022.

MU'MIN, G. F. et al. Municipal solid waste processing and separation employing wet torrefaction for alternative fuel production and aluminum reclamation. **Waste Management**, v. 67, p. 106–120, 1 set. 2017.

NANDHINI, R. et al. Thermochemical conversion of municipal solid waste into energy and hydrogen: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 3, p. 1645–1669, 2022.

NOWAK, D. J.; GREENFIELD, E. J.; ASH, R. M. Annual biomass loss and potential value of urban tree waste in the United States. **Urban Forestry and Urban Greening**, v. 46, n. May, p. 126469, 2019.

ONG, H. C. et al. Variation of lignocellulosic biomass structure from torrefaction: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 152, n. March, 2021.

OZTURK, M. U.; AYOL, A.; TEZER, O. Life cycle assessment of olive pomace gasification for an up-draft fixed bed gasifier system. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. xxxx, p. 1–9, 2023.

PALA, L. P. R. et al. Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using

shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model. **Renewable Energy**, v. 101, p. 484–492, 2017.

PARVEZ, A. M.; MUJTABA, I. M.; WU, T. Energy, exergy and environmental analyses of conventional, steam and CO<sub>2</sub>-enhanced rice straw gasification. **Energy**, v. 94, p. 579–588, 2016.

PELLEGRINI, L. F.; DE OLIVEIRA, S. Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification. **Energy**, v. 32, n. 4, p. 314–327, 2007.

PRASAD, B. V. R. K.; KUESTER, J. L. Process analysis of a dual fluidized bed biomass gasification system. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 27, n. 2, p. 304–310, fev. 1988.

PUGLIA, M. et al. Efficiency and economical assessment of a solar powered dryer combined with a biomass gasification system. **International Journal of Heat and Technology**, v. 37, n. 3, p. 705–709, 2019.

RECARI, J. et al. Torrefaction of a solid recovered fuel (SRF) to improve the fuel properties for gasification processes. **Applied Energy**, v. 203, p. 177–188, 2017.

RODRIGUES, J. P. et al. Waste-to-hydrogen via CO<sub>2</sub>/Steam-enhanced gasification of spent coffee ground. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 4, n. November, p. 100082, 2022a.

RODRIGUES, L. F. et al. Energy and economic evaluation of MSW incineration and gasification in Brazil. **Renewable Energy**, v. 188, p. 933–944, 2022b.

RUDRA, S.; TESFAGABER, Y. K. Future district heating plant integrated with municipal solid waste (MSW) gasification for hydrogen production. **Energy**, v. 180, p. 881–892, 2019.

SALKUYEH, Y. K.; SAVILLE, B. A.; MACLEAN, H. L. Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from different biomass gasification processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 20, p. 9514–9528, 2018.

SANTANNA, M. S. et al. Torrefaction of lignocellulosic municipal solid waste: thermal upgrade for energy use. **americana**, v. 16, n. 78.7, p. 11–16, 2020.

SANTANNA, M. S.; SILVEIRA, E. A.; CALDEIRA-PIRES, A. **Thermochemical pathways for municipal lignocellulosic waste as biofuel**. 29th European Biomass Conference and Exhibition. **Anais...**2021.

SARKER, T. R. et al. Process optimization and investigating the effects of torrefaction and pelletization on steam gasification of canola residue. **Fuel**, v. 323, n. May, p. 124239, 2022.

SILVA, I. P. et al. Thermodynamic equilibrium model based on stoichiometric method for biomass gasification: A review of model modifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, n. July, p. 109305, 2019.

SILVA, V. et al. Multi-stage optimization in a pilot scale gasification plant. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 37, p. 23878–23890, 2017.

SILVEIRA, E. A. et al. Mass and energy allocation method analysis for an oil refinery

characterization using multi-scale modeling. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 11, p. 1815–1822, nov. 2017.

SILVEIRA, E. A. et al. Coupling of an acoustic emissions system to a laboratory torrefaction reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 29–36, 1 jan. 2018a.

SILVEIRA, E. A. et al. Heat treatment kinetics using three-stage approach for sustainable wood material production. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 563–571, 15 nov. 2018b.

SILVEIRA, E. A. et al. Effect of torrefaction on thermal behavior and fuel properties of Eucalyptus grandis macro-particulates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2019** **138:5**, v. 138, n. 5, p. 3645–3652, 8 jan. 2019.

SILVEIRA, E. A. et al. Thermal upgrading of sustainable woody material: experimental and numerical torrefaction assessment. **28th European Biomass Conference and Exhibition**, n. September, p. 694–698, 2020a.

SILVEIRA, E. A. et al. Thermo-Acoustic Catalytic Effect on Oxidizing Woody Torrefaction. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1361, out. 2020b.

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

SILVEIRA, E. A. et al. A Hybrid Optimization Approach Towards Energy Recovery from Torrefied Waste Blends. **SSRN Electronic Journal**, 2022a.

SILVEIRA, E. A. et al. Urban lignocellulosic waste as biofuel: thermal improvement and torrefaction kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2022b.

SILVEIRA, E. A. et al. Urban lignocellulosic waste as biofuel: thermal improvement and torrefaction kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 0123456789, 2022c.

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

SINGH, D. K.; TIRKEY, J. V. Modeling and multi-objective optimization of variable air gasification performance parameters using Syzygium cumini biomass by integrating ASPEN Plus with Response surface methodology (RSM). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 36, p. 18816–18831, 2021.

SINGH, R. et al. Effect of physical and thermal pretreatment of lignocellulosic biomass on biohydrogen production by thermochemical route : A critical review. **Bioresource Technology**, p. 128458, 2022.

THENGANE, S. K. et al. Life cycle assessment of rice husk torrefaction and prospects for decentralized facilities at rice mills. **JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION**, v. 275, 2020.

THENGANE, S. K. et al. Advances in biomass torrefaction: Parameters, models, reactors, applications, deployment, and market. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 93,

n. September, p. 101040, 2022.

TRIYONO, B. et al. Utilization of mixed organic-plastic municipal solid waste as renewable solid fuel employing wet torrefaction. **Waste Management**, v. 95, p. 1–9, 15 jul. 2019.

UNITED NATIONS. **The Sustainable Development Goals Report 2021**. United Nations, 2021.

WALDHEIM, L. NILSSON, T. HEATING VALUE OF GASES FROM Report prepared for : IEA Bioenergy Agreement ,. **English**, n. May, 2001.

WANG, H. et al. Hydrogen production with an auto-thermal MSW steam gasification and direct melting system: A process modeling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 10, p. 6508–6518, 2022.

WANG, J. et al. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of municipal solid waste (MSW) using NiO supported on modified dolomite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 6503–6510, 2012.

WIJAYASEKERA, S. C. et al. Waste-to-hydrogen technologies: A critical review of techno-economic and socio-environmental sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 9, p. 5842–5870, 2022a.

WIJAYASEKERA, S. C. et al. Sustainability of waste-to-hydrogen conversion pathways: A life cycle thinking-based assessment. **Energy Conversion and Management**, v. 270, n. July, p. 116218, 2022b.

WORLD BANK. **World development indicators**.

XIANG, X. et al. Exergy analysis of updraft and downdraft fixed bed gasification of village-level solid waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 1, p. 221–233, 2021.

XU, J. et al. Prediction and modeling of the basic properties of biomass after torrefaction pretreatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 159, n. July, p. 105287, 2021.

XUE, J.; GOLDFARB, J. L. Enhanced devolatilization during torrefaction of blended biomass streams results in additive heating values and synergistic oxidation behavior of solid fuels. **Energy**, v. 152, p. 1–12, 2018.

YONG, Y. S.; ABDUL RASID, R. Process simulation of hydrogen production through biomass gasification: Introduction of torrefaction pre-treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. xxxx, 2021.

ZAMAN, S. A.; ROY, D.; GHOSH, S. Process modeling and optimization for biomass steam-gasification employing response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, n. September, p. 105847, 2020.

ZHANG, C.; CHEN, W. H.; HO, S. H. Economic feasibility analysis and environmental impact assessment for the comparison of conventional and microwave torrefaction of spent coffee grounds. **Biomass and Bioenergy**, v. 168, n. November 2022, p. 106652, 2023.

ZHANG, Y. et al. Exergy analysis of biomass utilization via steam gasification and partial

oxidation. **Thermochimica Acta**, v. 538, p. 21–28, 2012.

ZHANG, Y. et al. Energy and exergy analyses of syngas produced from rice husk gasification in an entrained flow reactor. **Journal of Cleaner Production**, v. 95, p. 273–280, 2015.

ZHANG, Y. et al. Hydrogen production through biomass gasification in supercritical water: A review from exergy aspect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 30, p. 15727–15736, 2019a.

ZHANG, Y. et al. 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.

ZHENG, A. et al. Impact of Torrefaction on the Chemical Structure and Catalytic Fast Pyrolysis Behavior of Hemicellulose, Lignin, and Cellulose. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 12, p. 8027–8034, 2015.

## APÊNDICES

### APÊNDICE 1

**Tabela A1.** Variáveis independentes e resultados experimentais para a gaseificação de matéria-prima *in natura*.

Matéria-prima		Gaseificação			Gás de síntese produzido (mol s <sup>-1</sup> )						Energia		H <sub>2</sub> exergia				
Código	H/C	O/C	Temp, (°C)	V/B	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> /CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	PCI (kJ Nm <sup>-3</sup> )	CGE (%)	Ex <sup>ch</sup> (kJ kg <sup>-1</sup> )	Ex <sup>ph</sup> (kJ kg <sup>-1</sup> )	ex <sup>ch</sup> <sub>H<sub>2</sub></sub> (kJ kg <sup>-1</sup> )	Q <sub>syngas</sub> (mol kg <sup>-1</sup> )	η <sub>H<sub>2</sub></sub> (%)
HB:50:50:0	2,03	0,98	600	0,4	32,98	6,47	5,06	24,29	36,06	2,04	5013	75,0	7787	247,2	8034	101,86	40,84
HB:50:50:0	2,03	0,98	600	0,6	33,63	5,44	6,15	25,30	36,60	2,06	4905	74,2	7940	252,1	8192	103,01	41,64
HB:50:50:0	2,03	0,98	600	0,8	34,01	4,66	7,27	26,05	37,20	2,08	4810	73,5	8030	254,9	8285	104,02	42,11
HB:50:50:0	2,03	0,98	600	1,0	34,20	3,96	8,58	26,74	38,01	2,10	4706	72,6	8075	256,4	8331	105,02	40,13
HB:50:50:0	2,03	0,98	600	1,2	34,23	3,58	9,53	27,10	38,58	2,11	4642	72,0	8082	256,6	8338	105,60	42,38
HB:70:30:0	1,97	0,86	600	0,4	36,41	7,60	4,82	25,34	41,13	2,25	5052	75,8	8596	272,9	8869	112,75	42,55
HB:70:30:0	1,97	0,86	600	0,6	37,26	6,39	5,84	26,52	41,60	2,28	4949	75,1	8797	279,3	9076	114,05	43,54
HB:70:30:0	1,97	0,86	600	0,8	37,76	5,51	6,83	27,39	42,18	2,30	4858	74,4	8915	283,1	9198	115,15	44,12
HB:70:30:0	1,97	0,86	600	1,0	38,04	4,81	8,00	28,07	42,82	2,32	4776	73,7	8981	285,2	9266	116,06	44,45
HB:70:30:0	1,97	0,86	600	1,2	38,16	4,26	9,08	28,59	43,50	2,34	4700	73,1	9010	286,1	9296	116,83	44,59
HB:100:0:0	1,92	0,76	600	0,4	39,69	8,59	4,60	26,42	46,04	2,46	5072	76,3	9371	297,5	9668	123,22	44,06
HB:100:0:0	1,92	0,76	600	0,6	40,62	7,31	5,53	27,68	46,49	2,49	4975	75,6	9590	304,5	9895	124,56	45,09
HB:100:0:0	1,92	0,76	600	0,8	41,22	6,33	6,56	28,63	47,04	2,51	4889	75,0	9732	609,0	10041	125,71	45,76
HB:100:0:0	1,92	0,76	600	1,0	41,59	5,55	7,45	29,39	47,64	2,53	4811	74,4	9819	311,8	10131	126,72	46,17
HB:100:0:0	1,92	0,76	600	1,2	41,79	4,93	8,41	29,99	48,29	2,55	4739	73,8	9867	313,3	10180	127,58	46,39

## APÊNDICE 2

**Tabela A2.** Resultados experimentais das variáveis de resposta do modelo, seus valores preditos e resíduos (diferença entre experimental (real) e predito) para  $R_1 = H_2(\%)$ ,  $R_2 =$  Eficiência exergética de  $H_2(\%)$ ,  $R_3 =$  PCI ( $\text{kJ Nm}^{-3}$ ),  $R_4 =$  CGE(%) e  $R_5 =$   $\text{CO}_2(\%)$ .

Run				$R_1$			$R_2$			$R_3$			$R_4$			$R_5$		
	A	B	C	Real	Pred.	Res.	Real	Pred.	Res.	Real	Pred.	Res.	Real	Pred.	Res.	Real	Pred.	Res.
1	0	0	0	36,1	36,1	0,02	47,89	47,90	-0,01	5714	5715	-0,89	82,9	82,9	0,00	22,1	22,1	0,03
2	+1	+1	+1	37,0	37,0	0,02	52,06	52,05	0,01	5766	5766	0,07	84,5	84,5	0,00	21,1	21,1	0,01
3	-1	0	0	36,1	36,1	0,02	47,89	47,90	-0,01	5714	5715	-0,89	82,9	82,9	0,00	22,1	22,1	0,03
4	0	0	+1	35,9	35,7	0,18	48,42	48,05	0,37	5953	5964	-10,76	85,0	85,0	-0,03	19,8	19,7	0,15
5	0	0	-1	35,7	35,9	-0,24	46,16	46,49	-0,33	5448	5435	13,44	80,2	80,2	0,01	24,0	24,3	-0,25
6	+1	0	0	35,7	35,7	0,02	48,28	48,18	0,10	5774	5775	-0,96	83,5	83,5	-0,01	21,0	21,0	0,01
7	+1	-1	+1	31,4	31,5	-0,13	40,84	41,08	-0,24	6403	6397	6,47	86,7	86,7	0,01	13,9	14,0	-0,12
8	0	-1	0	33,5	33,5	0,02	42,78	42,68	0,10	6041	6042	-0,96	84,1	84,1	-0,03	18,7	18,7	0,01
9	-1	-1	-1	34,3	34,3	0,00	42,33	42,35	-0,02	5699	5700	-0,73	81,2	81,2	0,00	22,1	22,1	0,01
10	-1	-1	+1	33,0	33,0	0,02	42,00	41,99	0,01	6280	6280	0,07	85,8	85,8	0,01	16,5	16,5	0,01
11	0	0	0	36,1	36,1	0,02	47,89	47,90	-0,01	5714	5715	-0,89	82,9	82,9	0,00	22,1	22,1	0,03
12	-1	+1	-1	36,0	35,9	0,15	46,85	46,63	0,22	5212	5219	-7,13	78,3	78,3	-0,01	25,6	25,5	0,14
13	0	0	0	36,1	36,1	0,02	47,89	47,90	-0,01	5714	5715	-0,89	82,9	82,9	0,00	22,1	22,1	0,03
14	+1	+1	-1	36,1	36,1	0,00	48,53	48,55	-0,02	5287	5288	-0,73	79,4	79,4	-0,01	24,7	24,7	0,01
15	0	0	0	36,1	36,1	0,02	47,89	47,90	-0,01	5714	5715	-0,89	82,9	82,9	0,00	22,1	22,1	0,03
16	0	0	0	36,1	36,1	0,02	47,89	47,90	-0,01	5714	5715	-0,89	82,9	82,9	0,00	22,1	22,1	0,03
17	0	+1	0	36,9	37,0	-0,08	50,25	50,31	-0,06	5490	5486	3,64	81,6	81,6	0,01	23,8	23,9	-0,11
18	-1	0	0	36,2	36,3	-0,08	47,61	47,67	-0,06	5686	5682	3,64	82,5	82,5	-0,01	22,5	22,6	-0,11
19	+1	-1	-1	33,8	33,7	0,10	43,01	42,86	0,15	5779	5784	-4,83	82,1	82,1	0,00	20,7	20,6	0,08
20	-1	+1	+1	37,5	37,6	-0,08	51,39	51,55	-0,16	5669	5665	4,17	83,4	83,4	0,00	22,8	22,9	-0,06

\* Códigos -1, 0 e + são atribuídos a: A – temperatura de torrefação (225, 250 e 275 °C); B – razão de vapor/biomassa (0,4; 0,8 e 1,2); e C – proporção da mistura (50, 75 e 100).

### APÊNDICE 3

**Tabela A3.** Variáveis independentes e resultados da modelagem da gaseificação.

Matéria-prima	Gaseificação		Gás de síntese produzido (mol s <sup>-1</sup> )								Energy		H <sub>2</sub> exergy				
			Temp. (°C)	V/B	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> /CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	PCI (kJ Nm <sup>-3</sup> )	CGE (%)	Rend. de H <sub>2</sub>	Ex <sup>ch</sup> (kJ kg <sup>-1</sup> )	Ex <sup>ph</sup> (kJ kg <sup>-1</sup> )	ex <sup>ch</sup> <sub>H<sub>2</sub></sub> (kJ kg <sup>-1</sup> )	η <sub>H<sub>2</sub></sub> (%)
HB:50:50:1	1,84	0,90	600	0,4	34,3	10,2	3,36	22,1	31,5	2,0	5699	81,2	0,0346	8167	259,3	8426	42,33
HB:50:50:1	1,84	0,90	600	1,2	36,0	4,9	7,35	25,6	31,5	2,0	5212	78,3	0,0383	9038	287,0	9325	46,85
HB:50:50:2	1,80	0,86	600	0,8	35,7	7,0	5,10	24,0	31,3	2,0	5448	80,2	0,0383	9054	287,5	9342	46,16
HB:50:50:3	1,74	0,80	600	1,2	36,1	5,3	6,81	24,7	31,8	2,0	5287	79,4	0,0415	9793	310,9	10104	48,53
HB:50:50:3	1,74	0,80	600	0,4	33,8	11,2	3,02	20,7	32,3	2,0	5779	82,1	0,0368	8679	275,6	8955	43,01
HB:75:25:1	1,71	0,76	600	0,8	36,2	8,4	4,31	22,5	30,9	2,0	5686	82,5	0,0416	9819	311,8	10131	47,61
HB:75:25:2	1,66	0,72	600	0,4	33,5	13,5	2,48	18,7	31,1	2,0	6041	84,1	0,0381	8995	285,6	9281	42,78
HB:75:25:2*	1,66	0,72	600	0,8	36,1	8,8	4,10	22,1	32,3	2,0	5714	82,9	0,0427	10070	319,7	10389	47,89
HB:75:25:2	1,66	0,72	600	1,2	36,9	6,3	5,86	23,8	31,0	2,0	5490	81,6	0,0448	10568	335,5	10903	50,25
HB:75:25:3	1,59	0,64	600	0,8	35,7	9,5	3,76	21,0	31,8	2,0	5774	83,5	0,0452	10669	338,8	11008	48,28
HB:100:0:1	1,61	0,65	600	0,4	33,0	15,9	2,08	16,5	32,6	2,0	6280	85,8	0,0391	9236	293,3	9529	42,00
HB:100:0:1	1,61	0,65	600	1,2	37,5	7,2	5,21	22,8	30,6	2,0	5669	83,4	0,0479	11300	358,8	11659	51,39
HB:100:0:2	1,55	0,59	600	0,8	35,9	10,8	3,32	19,8	31,5	2,0	5953	85,0	0,0468	11059	351,1	11410	48,42
HB:100:0:3	1,47	0,51	600	1,2	37,0	8,4	4,40	21,1	31,6	2,0	5766	84,5	0,0533	12579	399,4	12979	52,06
HB:100:0:3	1,47	0,51	600	0,4	31,4	18,2	1,73	13,9	34,5	2,0	6403	86,7	0,0418	9869	313,3	10182	40,84

\* Execução repetida (5 vezes) no MR

## APÊNDICE 4

**Tabela A4.** Resultados para cada categoria de impacto descritas detalhadamente em subcategorias para os processos do torrefador e do gaseificador (fluxos mássicos), além da demanda energética do sistema.

Cenário	(i)				(ii)			
Categoria de impacto	Total	Matriz energética	Gaseificador	Torrefador	Total	Matriz energética	Gaseificador	Torrefador
<b>1) Potencial de Depleção Abiótica (ADP elementos)</b>								
Total	2.47E-07	2.47E-07	0.00E+00	0.00E+00	3.20E-07	3.20E-07	0.00E+00	0.00E+00
<b>1.1 Recursos</b>	<b>2.47E-07</b>	<b>2.47E-07</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>3.20E-07</b>	<b>3.20E-07</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>
1.1.2 Recursos Energéticos	3.97E-09	3.97E-09	0.00E+00	0.00E+00	5.14E-09	5.14E-09	0.00E+00	0.00E+00
Recursos de energia não renovável	3.97E-09	3.97E-09	0.00E+00	0.00E+00	5.14E-09	5.14E-09	0.00E+00	0.00E+00
1.1.3 Recursos Materiais	2.43E-07	2.43E-07	0.00E+00	0.00E+00	3.15E-07	3.15E-07	0.00E+00	0.00E+00
<b>2) Potencial de Depleção Abiótica (ADP fóssil)</b>								
Total	9.65E+00	9.65E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.25E+01	1.25E+01	0.00E+00	0.00E+00
<b>2.1 Recursos</b>	<b>9.65E+00</b>	<b>9.65E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>1.25E+01</b>	<b>1.25E+01</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>
2.1.1 Recursos Energéticos	9.65E+00	9.65E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.25E+01	1.25E+01	0.00E+00	0.00E+00
2.1.1.1 Recursos de Energia Não Renovável	9.65E+00	9.65E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.25E+01	1.25E+01	0.00E+00	0.00E+00
Gás natural (recurso)	5.51E+00	5.51E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.13E+00	7.13E+00	0.00E+00	0.00E+00
Gás natural (em MJ)	5.27E+00	5.27E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.83E+00	6.83E+00	0.00E+00	0.00E+00
Petróleo bruto (recurso)	1.93E+00	1.93E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.50E+00	2.50E+00	0.00E+00	0.00E+00
Petróleo bruto (em MJ)	1.93E+00	1.93E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.49E+00	2.49E+00	0.00E+00	0.00E+00
Carvão duro (recurso)	1.54E+00	1.54E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.99E+00	1.99E+00	0.00E+00	0.00E+00
Carvão duro (em MJ)	1.54E+00	1.54E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.99E+00	1.99E+00	0.00E+00	0.00E+00

Cenário	(i)				(ii)			
Categoria de impacto	Total	Matriz energética	Gaseificador	Torrefador	Total	Matriz energética	Gaseificador	Torrefador
Linhito (recurso)	6.78E-01	6.78E-01	0.00E+00	0.00E+00	8.77E-01	8.77E-01	0.00E+00	0.00E+00
Linhito (em MJ)	6.78E-01	6.78E-01	0.00E+00	0.00E+00	8.77E-01	8.77E-01	0.00E+00	0.00E+00
Gás de xisto (em MJ)	1.21E-01	1.21E-01	0.00E+00	0.00E+00	1.57E-01	1.57E-01	0.00E+00	0.00E+00
Gás de formação restrita (em MJ)	8.68E-02	8.68E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.12E-01	1.12E-01	0.00E+00	0.00E+00
<b>3) Potencial de Acidificação (AP)</b>								
Total	8.14E-03	8.14E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.05E-02	1.05E-02	0.00E+00	0.00E+00
<b>3.1 Emissões para o ar</b>	<b>8.14E-03</b>	<b>8.14E-03</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>1.05E-02</b>	<b>1.05E-02</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>
3.1.1 Emissões Inorgânicas para o Ar	8.14E-03	8.14E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.05E-02	1.05E-02	0.00E+00	0.00E+00
Dióxido de enxofre	5.69E-03	5.69E-03	0.00E+00	0.00E+00	7.37E-03	7.37E-03	0.00E+00	0.00E+00
Óxidos de nitrogênio	1.36E-03	1.36E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.76E-03	1.76E-03	0.00E+00	0.00E+00
Cloreto de hidrogênio	7.84E-04	7.84E-04	0.00E+00	0.00E+00	1.01E-03	1.01E-03	0.00E+00	0.00E+00
Amônia	2.36E-04	2.36E-04	0.00E+00	0.00E+00	3.06E-04	3.06E-04	0.00E+00	0.00E+00
<b>4) Potencial de Eutrofização (EP)</b>								
Total	9.40E-04	9.40E-04	0.00E+00	0.00E+00	1.22E-03	1.22E-03	0.00E+00	0.00E+00
<b>4.1 Emissões para o ar</b>	<b>4.26E-04</b>	<b>4.26E-04</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>5.52E-04</b>	<b>5.52E-04</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>
4.1.1 Emissões Inorgânicas para o Ar	4.26E-04	4.26E-04	0.00E+00	0.00E+00	5.52E-04	5.52E-04	0.00E+00	0.00E+00
Óxidos de nitrogênio	3.54E-04	3.54E-04	0.00E+00	0.00E+00	4.58E-04	4.58E-04	0.00E+00	0.00E+00
Amônia	5.17E-05	5.17E-05	0.00E+00	0.00E+00	6.70E-05	6.70E-05	0.00E+00	0.00E+00
Óxido nitroso (gás do riso)	1.52E-05	1.52E-05	0.00E+00	0.00E+00	1.97E-05	1.97E-05	0.00E+00	0.00E+00
Monóxido de nitrogênio	5.23E-06	5.23E-06	0.00E+00	0.00E+00	6.77E-06	6.77E-06	0.00E+00	0.00E+00
<b>4.2 Emissões para água doce</b>	<b>5.14E-04</b>	<b>5.14E-04</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>6.65E-04</b>	<b>6.65E-04</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>

Cenário	(i)				(ii)			
	Total	Matriz energética	Gaseificador	Torrefador	Total	Matriz energética	Gaseificador	Torrefador
4.2.1 Medidas analíticas para água doce	1.59E-04	1.59E-04	0.00E+00	0.00E+00	2.06E-04	2.06E-04	0.00E+00	0.00E+00
Demanda química de oxigênio (COD)	1.59E-04	1.59E-04	0.00E+00	0.00E+00	2.06E-04	2.06E-04	0.00E+00	0.00E+00
4.2.2 Emissões								
Inorgânicas para Água Doce	3.54E-04	3.54E-04	0.00E+00	0.00E+00	4.58E-04	4.58E-04	0.00E+00	0.00E+00
Amônia	3.52E-07	3.52E-07	0.00E+00	0.00E+00	4.56E-07	4.56E-07	0.00E+00	0.00E+00
Amônio/amônia	2.59E-07	2.59E-07	0.00E+00	0.00E+00	3.35E-07	3.35E-07	0.00E+00	0.00E+00
Nitrato	2.56E-04	2.56E-04	0.00E+00	0.00E+00	3.31E-04	3.31E-04	0.00E+00	0.00E+00
Ácido nítrico	-6.49E-21	-6.49E-21	0.00E+00	0.00E+00	-8.40E-21	-8.40E-21	0.00E+00	0.00E+00
Nitrito	5.85E-13	5.85E-13	0.00E+00	0.00E+00	7.58E-13	7.58E-13	0.00E+00	0.00E+00
Nitrogênio	4.10E-07	4.10E-07	0.00E+00	0.00E+00	5.30E-07	5.30E-07	0.00E+00	0.00E+00
Nitrogênio (como N total)	2.99E-09	2.99E-09	0.00E+00	0.00E+00	3.86E-09	3.86E-09	0.00E+00	0.00E+00
Nitrogênio orgânico ligado	6.07E-05	6.07E-05	0.00E+00	0.00E+00	7.86E-05	7.86E-05	0.00E+00	0.00E+00
Fosfato	3.48E-05	3.48E-05	0.00E+00	0.00E+00	4.50E-05	4.50E-05	0.00E+00	0.00E+00
Fósforo	1.19E-06	1.19E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.54E-06	1.54E-06	0.00E+00	0.00E+00
<b>5) Potencial de Aquecimento Global (GWP)</b>								
Total	2.86E+00	1.38E+00	6.38E-01	8.38E-01	3.55E+00	1.79E+00	6.55E-01	1.10E+00
<b>5.1 Recursos</b>	<b>-5.72E-01</b>	<b>-5.72E-01</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>-7.41E-01</b>	<b>-7.41E-01</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>
5.1.1 Recursos Materiais	-5.72E-01	-5.72E-01	0.00E+00	0.00E+00	-7.41E-01	-7.41E-01	0.00E+00	0.00E+00
Recursos Renováveis	-5.72E-01	-5.72E-01	0.00E+00	0.00E+00	-7.41E-01	-7.41E-01	0.00E+00	0.00E+00
<b>5.2 Emissões para o ar</b>	<b>3.43E+00</b>	<b>1.96E+00</b>	<b>6.38E-01</b>	<b>8.38E-01</b>	<b>4.29E+00</b>	<b>2.53E+00</b>	<b>6.55E-01</b>	<b>1.10E+00</b>
5.2.1 Emissões Inorgânicas para o Ar	3.09E+00	1.92E+00	3.30E-01	8.38E-01	3.87E+00	2.48E+00	2.91E-01	1.10E+00

Cenário	(i)				(ii)			
	Total	Matriz energética	Gaseificador	Torrefador	Total	Matriz energética	Gaseificador	Torrefador
Dióxido de carbono	2.50E+00	1.33E+00	3.30E-01	8.38E-01	3.12E+00	1.73E+00	2.91E-01	1.10E+00
Dióxido de carbono (aviação)	3.89E-06	3.89E-06	0.00E+00	0.00E+00	5.04E-06	5.04E-06	0.00E+00	0.00E+00
Dióxido de carbono (biótico)	5.70E-01	5.70E-01	0.00E+00	0.00E+00	7.37E-01	7.37E-01	0.00E+00	0.00E+00
Nitrogênio trifluoreto	4.56E-07	4.56E-07	0.00E+00	0.00E+00	5.90E-07	5.90E-07	0.00E+00	0.00E+00
Óxido nitroso (gás do riso)	1.49E-02	1.49E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.93E-02	1.93E-02	0.00E+00	0.00E+00
Hexafluoreto de enxofre	8.58E-11	8.58E-11	0.00E+00	0.00E+00	1.11E-10	1.11E-10	0.00E+00	0.00E+00
5.2.2 Emissões Orgânicas para o Ar (grupo VOC)	3.47E-01	3.85E-02	3.08E-01	0.00E+00	4.14E-01	4.99E-02	3.64E-01	0.00E+00
Grupo NMVOC para o ar	2.59E-05	2.59E-05	0.00E+00	0.00E+00	3.35E-05	3.35E-05	0.00E+00	0.00E+00
Metano	3.43E-01	3.54E-02	3.08E-01	0.00E+00	4.10E-01	4.59E-02	3.64E-01	0.00E+00
Metano (biótico)	3.08E-03	3.08E-03	0.00E+00	0.00E+00	3.98E-03	3.98E-03	0.00E+00	0.00E+00
<b>6) Potencial de Destruição da Camada De Ozônio (ODP)</b>								
Total	3.81E-12	3.81E-12	0.00E+00	0.00E+00	4.93E-12	4.93E-12	0.00E+00	0.00E+00
<b>6.1 Emissões para o ar</b>	<b>3.81E-12</b>	<b>3.81E-12</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>4.93E-12</b>	<b>4.93E-12</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>
6.1.1 Emissões Orgânicas para o Ar (grupo VOC)	3.81E-12	3.81E-12	0.00E+00	0.00E+00	4.93E-12	4.93E-12	0.00E+00	0.00E+00
Emissões Orgânicas Halogenadas para o Ar	3.81E-12	3.81E-12	0.00E+00	0.00E+00	4.93E-12	4.93E-12	0.00E+00	0.00E+00
Clorometano (clorometilo)	4.17E-15	4.17E-15	0.00E+00	0.00E+00	5.39E-15	5.39E-15	0.00E+00	0.00E+00
R 124	2.78E-17	2.78E-17	0.00E+00	0.00E+00	3.59E-17	3.59E-17	0.00E+00	0.00E+00

<b>Cenário</b>	<b>(i)</b>				<b>(ii)</b>			
<b>Categoria de impacto</b>	<b>Total</b>	<b>Matriz energética</b>	<b>Gaseificador</b>	<b>Torrefador</b>	<b>Total</b>	<b>Matriz energética</b>	<b>Gaseificador</b>	<b>Torrefador</b>
(clorotetrafluoroetano)								
R 141b (dicloro-1-fluoroetano)	3.74E-12	3.74E-12	0.00E+00	0.00E+00	4.84E-12	4.84E-12	0.00E+00	0.00E+00
R 142b (clorodifluoroetano)	6.43E-14	6.43E-14	0.00E+00	0.00E+00	8.33E-14	8.33E-14	0.00E+00	0.00E+00