

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO PARA RESÍDUOS AGROEXTRATIVOS DE PEQUI

RAFAELA NAIR D' ALESSANDRO RODRIGUES BARCELO

MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FACULDADE DE TECNOLOGIA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA FACULDADE DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO PARA RESÍDUOS AGROEXTRATIVOS DE PEQUI

RAFAELA NAIR D' ALESSANDRO RODRIGUES BARCELO

Orientador: PROF. DR. EDGAR AMARAL SILVEIRA, ENM/UNB

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

BRASÍLIA-DF, 12 DE ABRIL DE 2024

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA FACULDADE DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO PARA RESÍDUOS AGROEXTRATIVOS DE PEQUI

RAFAELA NAIR D' ALESSANDRO RODRIGUES BARCELO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

APROVADA POR:

Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira, ENM/UnB (http://lattes.cnpq.br/3018359232062233) Orientador

Prof. Dr. Sandra Maria Luz, ENM/UnB (http://lattes.cnpq.br/8496203489725993) Examinador interno

Prof. Dr. Glauber Cruz, CCEM/UFMA(http://lattes.cnpq.br/5194234696644344) Examinador externo

Prof. Dr. Mario Benjamim Siqueira, ENM/UnB (http://lattes.cnpq.br/3787439720927527) Membro suplente

BRASÍLIA, 12 DE ABRIL DE 2024

FICHA CATALOGRÁFICA

RAFAELA NAIR D' ALESSANDRO RODRIGUES BARCELO

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO PARA RESÍDUOS AGROEXTRATIVOS DE PEQUI 2024, (70) p., 201x297 mm (ENM/FT/UnB, Engenheira Mecânica, Engenharia Mecânica) Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília

Faculdade de Tecnologia - Departamento de Engenharia Mecânica

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

RAFAELA NAIR D' ALESSANDRO RODRIGUES BARCELO (2024) OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO PARA RESÍDUOS AGROEXTRATIVOS DE PEQUI. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, (70) p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: RAFAELA NAIR D' ALESSANDRO RODRIGUES BARCELO. TÍTULO: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO PARA RESÍDUOS AGROEXTRATIVOS DE PEQUI. GRAU: Mestre em Ciências Mecânicas 2024.

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

RAFAELA NAIR D' ALESSANDRO RODRIGUES BARCELO

RAFABARCELO05@GMAIL.COM

Dedico este trabalho a todos aqueles que tornaram sua realização possível, oferecendo contribuições únicas e inestimáveis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, tornando minha jornada acadêmica significativa e enriquecedora.

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus anjos da guarda, por sempre me guiarem com muita luz e sabedoria. Agradeço à minha família pelo apoio incondicional, paciência e encorajamento ao longo dos anos. Vocês foram minha fonte de força e inspiração.

Ao meu orientador Edgar Amaral, expresso minha gratidão pela orientação sábia, paciente e pela dedicação incansável ao longo deste projeto. Agradeço também aos professores e membros do corpo docente que compartilharam conhecimentos valiosos, desafiaram meu pensamento e contribuíram para meu crescimento acadêmico.

À Universidade de Brasília (UnB), Laboratório de Produtos Florestais (LPF), Capes e FAPDF meu sincero agradecimento pelos recursos e oportunidades fornecidos para a realização desta pesquisa.

Aos meus amigos e colegas, agradeço a colaboração, troca de ideias e momentos de descontração que tornaram essa jornada mais leve e prazerosa. Este trabalho é o resultado de um esforço coletivo e expresso minha profunda gratidão a todos que fizeram parte desta jornada.

RESUMO

A biomassa é uma fonte de energia renovável abundante, que traz consigo benefícios ambientais e socioeconômicos sustentáveis. Esta é obtida a partir de materiais biodegradáveis, como resíduos agrícolas, florestais e urbanos. Sua utilização como fonte de energia renovável ajuda a reduzir o acúmulo de resíduos e mitigar os impactos ambientais relacionados ao seu descarte inadequado. O pequi (Caryocar brasiliense Camb.) é uma espécie arbórea pertencente à família Caryocaraceae, nativa do Cerrado brasileiro. Os frutos do pequi são muito utilizados na culinária regional, sendo fonte de nutrientes e sabores característicos. Este trabalho investigou o processo de torrefação para conversão de resíduos de sementes de pequi em energia, sendo a torrefação (ou pirólise leve) um processo de pré-tratamento (200-300 °C) que melhora as propriedades químicas e físicas da biomassa bruta. A presente investigação visa compreender o tratamento de torrefação dos resíduos de pequi com e sem extrativos utilizando uma metodologia de resposta de superfície de face centrada explorando dois cenários. Foram estabelecidos dois cenários distintos para delinear as condições ideais de torrefação: um focado na melhoria da qualidade do produto torrefado sem considerar os prérequisitos do sistema (Cenário 1), e o outro enfatizou a redução do consumo de energia, melhorando as propriedades energéticas do produto torrefado e maximizando o potencial de retenção de CO₂ (Cenário 2). Enquanto isso, a torrefação foi conduzida em um macro-TGA e posteriormente caracterizada (análise imediata, elementar e calorífica). Os resultados revelam a torrefação de PS (sementes de pequi) a 274 °C e 42 min como ótima no cenário 1, resultando em bio carvão (CH1.30O0.33) com rendimento energético de 76,18% e poder calorifico superior de 24,11 MJ kg⁻¹. No cenário 2, PS também é ótimo, resultando em uma condição ideal de operação com 265 °C e um tempo de residência de 31 min, fornecendo bio carvão (CH_{1.39}O_{0.36}) com rendimento energético de 82,11%, um produto torrefado com poder calorifico superior de 23,83 MJ kg⁻¹ e uma retenção de CO_2 de 188,65 kg equivalente, considerando a substituição do óleo diesel. O aumento do poder calorífico superior observado, especialmente no caso de PSWE (sementes de pequi sem extrativos), demonstra o potencial destas matérias-primas como biocombustíveis sólidos, com valorização de até 21% do poder calorifico superior.

Palavras-chave: Extrativos; Semente de Fruta; Biomassa de pequi; metodologia de resposta de superfície de face centrada.

ABSTRACT

Biomass is an abundant renewable energy source, promoting sustainable environmental and socioeconomic benefits. This is obtained from biodegradable materials, such as agricultural, forestry and urban waste. Biomass residues as a renewable energy source helps reduce waste accumulation and mitigate the environmental impacts of improper disposal. The pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) is a tree species belonging to the Caryocaraceae family, native to the Brazilian Cerrado. The fruits of the pequi are widely used in regional cuisine, being a source of nutrients and characteristic flavors. This work investigated the torrefaction process for converting pequi seed waste into energy, with torrefaction (mild pyrolysis) being a pretreatment process (200-300 °C) that improves the chemical and physical properties of raw biomass. The present investigation aims to understand the roasting treatment of pequi waste with and without extractives using a face-centered surface response methodology exploring two scenarios. Two different plans were proposed to outline ideal roasting conditions: one focused on improving the quality of the roasted product without considering system prerequisites (Scenario 1), and the other emphasized reducing energy consumption by improving energetic properties. of the roasted product and maximizing the CO^2 retention potential (Scenario 2). Meanwhile, roasting was conducted in a macro-TGA and subsequently observed (immediate, elemental and calorific analysis). The results reveal PS (pequi seeds) roasting at 274 °C and 42 min as optimal in scenario 1, resulting in biochar (CH_{1.30}O_{0.33}) with an energy yield of 76.18% and a higher calorific value of 24.11 MJ kg⁻¹. In scenario 2, PS is also optimal, resulting in an ideal operating condition with 265 °C and a residence time of 31 min, providing bio coal (CH_{1.39}O_{0.36}) with an energy yield of 82.11%, a product roasted with a higher calorific value of 23.83 MJ kg⁻¹ and a CO₂ retention of 188.65 kg equivalent, considering the replacement of diesel oil. The increase in Higher Heating Value observed, especially in the case of PSWE (pequi seeds without extractives), demonstrates the potential of these feedstocks as solid biofuels, with enhancement up to 21%.

Keywords: Extractives; Fruit Seed; Pequi biomass; face-centered surface response methodology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética do Brasil em 2022. Fonte: EPE16
Figura 2. Fontes de biomassa. Fonte: Ministério de Minas e Energia
Figura 3. Morfologia pequi. Fonte: ALavoura20
Figura 4. Etapas torrefação. Fonte:Low & Yee, 202122
Figura 5. Fluxograma metodologia aplicada23
Figura 6. Diagrama de fluxo de trabalho da presente investigação. Reator de torrefação: A)
Cilindro de Nitrogênio, B) Controle de vazão, C) Macro TGA-2000 e D) Computador para
controle de equipamentos e aquisição de dados26
Figura 7. Correlação de dados previstos e experimentais para os 11 modelos de resposta37
Figura 8. Superfície de resposta de (a) e (b) RS (%), (c) e (d) H/C, (d) e (e) O/C considerando
os parâmetros independentes do modelo: A (temperatura em °C) e B (tempo em min) para PS
e PSWE, respectivamente
Figura 9. Superfície de resposta PS ((a), (c) e (e)) e PSWE ((b), (d) e (f)) para respostas do
modelo MV (%), cinzas (%) e CF (%), considerando os parâmetros independentes do modelo:
A (temperatura em °C) e B (tempo em min)43
Figura 10. $(a - f)$ Superfície de resposta PS e PSWE para respostas do modelo PCS (MJ kg ⁻
¹), RE (%) e EMCI considerando os parâmetros independentes do modelo: A (temperatura em
°C) e <i>B</i> (tempo em min)
Figura 11. (a-b) Superfície de resposta PS e PSWE para respostas do modelo Densidade
aparente (kg m ⁻³) considerando os parâmetros independentes do modelo: A (temperatura em
°C) e <i>B</i> (tempo em min)
Figura 12. (a-b) Superfície de resposta PS e PSWE para respostas do modelo de retenção
potencial de CO ₂ (combustível diesel) considerando os parâmetros independentes do modelo:
<i>A</i> (temperatura em °C) e <i>B</i> (tempo em min)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise de PS e PSWE, incluindo análise imediata (matéria volátil (MV), carbono fixo (CF) e teor de cinzas em %), propriedades lignocelulósicas (extrativos totais, lignina total, celulose e hemiceluloses em %), composição elementar (CHON em %) e poder Tabela 2. Planejamento de experimentos (DOE) de torrefação considerando um planejamento Tabela 3. Desenho experimental descrevendo variáveis independentes e resultados de resposta. Temperatura de torrefação (A, 200-300 °C), tempo de tratamento (B, 20-60 min) e remoção extrativa antes da torrefação (C, onde 0 representa o PS e 1 designa o PSWE)......32 Tabela 5. ANOVA: Modelo cúbico reduzido para R2 = MV, R3 = CF, R4 = cinzas eTabela 7. Equações de predição da resposta dos 11 modelos em termos de fatores codificados Tabela 8. Análise de PS e PSWE, incluindo análise imediata (matéria volátil (MV), carbono fixo (CF) e teor de cinzas em %), propriedades lignocelulósicas (extrativos totais, lignina total, celulose e hemiceluloses em %), composição elementar (CHON em %) e poder calorífico (PCS em MJ.kg-1)......44 Tabela 10. Valores experimentais e previstos de respostas em condições ótimas de torrefação

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- GEEs gases de efeito estufa
- EPE Empresa de Pesquisa Energética
- BEN Balanço Energético Nacional
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- PS sementes de pequi
- PSWE sementes de pequi sem extrativos
- RSM metodologia de superficie de resposta
- CCD planejamento composto central categórico
- MV materiais voláteis
- CF carbono fixo
- RE rendimento energético
- ASH cinzas
- EMCI indice de coeficiente de massa energética
- PCS poder calorífico superior
- PCI poder calorífico inferior
- SCB bioexergia química específica
- RS rendimento sólido
- FE Fator de emissão
- VE volume equivalente
- BD densidade aparente

LISTA DE SÍMBOLOS

- mi massa que é medida constantemente durante o tratamento
- m0 massa do material seco antes da torrefação
- Itorr indice de torrefação
- PCStorrefado poder calorifico superior do material torrefado
- PCS_{in natura} poder calorifico superior do material in natura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivo geral	14
1.1.2	Objetivos Específicos	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Contextualização energética	14
2.2	BIOMASSA	16
2.2.1	Biomassa lignocelulósica	18
2.2.2	Pequi	19
2.3	ROTAS TERMOQUÍMICAS	
2.3.1	Torrefação	20
2.4	MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO	22
2.4.1	Metodologia de superfície de resposta	
3	METODOLOGIA	
3.1	Matéria-prima	24
3.2	Torrefação	25
3.3	Análise Química e Física	
3.4	Potencial retenção de CO ₂	
3.5	Análise estatística	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1	Desempenho de torrefação	
4.1.1	Rendimento do produto torrefado	
4.1.2	Composição elementar	41
4.1.3	Análise imediata do Produto Torrefado	42
4.1.4	Rendimento Energético e Propriedades Correlacionadas	45

4.1.5	Densidade aparente	48
4.1.6	Densidade Bioenergética e Potencial Retenção de CO2	49
4.1.7	Otimização de torrefação	52
4.1.8	Perspectivas das Sementes de Pequi como Biocombustível Sustentável	54
5	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1 INTRODUÇÃO

A biomassa é uma fonte de energia renovável abundante, que traz consigo benefícios ambientais e socioeconômicos sustentáveis. Esta é obtida a partir de materiais biodegradáveis, como resíduos agrícolas, florestais e urbanos. A utilização como fonte de energia renovável ajuda a reduzir o acúmulo de resíduos e mitigar os impactos ambientais relacionados ao descarte inadequado. A biomassa é amplamente reconhecida como uma das alternativas mais promissoras aos combustíveis fósseis, com a vantagem potencial de não contribuir para um aumento nas concentrações atmosféricas de dióxido de carbono (ALVES et al., 2020). Com relação aos resíduos agrícolas, O'Shea N et. al (2012) relataram que uma parcela significativa de aproximadamente 35-60% dos frutos, principalmente sementes, são descartados como subprodutos após o processamento. Sendo assim a produção de energia a partir destes resíduos pode gerar empregos e renda nas comunidades locais, promovendo o desenvolvimento socioeconômico.

O aumento no uso da bioenergia, proveniente da biomassa, desempenha um papel crucial na viabilização da substituição parcial dos combustíveis fósseis no futuro. Nesse sentido, é essencial prospectar fontes de energia renovável com alta capacidade de geração de bioenergia, contribuindo assim para a redução das emissões e promovendo o desenvolvimento sustentável (ALVES et al., 2020).

A valorização deste tipo de fonte de energia envolve a substituição de combustíveis fósseis por fontes de biomassa rentáveis e renováveis, como os resíduos agroindustriais, por exemplo, que são considerados uma matéria-prima promissora para sistemas termoquímicos como pirólise, gaseificação e combustão. A conversão de resíduos em energia requer tecnologias inovadoras de tratamento de resíduos orgânicos, possibilitando a recuperação de energia enquanto contribui para a mitigação de impactos ambientais (LAMAS et al., 2023).

A biomassa é comumente tratada por meio de duas grandes tecnologias de tratamento: termoquímicas e as biológicas. As tecnologias termoquímicas empregam calor e pressão para converter a biomassa em combustível líquido ou gasoso, ao passo que as tecnologias biológicas recorrem a microorganismos para decompor a biomassa e gerar biocombustíveis. Ambas as abordagens apresentam vantagens e limitações e a seleção da técnica apropriada depende do tipo de biomassa, dos objetivos relativos à

produção de energia e das condições específicas do local (Marafon et al., 2021). Dos processos termoquímicos a torrefação (ou pirólise leve) é considerada uma tecnologia promissora para melhorar a eficiência e sustentabilidade na produção de energia, sendo um processo de pré-tratamento que melhora as propriedades químicas e físicas da biomassa bruta. Estudos anteriores têm investigado a influência do processo de torrefação sobre o resíduo de semente de Jatropha desengordurado, com o intuito de otimizar sua utilização na produção de combustível sólido. Essas pesquisas destacaram uma melhoria nas propriedades do produto torrefado, evidenciando seu potencial para aplicações energéticas (Hsu TC et. al 2017; Gan YY et. al 2018; Madanayake BN et. al 2016).

Dyjakon A et al. (2022) conduziram uma avaliação do tratamento de torrefação aplicado a sementes de frutas exóticas, como manga, lichia e abacate, com o intuito de explorar seu potencial como fonte de combustível. Suas descobertas destacaram resultados significativos, demonstrando uma notável melhoria na resistência à absorção de água, um aumento substancial no valor de aquecimento e um incremento marcante no teor de carbono. Essas características conferem às sementes de frutas torradas uma atratividade considerável como alternativa à biomassa de madeira ou ao carvão convencional, apresentando potencial para diversificar as opções de combustíveis renováveis e sustentáveis.

Manatura K et. al (2023) revisaram técnicas numéricas, incluindo aprendizado de máquina e análise estatística, para otimização de torrefação, destacando vários métodos estatísticos, como Taguchi, planejamento fatorial, RSM e ANOVA, para otimização de conversão termoquímica. Dentro do cenário de seleção de tecnologias de tratamento apropriada, a otimização de parâmetros de processos através do emprego de uma ferramenta específica é essencial para reduzir tanto o tempo experimental quanto computacional, promovendo a redução de custos associados. A Metodologia de Superfície de Resposta (RSM, do inglês *Response Surface Methodology*) é uma técnica estatística utilizada para modelar e analisar a relação entre variáveis de entrada e de saída em um processo. Auxiliando na otimização de processos e permitindo que os pesquisadores compreendam e prevejam as interações complexas entre as variáveis de um sistema. Dentro desse contexto de otimização, esta é uma ferramenta que promove a melhoria de processos, ajudando a reduzir custos, economizar tempo e otimizar a eficiência geral dos sistemas (Lamas et al., 2023).

O pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) é uma espécie arbórea pertencente à família Caryocaraceae, nativa do Cerrado brasileiro. Devido à complexidade da estrutura morfológica do fruto do pequi, com muitos espinhos e baixa facilidade de processamento (menor moabilidade), a maior parte de suas sementes acaba sendo descartada como resíduos da agroindústria. Tal fato acarreta problemas ambientais que demandam a busca por alternativas de gestão de resíduos ecologicamente sustentáveis. Portanto, esse resíduo é uma matéria-prima potencial para conversão em energia (GHESTI et al., 2022).

Em relação à biomassa de pequi existem poucos estudos sobre valorização bioenergética de seus resíduos. A literatura sobre sua valorização como biocombustível tem focado predominantemente em suas aplicações como biodiesel (Ghesti GF et. al 2022; Silva TA et. al 2014; Marques Cardoso CM et. al 2019) e biocarvão (Miranda MR da S et. al 2019; Ghesti GF et. al 2022). Observou-se na revisão da literatura que não foram realizados estudos sobre o tratamento de torrefação avaliando o comportamento térmico e a influência da remoção extrativa.

Sendo assim uma das principais motivações para o presente trabalho é a ausência de estudos abrangentes na literatura que englobe a otimização dos parâmetros do processo para realizar a torrefação do pequi. Estudos documentaram procedimentos otimizados para a extração e isolamento de extrativos de biomassa (Azmir J et. al 2013; Gonza A et. al 2012; Lorenzo JM et. al 2020), porém, esses estudos focam predominantemente na valorização independente destes extrativos, dando atenção mínima à biomassa residual ou processos integrados (biorrefinaria) (Smit AT et. al 2022). Como resultado, existe uma lacuna, especificamente na compreensão dos sistemas integrados que envolvem a valorização do pequi. Portanto, este trabalho visa aprofundar a investigação das rotas termoquímicas, introduzindo a rota de torrefação. Os resultados podem contribuir com informações essenciais para o desenvolvimento da economia circular na agricultura familiar e comunidades agroextrativistas, que podem apoiar as pequenas e médias indústrias agroalimentares do Brasil com suas demandas elétricas e térmicas. Além disso, a utilização dos resíduos do pequi como fonte de bioenergia pode elevar o valor econômico desses resíduos agrícolas e diminuir a quantidade total descartada, evitando assim potenciais impactos ambientais adversos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O presente estudo busca avaliar o potencial do pequi como matéria-prima para a produção de bioenergia, com o intuito de promover sua valorização. Tendo como objetivo investigar o processo de torrefação para conversão dos resíduos de pequi com e sem extrativos em energia. Através da metodologia de resposta de superfície de face centrada, analisando dois possíveis cenários para delinear as condições ideais de torrefação.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Experimentos de torrefação de biomassa, para melhorar a qualidade energética do resíduo, realizando interação entre os fatores temperatura e tempo de tratamento, com o desenho de experimento (DOE);
- Caracterização do produto torrefado (bio-carvão);
- Identificar os melhores parâmetros em relação à temperatura de torrefação e tempo de residência para produzir um biocombustível otimizado, a partir da metodologia de superfície de resposta (RSM).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO ENERGÉTICA

A principal composição da matriz energética atual consiste em combustíveis fósseis, tais como carvão, petróleo e gás natural, que além de serem recursos limitados (não renováveis), geram altos níveis de poluição. Os combustíveis fósseis são a principal fonte de emissões de gases de efeito estufa (GEEs) e de compostos sulfurados, agentes responsáveis para a formação de chuva ácida. A agenda ambiental global tem-se centrado na redução de resíduos, no desenvolvimento de cidades sustentáveis e na promoção da reciclagem. Impulsionada principalmente por regulamentações rigorosas de disposição de resíduos, escassez de recursos, impacto negativo das mudanças climáticas e um aumento substancial na produção de resíduos. (MARAFON et al., 2021).

Assim, é fundamental buscar fontes de energia renovável com uma significativa capacidade de geração de bioenergia, pois isso desempenha um papel crucial na redução das emissões e é essencial para promover o desenvolvimento sustentável (ALVES et al., 2020). A promoção da bioenergia implica na substituição de combustíveis fósseis por fontes de biomassa acessíveis e renováveis, como os resíduos agroindustriais, que são considerados matérias-primas promissoras em sistemas termoquímicos, como pirólise, gaseificação, combustão e liquefação hidrotérmica.

Diversos países, incluindo o Brasil, têm se comprometido com acordos ambientais direcionados à adoção de fontes de energia alternativas e à maximização de sua utilização. A valorização da biomassa como recurso energético representa uma alternativa para impulsionar as economias agrícolas e rurais, contribuindo para o desenvolvimento regional. Além de reduzir as emissões de gases de efeito estufa, a diversificação da matriz energética, através do uso eficiente das fontes disponíveis e da produção de matérias-primas dedicadas (Marafon et al., 2021).

A matriz energética no século 20 foi dominada por combustíveis fósseis, que representavam ainda no início do século 21, cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo, com percentuais de 24,59% para o carvão mineral, 35,03% para o petróleo e 20,44% para o gás natural. Além dos combustíveis fósseis, as fontes de energia hidroelétrica, nuclear, solar, eólica, geotérmica e de pequenas centrais hidroelétricas, juntas representavam 10% da produção de energia. Os outros 10% se originaram da biomassa: 8,40% sob a forma de biomassa tradicional usada de forma primitiva, não sustentável, pelas populações carentes da África, Ásia e parte da América Latina, que derrubam as árvores para aquecer ambientes e cozinhar e os 1,91% restantes eram usados como formas modernas de energia, como o carvão vegetal e o etanol combustível. O aumento da participação da biomassa na geração de energia no Brasil demanda estudos de seu potencial e disponibilidade, especialmente considerando que o emprego de resíduos como fonte de combustível em certos setores não é uma prática tradicional. Nesse sentido, a coleta e organização de informações sobre a disponibilidade desses recursos energéticos são essenciais para o desenvolvimento e implementação de políticas pertinentes ao setor. (Marafon et al., 2021).

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE) elabora e publica anualmente o Balanço Energético Nacional (BEN), este tem a finalidade de apresentar a contabilização relativa à oferta e ao consumo de energia no Brasil, considerando as atividades de extração de recursos energéticos primário, sua conversão em formas secundárias, importação e exportação, distribuição e o uso final da energia. (BEN -RELATORIO SINTESE 2023, n.d.)

No relatório de síntese de 2023, baseado no ano de referência de 2022, constatou-se que 52,6% da matriz energética tem origem em fontes não renováveis, incluindo petróleo e seus derivados, gás natural, carvão mineral, urânio, e outras fontes não renováveis. Por outro lado, 47,4% da matriz energética é proveniente de fontes renováveis, tais como biomassa da cana, energia hidrelétrica, energia eólica, combustíveis de biomassa sólida, energia solar, biogás e outras fontes renováveis (BEN - RELATORIO SINTESE 2023, [s.d.])

RENOVÁVEIS 47,4%

Hidráulica Eólica Petróleo e Gás natural Carvão mineral Biomassa de cana 15,4% 12,5% 2,3% derivados 35,7% 10,5% 4,6% Outras não Lenha e carvão Lixivia e outras Solar Urânio vegetal 9.0% renováveis 7.0% 1.2% 1.3% renováveis 0.6%

Figura 1. Matriz energética do Brasil em 2022. Fonte: EPE.

2.2 BIOMASSA

A biomassa é uma fonte de energia renovável abundante, esta traz benefícios ambientais e socioeconômicos significativos por meio da utilização de resíduos e mitigação dos impactos ambientais relacionados ao descarte dos mesmos. A utilização da biomassa como fonte de energia contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa e, portanto, ajuda a combater as mudanças climáticas. Esta é uma fonte de energia renovável importante que oferece uma série de benefícios ambientais e socioeconômicos. As tecnologias de processamento de biomassa podem ajudar a

NÃO RENOVÁVEIS 52,6%

transformar resíduos em energia limpa e renovável, contribuindo para um futuro mais sustentável (Cortez et al., 2008).

Reconhecida como uma das fontes renováveis mais viáveis alternativas aos combustíveis fósseis, tem a vantagem potencial de não contribuir para um aumento líquido nas concentrações atmosféricas de dióxido de carbono. O uso da energia proveniente da biomassa, conhecida como bioenergia, contribui para permitir a substituição parcial da utilização de combustíveis fósseis no futuro (ALVES et al., 2020). Esta geralmente é tratada utilizando duas grandes tecnologias de processamento, termoquímicas e biológicas. As tecnologias termoquímicas utilizam do calor e pressão para converter a biomassa em combustível líquido ou gasoso, enquanto as tecnologias biológicas usam microorganismos para quebrar a biomassa e produzir biocombustíveis. Ambas as tecnologias possuem vantagens e desvantagens e a escolha dependerá do tipo de biomassa, do objetivo de produção de energia e das condições locais (Marafon et al., 2021).

A biomassa pode ser obtida a partir de fontes não lenhosas, de fontes lenhosas, como o caso da madeira e seus subprodutos, e de resíduos orgânicos que abrangem materiais agrícolas, urbanos e industriais. Além disso, a biomassa pode ser obtida de biofluidos, como óleos vegetais (por exemplo, mamona e soja).(CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008)



Figura 2. Fontes de biomassa. Fonte: Ministério de Minas e Energia.

2.2.1 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima renovável e promissora para a produção de produtos químicos e combustíveis, utilizando tecnologias de conversão bioquímica e termoquímica (SILVEIRA et al., 2021).

A biomassa lignocelulósica é composta por materiais de origem vegetal, tais como talos, caules, folhas e cascas de plantas, estas possuem uma combinação de celulose, hemicelulose, lignina e podem apresentar outros componentes químicos, como: amidos, proteínas, ácidos, sais minerais entre outros, em suas estruturas. A celulose e a hemicelulose são polissacarídeos, enquanto a lignina é um polímero complexo que proporciona rigidez e resistência às paredes celulares das plantas. A biomassa lignocelulósica é frequentemente considerada uma fonte potencialmente valiosa de matéria-prima para a produção de biocombustíveis e outros produtos químicos renováveis. Do ponto de vista energético, refere-se a todas as formas de energia associadas a processos fotossintéticos que acumulam energia química. Sua abundância e renovabilidade a tornam uma área de interesse significativo na pesquisa e desenvolvimento de fontes de energia e produtos sustentáveis (Zoghlami & Paës, 2019).

Os resíduos lignocelulósicos podem ser alimentados diretamente em caldeiras de biomassa, onde são queimadas para produzir vapor, o qual gira uma turbina que aciona um gerador, resultando na produção de eletricidade. A maior parcela de bioenergia derivada da biomassa é obtida por meio de sua conversão utilizando sistemas de combustão. No brasil, por exemplo, a indústria de processamento de cana-de-açúcar produz etanol e açúcar em instalações integradas de cogeração elétrica, que utiliza a combustão do bagaço da cana-de-açúcar (um subproduto abundante da extração do caldo da cana-de-açúcar) para produzir energia térmica (Alves et al., 2020).

2.2.2Pequi

O pequizeiro (*Caryocar brasiliense Camb.*) é uma espécie arbórea e pertence à família Caryocaraceae, a frutificação ocorre entre os meses de outubro a março e sua colheita é feita quando os frutos maduros caem no chão (VERA et al., [s.d.])

Em 2020, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) reportou uma produção total de pequi de 63.520 toneladas, com foco significativo na região Norte, contribuindo com 25.232 toneladas e na região Sudeste, contribuindo com 32.928 toneladas, indicando assim um sólido potencial de valorização de suas sementes descartadas. Em 2021 a extração de pequi no Brasil foi de mais de 74 mil toneladas, sendo o estado de Minas Gerais o estado responsável por mais da metade da produção nacional. No entanto, esses números podem ser ainda maiores, visto que a maior parte da comercialização do fruto ocorre no mercado informal, onde muitas famílias, especialmente de pequenos agricultores, geram renda a partir da comercialização dos frutos que são coletados no campo (IBGE, 2022).



Figura 3. Morfologia pequi. Fonte: ALavoura.

Aproveita-se quase todo o pequi: o caroço (com polpa) é utilizado no preparo de pratos típicos, doces, licores e sorvetes; a polpa é extraída para a fabricação de óleos comestíveis, geleias, doces, licores e ração animal; e a semente é utilizada para consumo *in natura*, extração de óleo e produção de sabão, bem como na indústria cosmética, para fabricação de cremes e sabonetes. O fruto é composto principalmente por caroço (13% do peso do fruto), polpa (9%), sementes (2%) e casca (76%) (Gonçalves Martins et al., 2021).

A complexa estrutura morfológica do fruto do pequi, com seus numerosos espinhos e difícil moagem, apresenta desafios em seu processamento. Como resultado, a maioria das sementes de pequi se tornam resíduo agroindustrial, gerando preocupações ambientais que requerem a busca por alternativas sustentáveis na gestão de resíduos.

2.3 ROTAS TERMOQUÍMICAS

2.3.1 Torrefação

Os processos termoquímicos estão sendo cada vez mais explorados como tecnologias de transformação de resíduos orgânicos em energia, com o objetivo de converter resíduos sólidos orgânicos em biocombustíveis de alto valor. Dentre esses processos, a torrefação emerge como uma tecnologia promissora capaz de superar os desafios intrínsecos relacionados à utilização de biomassa (SILVEIRA et al., 2021).

A torrefação é um tratamento de pirólise suave conduzido em temperaturas que variam de 200 a 300 °C sob uma atmosfera inerte ou pobre em oxigênio, produzindo biomassa com propriedades aprimoradas, incluindo maior densidade de energia. Estas

características desejáveis da biomassa torrada podem melhorar significativamente a eficiência dos sistemas energéticos, reduzir o custo de transporte e otimizar a gestão da valorização de resíduos (KWOCZYNSKI; ČMELÍK, 2021)

A biomassa lignocelulósica geralmente contém aproximadamente 80% de matéria volátil e 20% de carbono fixo em base de massa seca. No processo de torrefação, a biomassa sólida é aquecida na ausência de oxigênio a uma temperatura que varia entre 200 a 300 °C, o que provoca uma perda de umidade e perda parcial da matéria volátil na biomassa. Com a remoção parcial da matéria volátil (cerca de 20%), as características da biomassa original são alteradas. O grau de torrefação é determinado pelo tempo que a biomassa permanece no reator de torrefação e pela temperatura mantida dentro do reator. Quanto maior a temperatura ou maior o tempo de residência, maior o grau de torrefação (Sokhansanj et al., 2015).

Geralmente, o processo de torrefação pode ser categorizado em cinco etapas, conforme mostrado na Figura 4. Durante o aquecimento inicial, a biomassa é levada a temperatura de aquecimento desejada; ao mesmo tempo, o teor de umidade da biomassa começa a evaporar. A seguir vem a pré-secagem, que ocorre a temperatura de 100 °C; nesse estágio a água livre na biomassa evapora. Logo a temperatura de aquecimento é aumentada para 200 °C para evaporar completamente a água presente na biomassa. Nesta fase, a perda de massa ocorre à medida que alguns componentes da biomassa são evaporados. A etapa de torrefação, inicia-se a 200 °C, onde ocorre a principal perda de massa. Por último, os produtos são resfriados abaixo de 200 °C até a temperatura ambiente ou temperatura desejada (Low & Yee, 2021).



Figura 4. Etapas torrefação. Fonte:Low & Yee, 2021.

2.4 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

2.4.1 Metodologia de superfície de resposta

A Metodologia de Superfície de Resposta (RSM, do inglês *Response Surface Methodology*) é uma técnica estatística utilizada para modelar e analisar a relação entre as variáveis de entrada e de saída em um processo. Esta é amplamente aplicada em diversas áreas, como engenharia, ciências físicas e biologia. A RSM auxilia na otimização de processos, permitindo que os pesquisadores compreendam e prevejam as interações complexas entre as diversas variáveis de um sistema. Através da criação de um modelo matemático que descreve a relação entre as variáveis de entrada e as respostas do sistema, permitindo a identificação de condições ideais para alcançar a resposta desejada. Esta é uma ferramenta valiosa para o projeto e a melhoria de processos, ajudando a reduzir custos, economizar tempo e otimizar a eficiência geral dos sistemas. A otimização dos parâmetros do processo através do emprego de uma

ferramenta específica é essencial para reduzir tanto o tempo experimental quanto computacional, resultando na minimização dos custos associados (Lamas et al., 2023).

Uma das técnicas mais comuns dentro da RSM é o planejamento composto central (CCD), este tem sido empregado para determinar as condições ótimas, efeitos quadráticos, efeitos principais e efeitos de interação dos parâmetros operacionais da torrefação no rendimento sólido, poder calorifico e rendimento energético (Singh S. et.al, 2020)

O RSM mostrou potencial na otimização da torrefação e foi explorado em pesquisas com eucalipto (Singh RK et al. 2020), microalgas *Chlorella sorokiniana* (Felix CB et al. 2023), poda de árvores (Silveira EA et al. 2023), Acacia nilotica (Singh S. et al. 2019), palha de arroz e talo de algodão (Nam H et al. 2015) e madeira macia mista (Lee JW et al. 2012). Em relação ao RSM, apenas uma literatura limitada o empregou para otimizar a torrefação de PS e PSWE.

3 METODOLOGIA

A metodologia aplicada no presente trabalho foi sintetizada no fluxograma apresentado na figura abaixo. Onde o pequi proveniente da zona agroindustrial (Empório do Cerrado) em Goiás foi coletado após a extração adequada da polpa e feita a extração em sistema Soxhlet para obtenção do PSWE. Os extrativos foram calculados subtraindo o peso do PSWE do PS, logo após foram submetidos a secagem em estufa, para posterior moagem e caracterização (análise imediata, elementar e calorífica).



Figura 5. Fluxograma metodologia aplicada.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima aplicada neste estudo foram os resíduos de PS e PSWE. O fruto do pequi foi proveniente da zona agroindustrial, composta por agricultores familiares do bioma cerrado (Empório do Cerrado) em Goiás. O processamento do pequi envolve a retirada da polpa, semente e do exocarpo fibroso. O endocarpo resultante, PS, pode ser separado após o consumo da polpa comestível amarela. Neste estudo, o PS foi coletado após extração adequada da polpa e submetido à extração com solvente usando etanol em sistema Soxhlet para obter PSWE seguindo os Padrões e Métodos TAPPI (T 204 om-88) com algumas modificações.

Amostras de 10g de PS foram submetidas à extração com solvente por 24 horas, sendo o solvente substituído a cada 6 horas (GHESTI et al., 2022). Os extrativos foram calculados subtraindo o peso do PSWE do PS. Posteriormente, as amostras de PS e PSWE foram submetidos a um processo de secagem em estufa a 105 °C por 24 horas e processados por moagem em um moinho com malha de 80-100 para posterior caracterização.

Os dados de caracterização da matéria-prima *in natura* são fornecidos na Tabela 1.

Tabela 1. Análise de PS e PSWE, incluindo análise imediata (matéria volátil (MV),
carbono fixo (CF) e teor de cinzas em %), propriedades lignocelulósicas (extrativos
totais, lignina total, celulose e hemiceluloses em %), composição elementar (CHON em
%) e poder calorífico (PCS em $MJ.kg^{-1}$).

Matéria-	ÞS	PSWE		
prima	15	ISWE		
Análise imediata (wt.%	6)			
Cinzas	$2,22\pm0,06$	2,84 ±0,13		
Carbono fixo	15,94±0,2	23,65±0,2		
Voláteis	81,84±0,1	73,52±0,03		
Umidade	25,32±0,2	$0,00\pm 0,0$		
Análise elementar (wt	.%)			
С	$54,17 \pm 0,2$	43,51±0,06		
Н	8,32±0,07	6,36±0,02		
Ν	$2,24\pm0,25$	4,21±0,30		
O^a	35,28±0,01	45,93±0,34		
Análise lignocelulósica	a (wt.%)			
Holocelulose	60,65	68,18		
Lignina	36,99	31,60		

Extrativos	40,73	0,00
Análise calorífica		
PCS ^b	22,57±0,14	18,19±0,14
PCI ^b	22,08±0,22	17,28±0,14
Densidade	262.05	252 47
aparente ^c	505,25	255,47

^apor diferença O = 100 - (C + H + N + cinzas), ^b calculado em MJ kg⁻¹; ^c Densidade aparente em kg m⁻³

3.2 TORREFAÇÃO

O tratamento de torrefação foi realizado em triplicata utilizando amostras de 1g contidas em cadinhos de alumina. Um analisador macro-TG (Navas Instruments, TGA-2000A), detalhado em publicações anteriores, por Santanna MS et.al e ilustrado na Figura 5. Um fluxo contínuo de N₂ (99,999%, White Martins a uma taxa de 3,5 L min⁻¹) manteve a atmosfera do reator inerte. Os experimentos foram realizados sob condições específicas de operação estabelecidas através do desenho do experimento, determinado para a otimização do processo de torrefação. O rendimento de sólidos ao longo do tempo foi determinado fornecendo a variação instantânea de massa (TGA), este foi definido pela Eq. (1)

$$RS = \frac{m_i}{m_0} \times 100 \tag{1}$$

Aqui, m_i representa a massa que é medida constantemente durante o tratamento, m_0 denota a massa do material seco antes da torrefação.

A torrefação foi realizada em triplicata para temperaturas de 200, 250 e 300 °C, com tempo de residência de 20, 40 e 60min e taxa de aquecimento de 7 °C min⁻¹.



Figura 6. Diagrama de fluxo de trabalho da presente investigação. Reator de torrefação:
A) Cilindro de Nitrogênio, B) Controle de vazão, C) Macro TGA-2000 e D)
Computador para controle de equipamentos e aquisição de dados.

3.3 ANÁLISE QUÍMICA E FÍSICA

A determinação do teor de matéria volátil e cinzas seguiu as normas ISO (18123-2015 e 18122-2015, respectivamente) e o teor de carbono fixo foi determinado por diferença (CF = 100 – material volátil – cinzas). A relação combustível foi calculada pela razão entre matéria volátil e carbono fixo.

A análise elementar, abrangendo o teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) (CHN), foi conduzida usando um analisador Perkin Elmer seguindo os padrões E777/2008 e E778/2008. O conteúdo de oxigênio (O) foi calculado por diferença (O = 100 - C - H - N - cinzas).

A fim de determinar o poder calorifico superior (PCS), poder calorifico inferior (PCI) e bioexergia química específica (SCB) para sementes não processadas e torradas, as equações (2–4) foram empregadas (Silveira et al., 2021; Song G, et al., 2011). Esta equação leva em consideração as porcentagens em massa de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) em uma base livre de cinzas secas (Silveira et al. 2019).

$$PCS = -1.3675 + 0.3137 \times C + 0.7009 \times H + 0.0318 \times O$$
⁽²⁾

$$PCI_{bio} = PCS - 0.2183 \times H$$

$$SCB = 1.047 \times PCS$$
(3)

...

O índice de torrefação (Itorr), o rendimento energético e o índice de coeficiente de massa energética foram definidos pelas equações. (5–7), respectivamente.

$$I_{torr} = \frac{PCS_{torrado}}{PCS_{in\,natura}} \tag{5}$$

$$RE = RS \times Itorr \tag{6}$$

$$EMCI = RE - RS \tag{7}$$

Onde PCS_{torrefado} é o poder calorifico superior do material torrefado, PCS_{in natura} é o poder calorifico do material in natura, RS é o rendimento sólido e o RE é o rendimento energético.

A medição da densidade aparente em base seca foi realizada seguindo as diretrizes descritas na ISO 17828:2015, com ajustes feitos para acomodar um recipiente com volume de 16,31 mL. Para amostras com tamanho de partícula correspondente a 60 mesh (0,25 mm), a densidade aparente foi determinada dividindo a massa da amostra em gramas pelo volume do recipiente em centímetros cúbicos.

A densidade de bioenergia (MJ m⁻³), também conhecida como densidade de energia, quantifica a bioenergia potencial extraível de um determinado volume de biomassa (Alves JLF et al. 2020). Existe uma ligação direta entre a densidade aparente e o índice de bioenergia, levando à capacidade de armazenar mais energia em um espaço de armazenamento idêntico em caminhões ou navios de carga. Isto não só reduz os custos de transporte, mas também aumenta a competitividade deste biocombustível. A densidade de bioenergia (MJ m⁻³) foi calculada por meio da equação 8 a partir da densidade aparente e PCI (MJ kg⁻¹).

$$Densidade \ de \ bioenergia \ _{biomassa} = densidade \ aparente \times PCI \tag{8}$$

3.4 POTENCIAL RETENÇÃO DE CO₂

Foi realizada uma avaliação para estimar a retenção potencial de dióxido de carbono (CO₂) alcançada pela substituição de combustíveis fósseis padrão para avaliar os benefícios ambientais da utilização de PS e PSWE como combustíveis sólidos renováveis.

O cálculo da retenção potencial de CO_2 (Eq. (9)) em quilogramas foi baseado no fator de emissão (FE) medido em quilogramas de CO_2 por litro (L) e no volume equivalente (VE) de combustível fóssil em litros por metro cúbico de biomassa.

$$Potencial \ retenção \ CO_2 \ = \ FE \ \times VE \tag{9}$$

O fator de emissão está associado aos combustíveis fósseis líquidos convencionais, especificamente petróleo (com fator de emissão de 3,43 kgCO₂ por litro), óleo diesel (com fator de emissão de 3,53 kg CO₂ por litro), óleo combustível (com fator de emissão de 2,94 kg CO₂ por litro) e gasolina (com fator de emissão de 3,94 kg CO₂ por litro) (Arteaga Pérez LE et al. 2015). Por outro lado, o volume equivalente de combustível fóssil em litros por metro cúbico de biomassa (conforme expresso na Eq. (10)) é a quantidade de combustível fóssil necessária para gerar a mesma quantidade de energia produzida pela biomassa (Alves JLF et al.2020; Protásio T et al. 2013).

$$VE = \frac{Densidade \ de \ bioenergia \ _{biomassa}}{Densidade \ de \ energia \ _{combustiveis \ fosséis}} \times 1000 \tag{10}$$

Onde, Densidade de bioenergia_{biomassa} é determinada pela Eq. (8), e a densidade energética dos combustíveis fósseis líquidos, como petróleo, óleo diesel, óleo combustível e gasolina, foi de 37.03, 36.27, 39.93, e 32.62 GJ por metro cúbico, respectivamente (Alves JLF et al.2020; Protásio T et al. 2013).

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Variações na temperatura de torrefação e no tempo de permanência do tratamento são fatores influentes que introduzem variabilidade nas características dos produtos torrefados. Esta variabilidade está intrinsecamente associada à natureza diversa da matéria-prima de biomassa. Portanto, é necessário um exame minucioso.

Esta pesquisa emprega a Metodologia de Superfície de Resposta para avaliar e melhorar de forma abrangente as condições de torrefação, focando especificamente em uma matéria-prima inexplorada derivada de sementes de pequi. Os parâmetros experimentais foram estabelecidos usando um planejamento de experimentos, especificamente um planejamento composto central categórico (CCD) com valor alfa de 1. No total, 26 experimentos foram realizados para investigar os efeitos de três fatores-chave: temperatura de torrefação (A, variando de 200 a 300 °C), duração do tratamento (B, abrangendo 20 a 60 minutos) e remoção extrativa antes do tratamento (C, onde 0 representa PS e 1 representa PSWE). Notavelmente, a avaliação do processo de torrefação não levou em conta a taxa de aquecimento, pois pesquisas anteriores indicaram que sua influência é insignificante (Singh S et al. 2019).

O produto torrefado foi avaliado considerando rendimento sólido, análise imediata (voláteis, carbono fixo e cinzas), análise elementar (razões atômicas H/C e O/C), parâmetros energéticos (rendimento energético, poder calorifico superior e índice de coeficiente de massa de energia), densidade aparente e potencial de retenção de CO₂ para óleo diesel (já que é o combustível fóssil comumente aplicado na pequena agroindústria no Brasil). A Tabela 2 apresenta um resumo das variáveis experimentais (A, B e C), dos níveis atribuídos a essas variáveis (-1, 0 e +1) e das respostas do modelo ($R_1 - R_{11}$).

Variável				Unid	ade	Nível (fator codificado)						
							-1	0	+1			
Temperatura (<i>A</i>) ^a				°C		200	250	300				
Tempo $(B)^{a}$				min		20	40	60				
Remo	ção ext	trativa	ц (С) ^а		Categ	gorica	l (0–1)					
Respostas do modelo ^b												
R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8		R ₉	R_{10}	R ₁₁	
RS	MV	CF	ASH	H/C	O/C	PCS	RE		EMCI	BD	CO ₂ ret.	

Tabela 2. Planejamento de experimentos (DOE) de torrefação considerando um planejamento composto central categórico com $\alpha = 1$.

^a Variáveis de entrada; ^b Variáveis de saída.

Uma etapa necessária em diversas variedades de matéria-prima e essencial para atingir uma condição ideal para um produto torrefado, submetendo a matéria-prima a um processo de torrefação em condições severas (normalmente 275–300 °C a 60min). Do ponto de vista industrial, a otimização dos parâmetros de temperatura e duração é fundamental para diminuir os gastos de energia no aparelho de torrefação. Esta otimização mostra-se especialmente benéfica devido ao uso predominante de aquecimento elétrico em reatores de torrefação. A importância de tal otimização cresce em conjunto com a escala das operações industriais à medida que as implicações econômicas e ecológicas se tornam pronunciadas. Além disso, ao considerar a combustão de produtos torrefados para produção de calor, é necessário realizar uma avaliação das emissões para mitigar as consequências ambientais adversas.

A convergência dessas características de resposta apresenta uma tarefa complexa na otimização. Assim, uma otimização estatística baseada na desejabilidade foi realizada para avaliar as interações e alcançar um resultado ideal ao considerar múltiplos critérios simultaneamente. Assim, foram estabelecidos dois cenários distintos para delinear as condições ideais de torrefação: um focado na melhoria da qualidade do produto torrefado sem considerar os pré-requisitos do sistema (Cenário 1), e o outro enfatizou a redução do consumo de energia, melhorando as propriedades energéticas do produto torrefado e maximizando o potencial de retenção de CO_2 (Cenário 2).

Os valores obtidos através da experimentação $(R_1 - R_{11})$ foram integrados ao *software Stat-Ease Design-Expert*, especificamente versão 13, para realizar uma análise utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta - Projeto Composto Central (RSM-CCD). Os dados coletados nesses experimentos foram empregados na construção de modelos matemáticos, a saber, Eq. (11) para o modelo 2FI reduzido, Eq. (12) para

modelos quadráticos reduzidos e Eq. (13) para modelos cúbicos reduzidos, com maior grau polinomial. Esses modelos foram utilizados para prever e otimizar os parâmetros selecionados.

$$R = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} A B + \beta_{13} A C + \beta_{23} B C + \varepsilon$$
(11)

$$R = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} A B + \beta_{13} A C + \beta_{23} B C + \beta_{11} A^2 + \beta_{22} B^2$$
(12)
+ $\beta_{123} A B C + \beta_{122} A B^2 + \varepsilon$

$$R = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_{12} A B + \beta_{13} A C + \beta_{23} B C + \beta_{11} A^2 + \beta_{22} B^2$$
(13)
+ $\beta_{122} A B^2 + \varepsilon$

Aqui, β_i são atribuídos aos coeficientes de regressão constantes, enquanto A, B e C denotam os parâmetros de entrada (Tabela 2) e ε denota o erro estocástico. Uma análise de variância (ANOVA) foi executada para avaliar a precisão dos modelos de regressão com nível de confiança de 95%. Além disso, as superfícies 3D de cada modelo de resposta foram examinadas para obter informações sobre o impacto das variáveis independentes e suas interações nos resultados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DESEMPENHO DE TORREFAÇÃO

Os dados sobre as variáveis estudadas, nomeadamente a temperatura de torrefação (A) em graus Celsius, o tempo (B) e o fator categórico para extração lipídica (C), juntamente com as respostas experimentais dos ensaios de Design Composto Central (CCD), foram compilados e apresentados na Tabela 3. É importante notar que os valores da Tabela 3 são calculados com base nas médias obtidas em execuções em triplicata, com rigoroso controle de erros para manter os desvios abaixo de 3%.

Run	Α	B	С	RS	PCS	RE	EMCI	Cinzas	MV	CF	H/C	0/C	BD	CO2 ret.
12	200	20	0	95,54	22,05	93,31	-2,23	2,32	80,10	17,58	1,75	0,48	373,50	207,90
10	200	40	0	94,69	22,54	94,55	-0,14	2,34	79,98	17,68	1,71	0,44	369,29	210,24
21	200	60	0	93,74	23,07	95,78	2,04	2,42	78,91	18,67	1,71	0,41	365,55	212,73
25	250	20	0	84,54	23,31	87,29	2,76	2,56	75,72	21,71	1,53	0,36	313,67	215,49
2	250	40	0	82,72	23,64	86,63	3,91	2,76	72,62	24,63	1,45	0,33	306,29	188,09
15	250	40	0	82,42	23,64	86,32	3,90	2,76	72,62	24,63	1,45	0,33	306,29	186,90
17	250	40	0	82,86	23,64	86,78	3,92	2,76	72,62	24,63	1,45	0,33	306,29	186,90
18	250	40	0	82,74	23,64	86,65	3,91	2,76	72,62	24,63	1,45	0,33	306,29	186,90
24	250	40	0	82,69	23,64	86,60	3,91	2,76	72,62	24,63	1,45	0,33	306,29	186,90
7	250	60	0	77,37	23,04	78,98	1,61	2,86	71,55	25,59	1,43	0,37	298,31	177,62
8	300	20	0	61,59	24,31	66,32	4,74	3,65	63,11	33,25	1,27	0,27	273,32	172,86
5	300	40	0	56,20	24,58	61,21	5,01	3,85	58,25	37,90	1,14	0,24	255,31	164,23
4	300	60	0	59,41	24,53	64,57	5,15	4,03	54,98	40,98	1,11	0,23	246,84	158,65
19	200	20	1	95,05	19,16	100,07	5,02	3,04	72,00	24,96	1,61	0,66	249,83	123,10
9	200	40	1	93,87	19,05	98,29	4,43	2,93	71,06	26,01	1,52	0,67	244,94	120,44
11	200	60	1	92,91	18,90	96,49	3,58	3,08	70,85	26,07	1,45	0,66	252,29	123,41
16	250	20	1	81,24	20,11	89,81	8,57	3,66	64,11	32,23	1,29	0,52	212,75	111,48
1	250	40	1	79,22	20,12	87,58	8,36	3,94	60,27	35,79	1,18	0,49	219,32	115,46
6	250	40	1	78,75	20,12	87,06	8,31	3,94	60,27	35,79	1,18	0,49	219,32	115,46
13	250	40	1	79,73	20,12	88,15	8,41	3,94	60,27	35,79	1,18	0,49	219,32	115,46
23	250	40	1	79,04	20,12	87,38	8,34	3,94	60,27	35,79	1,18	0,49	219,32	115,46
26	250	40	1	79,81	20,12	88,23	8,42	3,94	60,27	35,79	1,18	0,49	219,32	115,46
20	250	60	1	73,70	20,06	81,27	7,57	3,94	58,24	37,82	1,10	0,47	219,51	115,66
14	300	20	1	58,43	21,61	69,39	10,97	4,88	45,55	49,57	0,91	0,34	191,69	109,75
3	300	40	1	54,51	22,01	65,93	11,42	4,98	40,82	54,20	0,89	0,31	175,73	102,53

Tabela 3. Desenho experimental descrevendo variáveis independentes e resultados de resposta. Temperatura de torrefação (A, 200–300 °C), tempo de tratamento (B, 20–60 min) e remoção extrativa antes da torrefação (C, onde 0 representa o PS e 1 designa o PSWE).

Rendimento de sólidos (RS), poder calorífico superior (PCS), rendimento energético (RE), índice de coeficiente de massa energética (EMCI), cinzas, matéria volátil (MV), carbono fixo (CF), densidade aparente (BD), retenção potencial de CO₂ (CO₂ ret)

O resumo das equações para previsão das respectivas variáveis de resposta envolvendo os coeficientes dos fatores de entrada estatisticamente significativos da Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 pode ser encontrado na Tabela 7. Essas equações são apresentadas em termos de fatores codificados (-1, 0 e +1, ver Tabela 2) para temperatura (A), tempo (B) e remoção extrativa (C).

Source	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Media do quadrado	valor-F	valor- p	
<i>R</i> ₁ - RS						
Modelo	4364,56	4	1091,14	460,04	< 0,0001	*
A. Temp. torrefação	4114,09	1	4114,09	1734,55	< 0,0001	*
B. Tempo	55,4	1	55,4	23,36	< 0,0001	*
C. Remoção extrativa	52,07	1	52,07	21,95	0,0001	*
A^2	143	1	143	60,29	< 0,0001	*
Residual	49,81	21	2,37			
Falta de ajuste	48,88	13	3,76	32,47	< 0,0001	*
Erro Puro	0,9265	8	0,1158			
Cor Total	4414,37	25				
R ²	0,9887	Ajustado F	R ²	0,9866	Previsto R ²	0,9809
R_7 - PCS						
Modelo	86	6	14,33	299,3	< 0,0001	*
A. Temp. torrefação	16,92	1	16,92	353,34	< 0,0001	*
B. Tempo	0,0449	1	0,0449	0,9373	0,3451	
C. Remoção extrativa	68,18	1	68,18	1423,83	< 0,0001	*
AC	0,4882	1	0,4882	10,19	0,0048	
A^2	0,2836	1	0,2836	5,92	0,025	*
B^2	0,2104	1	0,2104	4,39	0,0497	*
Residual	58,46	20	2,92			
Falta de ajuste	41,3	12	3,44	1,6	0,2558	
Erro Puro	17,16	8	2,15			
Cor Total	542,26	25				
R ²	0,9895	Ajustado F	R ²	0,9862	Previsto R ²	0,9755

Tabela 4. ANOVA: Modelo quadrático reduzido para $R_1 = RS e R7 = PCS$.

Source	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Media do quadrado	valor – F	valor- p	
R ₂ - Matéria volátil			-			
Modelo	3121,16	8	390,15	1952,07	< 0,0001	*
A. Temp. torrefação	675,36	1	675,36	3379,14	< 0,0001	*
B. Tempo	57,88	1	57,88	289,58	< 0,0001	*
C. Remoção extrativa	1009,33	1	1009,33	5050,15	< 0,0001	*
AB	16,9	1	16,9	84,54	< 0,0001	*
AC	52,85	1	52,85	264,42	< 0,0001	*
A^2	91,91	1	91,91	459,88	< 0,0001	*
B^2	3,52	1	3,52	17,6	0,0006	*
AB^2	1.23	1	1.23	6.15	0.0239	
Residual	3.4	17	0.1999	-,	.,,	
Falta de ajuste	3.4	9	0.3775			
Erro Puro	0	8	0			
Cor Total	3124 56	25	0			
\mathbf{R}^2	0.9989	Aiustado I	R ²	0.9984	Previsto R ²	0.9958
R_2 - Carbono fixo						.,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
Modelo	2674.07	8	334.26	1540.92	< 0.0001	*
A. Temp. torrefação	585.95	1	585.95	2701.21	< 0.0001	*
B Tempo	51 31	1	51 31	236 53	< 0.0001	*
C Remoção extrativa	845 54	1	845 54	3897.9	< 0.0001	*
AR	14 94	1	14 94	68 89	< 0.0001	*
Δ <i>C</i>	46.01	1	46.01	212.13	< 0.0001	*
Λ ²	80.79	1	×0,01 80 79	372 /3	< 0,0001	*
л р ²	3 37	1	3 37	15 54	0.0011	*
D 1 D ²	1.18	1	5,57 1 1 2	5 44	0,0011	*
AD Desiduel	1,10	1	1,10	5,44	0,0322	
Felte de ejuste	3,09	17	0,2109			
Falla de ajuste	5,09	9	0,4097			
Cor Total	0	0 25	0			
	2077,70	23 Ajustada I	D 2	0.008	D roviato D ²	0.0046
R- D. Cinzaa	0,9980	Ajustauo	N-	0,998	r revisio K-	0,9940
N ₄ - Chizas Modele	17 55	7	2.51	781.06	< 0.0001	*
A Tamp tomofocão	0.22	1	2,31	2000 72	< 0,0001	*
A. Temp. torreração	9,55	1	9,55	2909,75	< 0,0001	*
<i>D</i> . Tempo	0,1970	1	0,1970	01,03	< 0,0001	*
L. Kemoçao extrativa	4,7	1	4,7	1400,11	< 0,0001	*
AB	0,0599	1	0,0599	18,7	0,0004	4.
AL	0,2363	1	0,2363	/3,/3	< 0,0001	*
A^2	0,3986	1	0,3986	124,34	< 0,0001	ጥ
A ² C	0,0804	1	0,0804	25,07	< 0,0001	*
Residual	0,0577	18	0,0032			
Falta de ajuste	0,0577	10	0,0058			
Erro Puro	0	8	0			
Cor Total	17,6	25				
R ²	0,9967	Ajustado l	R ²	0,9954	Previsto R ²	0,9925
$K_5 - H/C$	1 50	11	0.144	900 45	< 0.0001	*
	1,38	11	0,144	800,45 6005 94	< 0,0001	*
A. Temp. torretação	1,08	1	1,08	0005,84	< 0,0001	T

Tabela 5. ANOVA: Modelo cúbico reduzido para $R_2 = MV$, $R_3 = CF$, $R_4 = cinzas$ e $R_5 = H/C$, $R_8 = RE$, $R_9 = EMCI$, $R_{10} = BD$ e $R_{11} = CO_{2ret}$.

B. Tempo	0.0463	1	0.0463	257.39	< 0.0001	*
<i>C</i> . Remocão extrativa	0.1961	1	0.1961	1090.27	< 0.0001	*
AB	0.0003	1	0.0003	1.77	0.2042	
AC	0.0082	1	0.0082	45.65	< 0.0001	*
BC	0.0019	1	0.0019	10.47	0.006	*
A^2	0.0001	1	0.0001	0.6245	0.4426	
R^2	0.0017	1	0.0017	9.26	0.0088	*
ABC	0.0047	1	0.0047	26.22	0,0002	*
A^2C	0.0017	1	0.0017	9.57	0.0079	*
B^2C	0,0016	1	0.0016	9.02	0,0095	*
Residual	0.0025	14	0,0002	,,,,	0,0070	
Falta de ajuste	0,0025	6	0,0004			
Erro Puro	0	8	0			
Cor Total	1.59	25	-			
\mathbb{R}^2	0.9984	Aiustado	R ²	0.9972	Previsto R ²	0.9845
R_{\circ} - RE						.,,
Modelo	3245.61	6	540.94	184.46	< 0.0001	*
A. Temp. torrefação	2930.36	1	2930.36	999.28	< 0.0001	*
<i>B</i> . Tempo	71.02	1	71.02	24.22	< 0.0001	*
C. Remoção extrativa	30.6	1	30.6	10.44	0.0044	*
AB	5.24	1	5.24	1.79	0.1973	
A^2	198.94	1	198.94	67.84	< 0.0001	*
A^2B	26.07	1	26.07	8.89	0.0077	*
Residual	55 72	19	2.93	0,05	0,0077	
Falta de ajuste	54.6	11	4.96	35.48	< 0.0001	*
Erro Puro	1.12	8	0.1399		,	
Cor Total	3301.33	25	0,1077			
	0001,00					
R ²	0,9984	Ajustado	R ²	0,9972	Previsto R ²	0,9845
$\frac{\mathbf{R}^2}{R_0 - \text{EMCI}}$	0,9984	Ajustado	R ²	0,9972	Previsto R ²	0,9845
R ² <i>R</i> ₉ - EMCI Modelo	0,9984	Ajustado 9	R ² 30,98	0,9972 72,73	Previsto R ² < 0,0001	0,9845 *
R ² <i>R</i> ₉ - EMCI Modelo <i>A</i> . Temp. torrefação	0,9984 278,83 100,17	Ajustado 9 1	R ² 30,98 100,17	0,9972 72,73 235,15	Previsto R ² < 0,0001 < 0,0001	0,9845 * *
R2 R9 - EMCI Modelo A. Temp. torrefação B. Tempo	0,9984 278,83 100,17 0,0045	Ajustado 9 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045	0,9972 72,73 235,15 0,0106	Previsto R ² < 0,0001 < 0,0001 0,9194	0,9845 * * *
R2R9 - EMCIModeloA. Temp. torrefaçãoB. TempoC. Remoção extrativa	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51	Ajustado 9 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * *
R ² <i>R</i> ₉ - EMCI Modelo <i>A</i> . Temp. torrefação <i>B</i> . Tempo <i>C</i> . Remoção extrativa <i>AB</i>	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35	Ajustado 9 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16	<pre>Previsto R² < 0,0001 < 0,0001 0,9194 < 0,0001 0,0943</pre>	0,9845 * * *
R ² <i>R</i> ₉ - EMCI Modelo <i>A</i> . Temp. torrefação <i>B</i> . Tempo <i>C</i> . Remoção extrativa <i>AB</i> <i>AC</i>	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * *
R ² R ₉ - EMCI Modelo A. Temp. torrefação B. Tempo C. Remoção extrativa AB AC BC	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * *
R ² <i>R</i> ₉ - EMCI Modelo <i>A</i> . Temp. torrefação <i>B</i> . Tempo <i>C</i> . Remoção extrativa <i>AB</i> <i>AC</i> <i>BC</i> <i>A</i> ²	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * *
R^2 R_9 - EMCI Modelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45	<pre>Previsto R² < 0,0001 < 0,0001 0,9194 < 0,0001 0,0943 0,08 0,0079 0,0471 0,0329</pre>	0,9845 * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCIModeloA. Temp. torrefaçãoB. TempoC. Remoção extrativaABACBC A^2 B^2 ABC	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCI Modelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC Residual	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426	$\begin{array}{r} 0,9972 \\ \hline 72,73 \\ 235,15 \\ 0,0106 \\ 381,51 \\ 3,16 \\ 3,49 \\ 9,22 \\ 4,63 \\ 5,45 \\ 5,74 \end{array}$	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * * *
R^2 R_9 - EMCIModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajuste	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCI Modelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajusteErro Puro	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5	<pre>Previsto R² < 0,0001 < 0,0001 0,9194 < 0,0001 0,0943 0,08 0,0079 0,0471 0,0329 0,0291 < 0,0001</pre>	0,9845 * * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCIModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094 285,64	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 6 8 8 8 25	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012	$\begin{array}{c} 0,9972 \\ \hline 72,73 \\ 235,15 \\ 0,0106 \\ 381,51 \\ 3,16 \\ 3,49 \\ 9,22 \\ 4,63 \\ 5,45 \\ 5,74 \\ \hline 725,5 \end{array}$	<pre>Previsto R² < 0,0001 < 0,0001 0,9194 < 0,0001 0,0943 0,08 0,0079 0,0471 0,0329 0,0291 < 0,0001</pre>	0,9845 * * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCI Modelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total \mathbb{R}^2	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094 285,64 0,9761	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 6 8 8 25 Ajustado	R² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012 R²	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5 0,9627	<pre>Previsto R² < 0,0001 < 0,0001 0,9194 < 0,0001 0,0943 0,08 0,0079 0,0471 0,0329 0,0291 < 0,0001 Previsto R²</pre>	0,9845 * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCIModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total \mathbb{R}^2 R_{10} - BD	$\begin{array}{c} 0,9984\\ \hline\\ 278,83\\ 100,17\\ 0,0045\\ 162,51\\ 1,35\\ 1,49\\ 3,93\\ 1,97\\ 2,32\\ 2,45\\ 6,82\\ 6,81\\ 0,0094\\ 285,64\\ 0,9761 \end{array}$	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 8 8 8 25 Ajustado	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5 0,9627	< 0,0001	0,9845 * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCIModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total \mathbb{R}^2 R_{10} - BDModelo	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094 285,64 0,9761 80169,39	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 6 8 8 25 Ajustado 8	R2 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012 R2	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5 0,9627 729,4	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCIModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total \mathbb{R}^2 R_{10} - BDModelo A . Temp. torrefação	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094 285,64 0,9761 80169,39 22861,59	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 16 8 25 Ajustado 8 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012 R ²	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5 0,9627 729,4 1664,01	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCIModeloA. Temp. torrefaçãoB. TempoC. Remoção extrativaABACBC A^2 B^2 ABCResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total \mathbb{R}^2 R_{10} - BDModeloA. Temp. torrefaçãoB. Tempo	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094 285,64 0,9761 80169,39 22861,59 157,89	Ajustado 9 16 8 25 Ajustado 8 1 1	R2 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012 R2 10021,17 22861,59 157,89	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5 0,9627 729,4 1664,01 11,49	Previsto R ² < 0,0001	0,9845 * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCIModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total \mathbb{R}^2 R_{10} - BDModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094 285,64 0,9761 80169,39 22861,59 157,89 26975,54	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 5 8 8 25 Ajustado 8 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012 R ² 10021,17 22861,59 157,89 26975,54	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5 0,9627 729,4 1664,01 11,49 1963,45	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCIModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total \mathbb{R}^2 R_{10} - BDModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094 285,64 0,9761 80169,39 22861,59 157,89 26975,54 71,77	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 6 8 8 25 Ajustado 8 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012 R ² 10021,17 22861,59 157,89 26975,54 71,77	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5 0,9627 729,4 1664,01 11,49 1963,45 5,22	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCIModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total \mathbb{R}^2 R_{10} - BDModelo A . Temp. torrefação B . Tempo C . Remoção extrativa AB AC	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094 285,64 0,9761 80169,39 22861,59 157,89 26975,54 71,77 1679,34	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 16 8 25 Ajustado 8 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012 R ² 10021,17 22861,59 157,89 26975,54 71,77 1679.34	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5 0,9627 729,4 1664,01 11,49 1963,45 5,22 122,23	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCIModeloA. Temp. torrefaçãoB. TempoC. Remoção extrativaABACBC A^2 B^2 ABCResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total \mathbb{R}^2 R_{10} - BDModeloA. Temp. torrefaçãoB. TempoC. Remoção extrativa AB AC BC	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094 285,64 0,9761 80169,39 22861,59 157,89 26975,54 71,77 1679,34 261,84	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 16 8 25 Ajustado 8 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012 R ² 10021,17 22861,59 157,89 26975,54 71,77 1679,34 261,84	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5 0,9627 729,4 1664,01 11,49 1963,45 5,22 122,23 19,06	Previsto R² < 0,0001	0,9845 * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
\mathbb{R}^2 R_9 - EMCI Modelo A. Temp. torrefaçãoB. TempoC. Remoção extrativa AB AC BC A^2 B^2 ABC ResidualFalta de ajusteErro PuroCor Total \mathbb{R}^2 R_{10} - BD Modelo $A.$ Temp. torrefação $B.$ Tempo $C.$ Remoção extrativa AB AC BC A^2	0,9984 278,83 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 6,82 6,81 0,0094 285,64 0,9761 80169,39 22861,59 157,89 26975,54 71,77 1679,34 261,84 69,38	Ajustado 9 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 16 8 25 Ajustado 8 1	R ² 30,98 100,17 0,0045 162,51 1,35 1,49 3,93 1,97 2,32 2,45 0,426 0,8508 0,0012 R ² 10021,17 22861,59 157,89 26975,54 71,77 1679,34 261,84 69,38	0,9972 72,73 235,15 0,0106 381,51 3,16 3,49 9,22 4,63 5,45 5,74 725,5 0,9627 729,4 1664,01 11,49 1963,45 5,22 122,23 19,06 5,05	Previsto \mathbb{R}^2 < 0,0001	0,9845 * * * * * * * * * * * * * * * * * * *

35

A^2C	130,17	1	130,17	9,47	0,0068	*
Residual	233,56	17	13,74			
Falta de ajuste	233,56	9	25,95			
Erro Puro	0	8	0			
Cor Total	80402,95	25				
R ²	0,9971	Ajustado F	R ²	0,9957	Previsto R ²	0,9883
R_{11} - CO _{2ret}						
Modelo	39637,7	8	4954,71	186,69	< 0,0001	*
A. Temp. torrefação	2734,24	1	2734,24	103,03	< 0,0001	*
B. Tempo	283,48	1	283,48	10,68	0,0045	*
C. Remoção extrativa	35670,3	1	35670,3	1344,06	< 0,0001	*
AB	52,09	1	52,09	1,96	0,1792	
AC	662,1	1	662,1	24,95	0,0001	*
BC	213,86	1	213,86	8,06	0,0113	*
A^2	8,77	1	8,77	0,3305	0,5729	
A^2B	136,37	1	136,37	5,14	0,0367	*
Residual	451,17	17	26,54			
Falta de ajuste	450,04	9	50	354,63	< 0,0001	*
Erro Puro	1,13	8	0,141			
Cor Total	40088,86	25				
R ²	0,9887	Ajustado F	R ²	0,9834	Previsto R ²	0,9528

Tabela 6. ANOVA: Reduzido 2FI para $R_6 = O/C$.

Source	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Média do Quadrado	valor – F	valor- p	
<i>R</i> ₆ - O/C						
Modelo	0,4022	4	0,1006	492,92	< 0,0001	*
A. Temp. torrefação	0,2004	1	0,2004	982,13	< 0,0001	*
B. Tempo	0,0023	1	0,0023	11,39	0,0029	*
C. Remoção extrativa	0,1843	1	0,1843	903,53	< 0,0001	*
AC	0,0152	1	0,0152	74,64	< 0,0001	*
Residual	0,0043	21	0,0002			
Falta de ajuste	0,0043	13	0,0003			
Pure Error	0	8	0			
Cor Total	0,4022	4	0,1006	492,92	< 0,0001	
R ²	0,9895	Ajustado I	\mathbf{R}^2	0,9875	Previsto R ²	0,9826

A Figura 7 representa visualmente os dados previstos e experimentais (reais) para as respostas, mostrando os ajustes de regressão (R^2) para cada variável de resposta. Notavelmente, todos os modelos reduzidos, incluindo modelos 2FI, quadráticos e cúbicos, exibiram alta significância estatística (p<0,0001), com correlações de regressão demonstrando consistentemente valores sólidos, com R^2 excedendo 0,9762.

Os resultados estão alinhados com pesquisas anteriores na literatura sobre otimização de torrefação por metodologia de superfície de resposta, que demonstraram R^2 de 0,99 para RS e RE de *Acacia nilotica* (Singh S et al. 2019), R^2 de 0,95 para RS de bambu torrefado (Chen D et al. 2022), R^2 de 0,87 e 0,79 para o RS e RE do pó de café torrefado (Lee XJ et al.2021) e R^2 de 0,96, 0,90 e 0,91 para RS, PCS e RE,



respectivamente, para microalgas torradas sob atmosfera oxidativa (Felix CB et al. 2023).

Figura 7. Correlação de dados previstos e experimentais para os 11 modelos de resposta. Ajustes de regressão (R²) para cada variável de resposta

Coef.	Modelo reduzido	quadrático D ^a	Modelo	Modelo cúbico reduzido ^b						Reduzido 2FI	Fatores codificados ^d	
	RS	PCS	MV	CF	Cinzas	H/C	RE	EMCI	BD	CO ₂ ret	O/C	
β_0	88,49	21,97	66,49	30,18	3,32	1,32	86,34	6,04	262,31	152,37	0,463	
β_1	-18,52	1,19	-12,99	12,1	0,882	-0,3	-15,63	2,89	-43,65	-15,09	-0,129	$\times A$
β_2	-2,15	0,06	-2,2	2,07	0,128	-0,062	-4,21	0,019	-3,63	-8,42	-0,014	$\times B$
β_3	-1,42	-1,62	-6,23	5,7	0,579	-0,13	1,08	2,5	-43,9	-37,04	0,084	× C
β_{12}	-	-	-1,45	1,37	-	-0,006	-0,809	-0,41	-3	-2,55	-	$\times AB$
β_{13}	-	0,20	-2,1	1,96	0,140	-0,026	-	0,352	11,83	7,43	-0,04	$\times AC$
β_{23}	-	-	0,78	-	-	-0,013	-	-0,572	4,67	4,22	-	× BC
β_{11}	-4,25	0,23	-4,08	3,82	0,248	-0,005	-5,55	-0,597	3,28	-1,17	-	$\times A^2$
β_{22}	-	-0,20	0,798	-0,781	2,30	0,017	-	-0,648	-	-	-	$ imes B^2$
β_{123}	-	-	-	-	-	0,024	-	0,553	-	-	-	× ABC
β_{112}	-	-	-	-	2,16	-	3,13	-	-	7,15	-	$\times A^2 B$
β_{122}	-	-	0,679	-0,666	-		-	-	-	-	-	$\times AB^2$
β_{113}	-	-	-	-	-0,112	0,017	-	-	-4,49	-	-	$\times A^2C$
β_{223}	-	-	-	-	-	-0,017	-	-	-	-	-	$ imes B^2 C$

Tabela 7. Equações de predição da resposta dos 11 modelos em termos de fatores codificados (temperatura de torrefação em °C (A), tempo (B) e remoção de extrativos (C).

^a modelo quadrático reduzido segue a Eq. (11); ^b modelo cúbico reduzido segue a Eq. (12); ^c modelo 2FI reduzido segue a Eq. (13); ^d Tabela 7.

4.1.1 Rendimento do produto torrefado

As Figuras 8 (a) e (b) ilustram os gráficos tridimensionais (3D) e de contorno do rendimento de sólidos para PS e PSWE, gerados com base nas correlações fornecidas na Tabela 7. O rendimento sólido variou entre 56,20–95,54% para execuções PS e 53,46–95,05% para experimentos PSWE. A ligeira diferença entre os rendimentos de PS e PSWE é atribuída aos extrativos em PS. As Figuras 8 (a) e (b) evidenciam uma maior dependência da temperatura do que o tempo de residência, também evidenciada pelos valores negativos para β_1 (-18,52) e β_2 (-2,15) na Tabela 7, afetando negativamente o rendimento sólido.

O rendimento sólido apresentou um comportamento provável, exibindo uma diminuição proporcional com o aumento da temperatura de torrefação (Gonzales T da S et al. 2023). Esta tendência pode ser observada comparando as execuções 21/4 e 11/22 na Tabela 3 para PS e PSWE. Enquanto isso, a influência dependente do tempo no RS foi mínima para torrefação mais leve, como visto na comparação das execuções 12/21 (PS) e 19/11 (PSWE). No entanto, a dependência do tempo tornou-se mais pronunciada e consistente para torrefação mais intensa, como evidenciado pela comparação das execuções 8/4 (PS) e 11/22 (PSWE). A significância estatística da variável C (Tabela 3) é evidente a partir das observações da Fig. 8, em que as execuções do PSWE exibiram estabilidade térmica reduzida, resultando em um rendimento sólido menor devido à remoção de extrativos.

Dyjakon et al. (2022) avaliaram a torrefação de sementes de abacate, manga e lichia. O rendimento sólido de sementes de abacate, manga e lichia variou entre 95,72–44,06%, 96,96–37,94% e 96,16–47,36%, respectivamente. Além disso, Gan et al. (2018) investigaram o tratamento de torrefação de sementes de Jatropha desengorduradas na faixa de temperatura de 200 a 300 °C (60 min), resultando em uma variação de rendimento de sólidos de 94,47% a 63,46%. Os resultados estão de acordo com a Tabela 3 e as Figs. 8 (a) e (b).



Figura 8. Superfície de resposta de (a) e (b) RS (%), (c) e (d) H/C, (d) e (e) O/C considerando os parâmetros independentes do modelo: A (temperatura em °C) e B (tempo em min) para PS e PSWE, respectivamente.

Os resultados também se alinham com a metodologia de superfície de resposta da torrefação da biomassa lignocelulósica. Singh et al. (2019) observaram que o rendimento sólido variou entre 73,82–38,13% para a torrefação de *Acacia nilotica* em temperaturas de 220–280 °C e tempos de residência de 20–60 min. Da mesma forma, Lee et al. (2012)

encontraram um rendimento sólido variando de 66,47% a 97,27% ao avaliar a torrefação de cavacos mistos de madeira macia em uma faixa de temperatura de 220 a 280 °C e um intervalo de tempo de 30 a 80 minutos. Além disso, Nam et al. (2015) conduziram experimentos de torrefação (210–290 °C, 40 min) com dois resíduos agrícolas, palha de arroz e talo de algodão, relatando rendimento sólido de 81,1–52,5% para a palha de arroz e 87,1–52,5% para o talo de algodão.

4.1.2 Composição elementar

A matéria-prima apresentou H/C de 1,84 e 1,75 e O/C de 0,49 e 0,79 para PS e PSWE, respectivamente. Os resultados estão alinhados com sementes cruas de Jatropha (Gan YY et al. 2018), pequi (Ghesti GF, 2022), mangaba (Santos RM et al. 2015), tamarindo (Kader MA et al. 2013) e romã (Uçar S et al. 2009). As Figuras 8 (c – f) representam as superfícies de resposta tridimensionais ilustrando H/C e O/C para PS e PSWE.

As relações H/C variaram entre 1,75–1,11 e 1,61–0,82 para PS e PSWE. Enquanto isso, O/C varia entre 0,48–0,23 e 0,67–0,31, respectivamente. Os valores superiores observados para PS podem ser atribuídos à presença de conteúdo extrativo constituído principalmente por ácidos graxos de cadeia longa, que influenciam diretamente nas relações H/C e O/C das amostras.

As proporções atômicas de H/C e O/C nas amostras torradas de PS e PSWE exibem uma diminuição à medida que a severidade da torrefação aumenta, em linha com a literatura de biomassa lignocelulósica (Chen WH et al. 2020) e a semente de Jatropha desengordurada (Gan YY et al. 2018, Hsu TC et al. 2017). Esta observação ressalta uma dependência mais forte da temperatura, conforme indicado pelos valores de β_1 (-0,3 e -0,129 para H/C e O/C), em comparação com a influência do tempo de residência, conforme denotado pelos valores de β_2 (-0,062 e -0,014 para H/C e O/C) na Tabela 7.

Considerando tratamentos severos (300 °C), a descarboxilação torna-se mais crítica, gerando CO, CO₂ e vários pequenos compostos orgânicos (Worasuwannarak N et al. 2006). A lignina sofre degradação progressiva e parcial durante a torrefação, iniciando a aproximadamente 200 °C, com reações de desidratação envolvendo os substituintes hidroxila dos anéis fenólicos ocorrendo em temperaturas mais baixas (Biagini E et al. 2006). O deslocamento promovido pelas reações de coalificação em direção ao canto inferior esquerdo

alinha-se com a literatura sobre torrefação de resíduos de biomassa lignocelulósica (Ivanovski M et al. 2022, Li R et al. 2021).

4.1.3 Análise imediata do Produto Torrefado

As Figuras 9 (a – f) ilustram as superfícies de resposta para voláteis, cinzas e carbono fixo de amostras PS e PSWE.

O comportamento de diminuição de voláteis é semelhante para PS e PSWE (Fig. 9 (a) e (b)), com valores de PS superiores aos PSWE, o que corrobora a significância do fator C, conforme indicado na Tabela 5. O maior valor de voláteis observado no PS pode ser atribuído à volatilidade geral dos produtos extrativos, seguindo resultados da literatura relatados anteriormente (Ghesti GF et al. 2022).

Os valores de voláteis variam de 80,10 a 54,98% para PS e de 72,00 a 39,70% para PSWE. Observou-se que o aumento da temperatura de torrefação (A) teve uma influência significativa na promoção da liberação de voláteis, o que é corroborado pelo seu status como variável significativa (p<0,0001 na Tabela 5) e um coeficiente β_1 negativo de -12,99 (Tabela 7). Este comportamento evidencia uma dependência mais forte da temperatura (A) em relação ao tempo de residência (B), sendo este efeito particularmente pronunciado no caso de torrefação severa, como exemplificado pelas execuções 8/4 e 14/22 tanto para PS como para PSWE.

Os valores de carbono fixo variaram entre 17,58–40,98% para PS e 24,96–57,97% para PSWE. É importante notar que houve uma relação estatisticamente significativa com a remoção extrativa (p<0,0001 na Tabela 5), conforme evidenciado pela curvatura distinta nas Figs. 9 (e) e (f).

A maior quantidade de carbono fixo observada no PSWE pode ser atribuída à ausência de extrativos. Além disso, o carbono fixo aumentou com temperaturas mais elevadas, conforme indicado por um coeficiente β_1 de 12,1, e também com tempos de residência mais longos, representados por um coeficiente β_2 de 2,07. Esta resposta do carbono fixo sugere que o PSWE torrefado pode servir como um biocombustível superior em comparação com o PS torrefado.



Figura 9. Superfície de resposta PS ((a), (c) e (e)) e PSWE ((b), (d) e (f)) para respostas do modelo MV (%), cinzas (%) e CF (%), considerando os parâmetros independentes do modelo: A (temperatura em °C) e B (tempo em min).

Dyjakon et al. (2022) avaliaram o tratamento de torrefação a 200–300 °C para sementes de lichia, abacate e manga. As sementes de lichia relataram valores de cinzas, voláteis e carbono fixo variando entre 5,32–10,81%, 78,68–56,71% e 15,99–32,47%, respectivamente. Enquanto isso, as sementes de abacate apresentaram 4,55–9,9%, 85,9–69,36% e 9,55–20,74% para cinzas, voláteis e carbono fixo. A semente de manga relatou valores mais baixos para cinzas e carbono fixo variando entre 3,05–7,81%, 8,12–20,74% e, consequentemente, valores mais elevados para voláteis, entre 88,83–71,45%. Outro estudo avaliou sementes de pinhão-manso torradas a 300 °C, reportando cinzas, voláteis e carbono fixo de 11,6, 70,81 e 15,06%, respectivamente. Comparado à literatura sobre sementes torradas (Dyjakon A et al. 2022), PS e PSWE apresentaram maior carbono fixo e menor teor de voláteis e cinzas (Fig. 9(e)), próximo à biomassa lenhosa (pinheiro e eucalipto (Arias B et al. 2008)), evidenciando seu potencial como biocombustível sólido.

Tabela 8. Análise de PS e PSWE, incluindo análise imediata (matéria volátil (MV), carbono fixo (CF) e teor de cinzas em %), propriedades lignocelulósicas (extrativos totais, lignina total, celulose e hemiceluloses em %), composição elementar (CHON em %) e poder calorífico (PCS em MI kg-1)

Materia prima	PS	PSWE	Lichia ^a	Abacate ^a	Manga ^a	Jatrofa ^e	
Análico imodioto (wt %)	10	10112	Litinu	Tioucute		outiona	
Allalise illeulata (wt. 76)							
Cinzas	2,22±0,06	2,84 ±0,13	5,12±0,3	4,36±0,2	2,96±0,3	3,53	
Carbono fixo	$15,94\pm0,2$	23,65±0,2	15,38±1,3	9,14 ± 1,0	7,87±0,8	10,5	
Voláteis	81,84±0,1	73,52±0,03	79,5±1,3	86,5±1,3	89,12±0,8	82,41	
Umidade	25,32±0,2	$0,00\pm0,0$	-	-	-	3,56	
Análise elementar (wt.	%)						
С	$54,17 \pm 0,2$	43,51±0,06	-	-	-	60,70	
Н	8,32±0,07	6,36±0,02	-	-	-	9,36	
Ν	$2,24\pm0,25$	4,21±0,30	-	-	-	3,82	
O ^c	35,28±0,01	45,93±0,34	-	-	-	26,12	
Análise lignocelulósica (wt.%)							
Holocelulose	61,19	68,18	-	-	-	-	
Lignina ^d	36,99	31,60	-	-	-	-	
Extrativos	40,73	0,00	-	-	-	-	
Analise calorífica (MJ kg ⁻¹)							
PCS ^e	22,57±0,14	18,19 <u>±</u> 0,14	18,86±4,6	18,60±3,8	17,79±3,6	31,15	
PCI ^e	22,08±0,22	17,28±0,14	-	-	-	-	
Densidade aparente ^f	2 62 25	0.50 17	64 5 0 1 4 5	520 2 1 2 0	001 510 5		
(kg m ⁻³)	363,25	253,47	645,3±4,6	530,2±3,8	291,5±3,6	-	

^a Dados de [1]; ^b dados de [11]; ^c por diferença O = 100 - (C + H + N + cinzas), ^d % à base de madeira livre de extrativos, ^e calculado por Eqs. (2) e (3); ^f Densidade aparente em base seca.

4.1.4 Rendimento Energético e Propriedades Correlacionadas

A Figura 10 exibe superfícies de resposta que ilustram o efeito da interação *AB* em PCS, RE e EMCI para PS e PSWE. O poder calorífico superior demonstra uma melhoria com o aumento da temperatura de tratamento, conforme indicado por um valor β_1 de 1,19 na Tabela 7. Esta melhoria está alinhada com a literatura sobre torrefação, promovendo a atualização do poder calorífico com aumento da severidade da torrefação (Silveira EA et al. 2021). Além disso, o tempo de residência exibe um ligeiro efeito positivo no poder calorífico, com um valor β_2 de 0,06 na Tabela 7. Este comportamento é consistente com as seções anteriores sobre a discussão da redução de rendimento sólido, atribuída à liberação de voláteis e à fixação de carbono, resultando em menores razões de H/C e O/C.



Figura 10. (a - f) Superfície de resposta PS e PSWE para respostas do modelo PCS (MJ kg⁻¹), RE (%) e EMCI considerando os parâmetros independentes do modelo: *A* (temperatura em °C) e *B* (tempo em min).

Notavelmente, o poder calorifico superior das execuções PS, caracterizado por uma relação O/C mais baixa (conforme representado na Fig. 8 (e)), supera o das execuções PSWE, com poder calorifico variando de 22,05 a 24,58 MJ kg⁻¹ para PS e de 19,16 para 22,01 MJ kg⁻¹ para PSWE. O poder calorifico máximo é alcançado em temperaturas severas, conforme observado nas execuções 4/5 para PS e 3/22 para PSWE, representando um aumento de poder

calorifico de até 9 e 21%, respectivamente. Estas descobertas alinham-se com o poder calorifico de fontes de biomassa torrada.

Os resultados são corroborados por outras sementes torradas, lichia, abacate e manga, que relataram poder calorifico variando entre 18,85–25,54, 18,58–26,51 e 17,78–24,84 MJ kg⁻¹ para um produto torrefado a 200–300 °C durante 60 min. Além disso, os resultados estão alinhados com o biocarvão lignocelulósico obtido de resíduos agrícolas (17,4–23,9 MJ kg⁻¹) e baixo poder calorifico quando comparado ao eucalipto e agulhas de pinheiro (23–28 MJ kg⁻¹) (Chaturvedi S et al. 2023).

O rendimento energético dos produtos torrefados variou entre 93,31–64,57% para PS e 100,07–63,56% para PSWE. Rendimento energético indica o conteúdo de energia retida no produto torrefado, onde valores elevados significam perdas mínimas de massa ou um aumento substancial no poder calorifico através da torrefação. Considerando o modelo quadrático reduzido obtido, a temperatura (A) exerceu a influência mais significativa, com um profundo impacto negativo indicado por um coeficiente β_1 de -7,23, conforme detalhado na Tabela 7. Posteriormente, o tempo (B) também apresentou um efeito negativo, embora em menor grau, caracterizado por um coeficiente β_2 de -0,59. Além disso, é fundamental destacar a significância da remoção de extrativos (C), pois foi considerada um fator estatisticamente significativo (p<0,0001) que afeta o rendimento energético.

Os resultados relataram valores de rendimento energético semelhantes em comparação com outras sementes torradas (200–300 °C, 60 min), considerando lichia (96,72–63,4%), abacate (97,3–62,87%) e manga (99,1–52,98%). Considerando a semente de pinhão-manso desengordurada, o rendimento energético relatou valores superiores aos do pequi, variando entre 99,58–78,9% para torrefação a 200-300 °C durante 60 min, semelhante ao rendimento energético de resíduo de microalga (92,62–77,15%0 e café moído gasto) (98,93–75,79%) torrefado entre 200–300 °C por 15–60 min [Chen WH et al. 2023, Zhang Y 2016].

O índice de coeficiente energia-massa (EMCI) serve como indicador da discrepância entre rendimento energético e rendimento sólido, indicando um estado favorável nos produtos de torrefação. O EMCI foi influenciado positivamente pela temperatura (A) e pelo tempo (B), com impacto mais pronunciado da temperatura (β_1 de 2,89 na Tabela 7) em comparação ao tempo (β_2 de 0,019). Os valores de EMCI para execuções envolvendo sementes de pequi desengorduradas (PSWE) excederam aqueles de sementes de pequi (PS), principalmente devido aos efeitos da maior densidade de energia nas amostras de PSWE. Esta descoberta apoia a adequação do PSWE como um biocarvão com melhores propriedades, para aplicações de biocombustíveis. Contudo, a busca por combustíveis sólidos sustentáveis não deve se limitar a um melhor biocombustível apenas em suas propriedades, exigindo a avaliação dos aspectos ambientais, discutidos nas seções seguintes.

4.1.5 Densidade aparente

A densidade aparente do PS e PSWE variou entre 373,50–244,94 kg m⁻³ e 249,83– 175,73 kg m⁻³. A densidade aparente dos produtos torrefados está dentro da faixa do carvão industrial tipicamente observado, que fica entre 180 e 350 kg m⁻³ (Surup GR et al. 2020) e é maior que a casca de arroz e o bagaço de cana-de-açúcar. Em contraste, a densidade aparente observada de PS e PSWE foi menor em comparação com outras sementes de frutas torradas, incluindo sementes de manga, lichia e abacate, que apresentaram uma faixa de 292 a 645 kg m⁻³, com sementes de manga demonstrando valores mais próximos de PS e sementes de lichia exibindo os valores mais altos (Dyjakon A et al. 2022).

As Figuras 11 (a) e (b) mostram a superfície de resposta da densidade aparente para PS e PSWE. Tanto a temperatura (A) quanto o tempo de tratamento de torrefação (B) promoveram impacto negativo na densidade aparente, reportando β_1 de -43,65 e β_2 de -3,63 (Tabela 7). O processo de torrefação teve um impacto positivo menor na densidade aparente da torrefação PS a 200 °C; caso contrário, os valores exibiram variações insignificantes para tempos de tratamento distintos na mesma temperatura de torrefação e diminuíram com o aumento da temperatura de torrefação. Esta tendência está alinhada com os resultados de estudos sobre outras sementes de frutas (Dyjakon A et al. 2022) e materiais de mistura lenhosa (Barbosa T et al. 2023), que também relataram um declínio na densidade aparente em temperaturas de torrefação mais altas.



Figura 11. (a–b) Superfície de resposta PS e PSWE para respostas do modelo Densidade aparente (kg m⁻³) considerando os parâmetros independentes do modelo: *A* (temperatura em $^{\circ}$ C) e *B* (tempo em min).

4.1.6 Densidade Bioenergética e Potencial Retenção de CO2

As densidades de bioenergia variaram de 7,54 a 5,75 GJ m⁻³ para sementes de pequi e de 4,26 a 3,94 GJ m⁻³ para sementes de pequi sem extrativos.

Em comparação com outras biomassas lignocelulósica e sementes de frutas, PS e PSWE apresentam densidade bioenergética superior à casca de arroz e bagaço de cana-deaçúcar, demonstram valores semelhantes às sementes de manga e ficam abaixo das sementes de jaca, lichia e abacate neste aspecto. Uma densidade de bioenergia superior significa a capacidade de produzir calor substancial por unidade de volume de biomassa. Este parâmetro reduz as despesas de transporte e aumenta a capacidade de armazenamento, significando a oportunidade promissora para a utilização eficiente de resíduos agroindustriais em vários procedimentos termoquímicos, incluindo a torrefação.

Além disso, as superfícies de resposta de retenção de CO_2 considerando o combustível diesel para PS e PSWE são mostradas nas Figuras 12 (a) e (b). Além disso, a Tabela 9 apresenta os resultados relativos à equivalência de combustíveis fósseis para 1 m³ de biomassa.



Figura 12. (a–b) Superfície de resposta PS e PSWE para respostas do modelo de retenção potencial de CO₂ (combustível diesel) considerando os parâmetros independentes do modelo: A (temperatura em °C) e B (tempo em min).

A equivalência estimada de combustível fóssil para um metro cúbico de PS torrefado varia de 723,94 a 533 litros de petróleo, 760,66 a 560,03 litros de óleo diesel e 944,01 a 695,02 litros de gasolina. Já o PSWE torrefado apresenta valores mais baixos devido à sua baixa densidade aparente, com 414,6 a 344,46 litros de petróleo, 435,63 a 361,93 litros de óleo diesel, 514,58 a 476,1 litros de gasolina.

Tendo em conta a ligação inerente entre a equivalência de combustível e o índice de bioenergia, torna-se evidente que o PS apresenta equivalências fósseis mais elevadas em todos os tipos de combustível em comparação com o PSWE, devido à sua maior densidade aparente. Notavelmente, em contraste com outras fontes de biomassa, as sementes de pequi torrefadas demonstraram maior equivalência de combustível fóssil e retenção de CO₂ em comparação com a casca de arroz e o bagaço de cana-de-açúcar, com valores semelhantes aos das sementes de manga e ficando aquém dos das sementes de jaca, lichia e abacate, conforme discutido em contexto da densidade aparente e da densidade de bioenergia.

	Petróleo	Diesel	Gasolina	Ref.
PS	698,46	733,89	910,78	
PS200C20	706,32	742,14	921,02	
PS200C40	714,7	750,95	931,95	
PS200C60	723,94	760,66	944,01	
PS250C20	631,9	663,95	823,98	
PS250C40	627,91	659,75	818,78	
PS250C60	596,74	627,01	778,14	
PS300C20	580,72	610,18	757,26	
PS300C40	551,75	579,73	719,47	
PS300C60	533	560,03	695,02	
PSWE	394,62	414,63	514,58	
PSWE200C20	413,58	434,55	539,3	
PSWE200C40	404,64	425,16	527,65	
PSWE200C60	414,60	435,63	540,64	
PSWE250C20	374,52	393,51	488,36	
PSWE250C40	387,91	407,59	505,83	
PSWE250C60	388,59	408,29	506,71	
PSWE300C20	368,71	387,41	480,79	
PSWE300C40	344,46	361,93	449,16	
PSWE300C60	365,11	383,63	476,10	
Literatura				
RH	314,63	330,53	410,26	(DA SILVA et al., 2020) ^a
SB	175,15	175,15	217,4	
JS	803,84	843,84	1047,35	
Manga	480,35	504,72	626,37	(DYJAKON et al., 2022) ^b
Manga200	643,01	675,63	838,48	
Manga240	592,59	622,65	772,73	
Manga300	534,58	561,69	697,08	
Lichia	1031,39	1083,70	1344,91	
Lichia 200	1087,00	1142,13	1417,42	
Lichia 240	1067,53	1121,68	1392,05	

Tabela 9. Equivalência de combustível fóssil para 1 m³ de biomassa.

^a Resíduos lignocelulósicos (casca de arroz (RH), bagaço de cana (SB) e semente de jaca (JS) (da Silva SB et al. 2020)); ^b Sementes de frutas (Jaca (JS), Manga, Lichia e Abacate (cru e torrefado a 200, 240 e 300 °C) (Dyjakon A et al. 2022).

Nas comunidades agroextrativistas, o uso de motores a diesel nos equipamentos de torrefação é comum, apesar das preocupações ambientais devido à quantidade significativa de CO_2 emitido durante a queima desse combustível fóssil. No entanto, ao substituir o equipamento e optar por utilizar biomassa como combustível é possível reduzir consideravelmente as emissões de CO_2 .

Por exemplo, substituir diesel, petróleo e gasolina pelo PS30060 como biocombustível poderia mitigar 533, 560.03 e 695,02 kg CO_{2eq} , respectivamente. Assim, o uso de sementes de pequi como biocombustível apresenta uma alternativa atraente aos combustíveis fósseis, com a promessa de reduzir substancialmente os seus impactos ambientais prejudiciais e de promover um caminho mais ecologicamente responsável e sustentável para a agroindústria em direção a um futuro mais limpo.

Em relação à redução da emissão de CO_2 , é discernível que apenas a severidade da torrefação leve (200 °C) aumenta ligeiramente a densidade da bioenergia e a retenção de CO_2 , seguindo uma menor retenção de CO_2 com o aumento da severidade da torrefação.

Ao empregar biomassa local como fonte de energia para a torrefação, a comunidade pode mitigar seu impacto ambiental, aproveitando os recursos disponíveis de forma sustentável. A biomassa, seja na forma de resíduos agrícolas ou florestais, é uma fonte renovável de energia e, quando utilizada corretamente, pode contribuir para a redução das emissões de gases de efeito estufa.

Além da redução das emissões de CO_2 , o uso de biomassa local também pode trazer benefícios econômicos e sociais para as comunidades agroextrativistas, promovendo o desenvolvimento sustentável e a autonomia energética. No entanto, é importante garantir que o processo de torrefação seja realizado de forma eficiente e responsável, levando em consideração as práticas de manejo sustentável da biomassa e as tecnologias adequadas para minimizar impactos ambientais adversos.

4.1.7 Otimização de torrefação

Conforme discutido anteriormente, severidades de torrefação mais altas promoveram produtos torrefados em direção a um biocombustível sólido com índice de coeficiente de massa energética, poder calorífico superior e carbono fixo aprimorados com matéria volátil e relações O/C e H/C mais baixas. Além disso, apenas considerando essas propriedades, o PSWE foi evidenciado como um produto torrefado superior ao PS. No entanto, o PS teve melhor desempenho quando se analisa a densidade aparente, a densidade de bioenergia e a retenção potencial de CO₂. Portanto, a discussão evidenciou o problema multivariável da valorização dos resíduos de biomassa, reivindicando metodologias numéricas para otimização de processos e produtos em direção a soluções sustentáveis.

As soluções ótimas para ambos os cenários determinados são apresentadas na Tabela 10. No Cenário 1, um biocombustível sólido superior (maximizando RS, CF, PCS e EMCI e minimizando MV, H/C e O/C) sem considerar os requisitos de energia (temperatura e tempo dentro da faixa) e retenção de CO_2 (não incluído na otimização), o PS foi selecionado como a matéria-prima ideal. As condições operacionais da torrefação foram determinadas na temperatura de 274 °C e 42 min de tempo de tratamento, alcançando uma desejabilidade de 0,517. Neste cenário, o produto torrefado apresenta um rendimento sólido de 71,85% com relação combustível (CF/MV) de 0,47 e poder calorífico superior de 24,11 MJ kg–1, representando um rendimento energetico de 76,18%, consequentemente um índice de coeficiente de massa energética de 4,609. A retenção de CO_2 rendeu 177,111 kg de CO_2 equivalente, considerando a substituição do diesel fóssil.

Tabela 10. Valores experimentais e previstos de respostas em condições ótimas de torrefação considerando os Cenários 1 e 2.

Parâmetros	Predição	Obetivo
Cenário 1		
Condições operacionais		
A: Temperatura (°C)	273,64	dentro do alcance
B: Tempo (min)	42,3	dentro do alcance
C: Remoção extrativa	PS	dentro do alcance
Predição propriedades		
Rendimento Sólido (%)	71,85	maximizar
Carbono fixo (%)	30,43	maximizar
Matéria volátil (%)	66,34	minimizar
Cinzas (%)	3,19	
$PCS (MJ kg^{-1})$	24,11	maximizar
Rendimento energético	76,18	movimizor
(%)		maximizai
EMCI	4,61	
H/C	1,305	minimizar
O/C	0,333	minimizar
Potencial retenção CO ₂ *	177,11	nenhum
Desejabilidade	0,517	
Cenário 2		
Condições operacionais		
A: Temperatura (°C)	264,82	minimizar
B: Tempo (min)	30,5	minimizar
C: Remoção extrativa	PS	Dentro do alcance
Predição propriedades		

-

Rendimento Sólido (%)	77,02	maximizar
Carbono fixo (%)	26,44	maximizar
Matéria volátil (%)	70,59	minimizar
PCS (MJ kg ⁻¹)	23,83	maximizar
Rendimento energético	82,11	movimizor
(%)		IIIaXIIIIIZai
H/C	1,39	minimizar
O/C	0,36	minimizar
Potencial retenção CO ₂ *	188,65	maximizar
Desejabilidade	0,516	

^{*} relacionadas à substituição do óleo diesel.

No Cenário 2, considerando a minimização da necessidade de energia, qualidade do biocarvão (maximizando RS, CF, PCS e EMCI e minimizando MV, H/C e O/C) e maximizando o potencial de retenção de CO₂, a matéria-prima preferida também foi PS, e as condições ideais de torrefação envolvem uma temperatura relativamente amena de 265 °C e um tempo de residência de 31 min, produzindo um produto torrefado com menor consumo de energia e uma desejabilidade de 0,516. Neste cenário, o produto torrefado apresenta um rendimento sólido de 77,02% com relação combustível (CF/MV) de 0,37 e poder calorífico superior de 23,83 MJ kg⁻¹, representando um rendimento energetico de 82,11%, consequentemente um EMCI de 3,96 (Tabela 10). A retenção de CO₂ rendeu 188,65 kg de CO₂ equivalente, considerando a substituição do diesel fóssil.

A integração da torrefação como uma etapa de pré-tratamento na via de valorização pode introduzir custos e impactos ambientais suplementares. Portanto, recomenda-se incluir a avaliação do ciclo de vida (ACV) em pesquisas futuras para avaliar o desempenho ambiental e avaliar de forma abrangente as emissões de CO₂ dos processos de torrefação.

4.1.8 Perspectivas das Sementes de Pequi como Biocombustível Sustentável

A rota de torrefação promoveu a carbonização da matéria-prima (PS e PSWE). Considerando PS, esta rota de conversão relatou redução das relações H/C, diminuindo de 1,75 para 1,11, enquanto O/C reduziu de 0,48 para 0,23. No diagrama estequiométrico, o tratamento PS300 (tratamento de torrefação mais severo) está localizado mais próximo da linhita. Em relação ao PSWE, as relações H/C e O/C reduzem de 1,61 para 0,82. e O/C de 0,67 a 0,31, respectivamente.

A bioexergia química específica variou entre 23,08–25,69 MJ kg⁻¹ para PS e 19,05–22,65 MJ kg⁻¹ para PSWE, mostrando que PS é o produto torrefado com maior conteúdo de bioexergia, mas a torrefação promoveu um maior *upgrade* (~21%) no PS. Como pode ser visto, a torrefação pode efetivamente modificar a matéria-prima, sendo útil como pré-tratamento.

Ambos os cenários selecionados identificaram o PS como a matéria-prima mais favorável para o processo de torrefação. O PS torrefado demonstra maior teor de carbono, resultando em menores relações O/C e H/C, e possui maior poder calorífico (PCS) em comparação ao PSWE. Esta melhoria nas propriedades é benéfica para aumentar a eficiência da utilização dos equipamentos de combustão. A maior densidade energética do PS torrefado leva à redução do consumo de matéria-prima, facilitando a operação das caldeiras. Por exemplo, se uma caldeira com consumo de energia de 10,4 GJ por hora for fornecida com o produto torrefado, serão necessários apenas 402,04 kg por hora de PS300₄₀, em oposição a 448,16 kg por hora de PSWE300₄₀. Além disso, o menor teor de cinzas no PS em comparação com o PSWE é um parâmetro de qualidade crucial para o uso energético, pois a presença de elementos inorgânicos nas cinzas pode afetar negativamente a combustão do combustível e acumular-se nos equipamentos de combustão, levando à formação de crostas corrosivas (Silveira EA et al. 2021). Em termos de retenção potencial de CO₂ (substituindo o óleo diesel por produto torrefado), o PS apresenta uma retenção potencial significativamente superior em comparação com o PSWE, com um aumento de até 74% observado para o PS200₆₀.

No que diz respeito ao produto torrefado, os esforços de investigação subsequentes deverão avaliar minuciosamente os produtos torrefados obtidos nas condições ótimas obtidas. Além disso, as propriedades finais do PS e PSWE torrefado significam uma transformação substancial em direção a produtos semelhantes ao carvão, marcados por diferentes propriedades imediatas (melhor para PSWE torrefado). Portanto, as próximas investigações devem analisar em exames aprofundados, incluindo modelagem numérica do comportamento de combustão (isoconversional e DAEM), proporcionando informações valiosas sobre a cinética de combustão e parâmetros termodinâmicos da biomassa torrefada e pirolisada (Liu H et al. 2020). Além disso, é imperativo buscar a redução de custos e a simplificação de processos e explorar metodologias alternativas de torrefação, como a torrefação oxidativa (Felix CB et al. 2023) e a torrefação catalítica (Silveira EA et al. 2022; (Silveira EA et al. 2021).

5 CONCLUSÃO

Este estudo apresentou uma investigação abrangente sobre o potencial aproveitamento da matéria-prima da semente de pequi (resíduos agroindustriais), tanto na forma de sementes cruas quanto desengorduradas (sem extrativos), como uma fonte promissora de biocombustível por meio da torrefação. A análise estatística (RSM-CCD) permitiu obter modelos reduzidos (quadrático, cúbico e 2FI) para previsão de rendimento sólido e energético, propriedades imediatas, elementar e energéticas, densidade aparente e retenção potencial de CO₂ (na substituição do óleo diesel pela biomassa torrada). como biocombustível). Os modelos obtidos indicam alta significância estatística (p<0,0001), com correlações de regressão com R²>0,9762, enfatizando a confiabilidade da análise realizada. Notavelmente, a temperatura de torrefação foi identificada como o parâmetro mais influente, enquanto o tempo de tratamento desempenhou um papel menor. Além disso, o estudo destaca a importância da remoção extrativa (C) antes da torrefação, pois impacta significativamente a produção de bio carvão e suas propriedades.

Os resultados revelam que a semente de pequi torrada possui maior carbono fixo e menor teor de materiais voláteis e cinzas, apresentando propriedades semelhantes à biomassa lenhosa torrada. O aumento do poder calorífico superior observado, especialmente no caso de PSWE, demonstra o potencial destas matérias-primas como biocombustíveis sólidos, com valorização de até 21%. As conclusões também enfatizam a importância de avaliar vários atributos dos biocombustíveis, sendo a densidade da bioenergia uma consideração fundamental. Além disso, a estimativa da equivalência de combustíveis fósseis e da redução das emissões de CO_2 para os produtos torrefados destaca os potenciais benefícios ambientais da utilização destes biocombustíveis, com reduções significativas nas emissões de CO_2 observadas ao substituir os combustíveis fósseis convencionais por matéria-prima de semente de pequi torrada. Buscar a qualidade do produto torrefado, a necessidade de energia e a retenção potencial de CO_2 , indicou PS como matéria-prima ideal e resultou em uma condição ideal de operação com 265 °C e um tempo de residência de 31 min com um produto torrefado com poder calorífico superior de 23,83MJ kg⁻¹, rendimento energético de 82,11% e uma retenção de CO_2 de 188,65 kg equivalente, considerando a substituição do óleo diesel.

Futuras pesquisas devem se dedicar a uma análise abrangendo exames aprofundados até modelagem numérica do comportamento de combustão. Isso permitirá uma avaliação

minuciosa da cinética de combustão e dos parâmetros termodinâmicos associados à biomassa torrefada. Paralelamente, é crucial buscar estratégias para a redução de custos e simplificação dos processos, além de explorar metodologias alternativas de torrefação.

No que diz respeito ao produto torrefado, os esforços de investigação subsequentes deverão avaliar minuciosamente os produtos torrefados obtidos nas condições ótimas obtidas. Recomenda-se incluir a avaliação do ciclo de vida (ACV) em pesquisas futuras para avaliar o desempenho ambiental e avaliar de forma abrangente as emissões de CO₂ dos processos de torrefação. Essas abordagens não apenas enriquecerão nosso entendimento sobre a viabilidade e eficiência da torrefação da biomassa, mas também abrirão caminho para a adoção mais ampla dessas práticas, promovendo a sustentabilidade energética e ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, J. L. F. et al. 1. Insights into the bioenergy potential of jackfruit wastes considering their physicochemical properties, bioenergy indicators, combustion behaviors, and emission characteristics. **Renewable Energy**, v. 155, p. 1328–1338, 1 ago. 2020.

ALavora. Cultivares de pequi sem espinhos é novidade no mercado. 2022.

Arteaga-Pérez LE, Segura C, Espinoza D, Radovic LR, Jiménez R. **Torrefaction of Pinus radiata and Eucalyptus globulus: A combined experimental and modeling approach to process synthesis.** Energy Sustain Dev 2015;29:13–23. https://doi.org/10.1016/j.esd.2015.08.004.

Arias B, Pevida C, Fermoso J, Plaza MGG, Rubiera F, Pis JJJ. **Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass.** Fuel Process Technol 2008;89:169–75. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.002.

Biagini E, Barontini F, Tognotti L. **Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique.** Ind Eng Chem Res 2006;45:4486–93. https://doi.org/10.1021/ie0514049.

Barbosa T, Santanna Chaves B, Galvão LGO, Rodrigues JS, Cruz Lamas G, Rodrigues MC, et al. Torrefaction Of Wood Construction Waste And Eucalyptus Blends For Biofuel With Enhanced Energy Density And Low Ash Content, Bologna: 2023, p. 157–63. https://doi.org/10.5071/31stEUBCE2023-1CV.2.10.

Chaturvedi S, Singh SV, Dhyani VC, Govindaraju K, Vinu R, Mandal S. Characterization, bioenergy value, and thermal stability of biochars derived from diverse agriculture and forestry lignocellulosic wastes. Biomass Convers Biorefinery 2023;13:879–92. https://doi.org/10.1007/s13399-020-01239-2.

Chen WH, Lee KT, Ho KY, Culaba AB, Ashokkumar V, Juan CJ. Multi-objective operation optimization of spent coffee ground torrefaction for carbon–neutral biochar production. Bioresour Technol 2023;370:128584. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128584.

CORTEZ, L. A. BARBOSA.; LORA, E. E. SILVA.; GÓMEZ, E. OLIVEIRA. 4. Biomassa para energia. [s.l.] Editora Unicamp, 2008.

Chen WH, Lin BJ, Lin YY, Chu YS, Ubando AT, Show PL, et al. **Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges.** Prog Energy Combust Sci 2021;82. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100887.

Chen D, Zhuang X, Gan Z, Cen K, Ba Y, Jia D. **Co-pyrolysis of light bio-oil leached bamboo and heavy bio-oil: Effects of mass ratio, pyrolysis temperature, and residence time on the biochar.** Chem Eng J 2022;437:135253. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135253.

DA SILVA, S. B. et al. Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. **Renewable Energy**, v. 147, p. 1870–1879, 2020.

DYJAKON, A. et al. The Impact of Torrefaction Temperature on the Physical-Chemical Properties of Residual Exotic Fruit (Avocado, Mango, Lychee) Seeds. **Energies**, v. 15, n. 2, 2022.

Dos Santos RCM, Gurgel PC, Pereira NS, Breves RA, de Matos PRR, Silva LP, et al. **Ethyl esters obtained from pequi and macaúba oils by transesterification with homogeneous acid catalysis**. Fuel 2020;259:116206. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116206.

EPE. Balanço Energético Nacional 2023. 2023

Felix CB, Chen W-H, Chang J-S, Park Y-K, Saeidi S, Kumar G. Oxidativetorrefaction of microalgae Chlorella sorokiniana: Process optimization by centralcompositedesign.BioresourTechnol2023;382:129200.https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129200.

GAN, Y. Y. et al. Torrefaction of de-oiled Jatropha seed kernel biomass for solid fuel production. **Energy**, v. 170, p. 367–374, 2019.

GHESTI, G. F. et al. 3. 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.

GONÇALVES MARTINS, J. P. et al. 7. Study of pequi peel pyrolysis: Thermal decomposition analysis and product characterization. **Biomass and Bioenergy**, v. 149, 1 jun. 2021.

Gan YY, Ong HC, Ling TC, Chen WH, Chong CT. **Torrefaction of de-oiled Jatropha seed kernel biomass for solid fuel production.** Energy 2019;170:367–74. https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.026.

Gonzales T da S, Rodrigues PP de O, Lamas GC, Moreira MG, Barcelo R, Silva SM e, et al. A Process Modeling and Simulation Study for Forest Urban Waste Torrefaction. 310 Eur Biomass Conf Exhib 2023:0–6.

González Martínez M, Couce AA, Dupont C, Da D, Perez S, Thiéry S, et al. Torrefaction of cellulose, hemicelluloses and lignin extracted from woody and agricultural biomass in TGA-GC/MS: Linking production profiles of volatile species to biomass type and macromolecular composition The production of volatile species in torrefact 2021. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114350.

Hsu TC, Chang CC, Yuan MH, Chang CY, Chen YH, Lin CF, et al. **Upgrading of Jatropha-seed residue after mechanical extraction of oil via torrefaction.** Energy 2018;142:773–81. https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.046.

IBGE. Produção da extração vegetal e da silvicultura, 2022.

Ivanovski M, Goricanec D, Krope J, Urbancl D. **Torrefaction pretreatment of lignocellulosic biomass for sustainable solid biofuel production.** Energy 2022;240:122483. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122483.

Kethobile E, Ketlogetswe C, Gandure J. Torrefaction of non - oil Jatropha curcasL.(Jatropha)biomassforsolidfuel.Heliyon2020;6.https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05657.

KWOCZYNSKI, Z.; ČMELÍK, J. 11. Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, 20 jan. 2021.

Kader MA, Islam MR, Parveen M, Haniu H, Takai K. **Pyrolysis decomposition of tamarind seed for alternative fuel.** Bioresour Technol 2013;149:1–7. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.032.

LAMAS, G. C. et al. 2. Effect of torrefaction on steam-enhanced co-gasification of an urban forest and landfill waste blend: H2 production and CO2 emissions mitigation. **International Journal of Hydrogen Energy**, 15 ago. 2023.

LOW, Y. W.; YEE, K. F. **13.** A review on lignocellulosic biomass waste into biochar-derived catalyst: Current conversion techniques, sustainable applications and challenges. Biomass and BioenergyElsevier Ltd, , 1 nov. 2021.

Lin B-J, Silveira EA, Colin B, Chen W-H, Pétrissans A, Rousset P, et al. **Prediction** of higher heating values (HHVs) and energy yield during torrefaction via kinetics. Energy Procedia 2019;158:111–6. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.054.

Lamas GC, S. Chaves B, Oliveira PP, Barbosa T, Gonzales T da S, Ghesti GF, et al. **Effect of torrefaction on steam-enhanced co-gasification of an urban forest and landfill waste blend: H2 production and CO2 emissions mitigation.** Int J Hydrogen Energy 2023. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.367.

Lee XJ, Ong HC, Gao W, Ok YS, Chen WH, Goh BHH, et al. Solid biofuel production from spent coffee ground wastes: Process optimisation, characterisation and kinetic studies. Fuel 2021;292:120309. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120309.

Lee JW, Kim YH, Lee SM, Lee HW. Optimizing the torrefaction of mixed softwood by response surface methodology for biomass upgrading to high energy density. Bioresour Technol 2012;116:471–6. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.122.

Li R, Wu C, Zhu L, Hu Z, Xu J, Yang Y, 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 Process Technol 2021;222:106983. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106983.

Liu H, Ahmad MS, Alhumade H, Elkamel A, Sammak S, Shen B. A hybrid kinetic and optimization approach for biomass pyrolysis: The hybrid scheme of the isoconversional methods, DAEM, and a parallel-reaction mechanism. Energy Convers Manag 2020;208:112531. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112531.

MARAFON, A. C. et al. 6. Uso da Biomassa para a Geração de Energia. [s.d.].

Miranda MR da S, Veras CAG, Ghesti GF. **Charcoal production from waste pequi seeds for heat and power generation.** Waste Manag 2020;103:177–86. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.025.

Madanayake BN, Gan S, Eastwick C, Ng HK. Thermochemical and structural changes in Jatropha curcas seed cake during torrefaction for its use as coal co-firing feedstock. Energy 2016;100:262–72. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.097.

Marques Cardoso CM, Zavarize DG, Gama Vieira GE. **Transesterification of Pequi** (Caryocar brasiliensis Camb.) bio-oil via heterogeneous acid catalysis: Catalyst preparation, process optimization and kinetics. Ind Crops Prod 2019;139:111485. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111485.

Manatura K, Chalermsinsuwan B, Kaewtrakulchai N, Kwon EE, Chen WH. Machine learning and statistical analysis for biomass torrefaction: A review. Bioresour Technol 2023;369:128504. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128504.

Nam H, Capareda S. Experimental investigation of torrefaction of two agricultural wastes of different composition using RSM (response surface methodology). Energy 2015;91:507–16. https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.064.

O'Shea N, Arendt EK, Gallagher E. Dietary fibre and phytochemical characteristics of fruit and vegetable by-products and their recent applications as novel ingredients in food products. Innov Food Sci Emerg Technol 2012;16:1–10. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.06.002.

Oliveira T, Albert PL. Effects of torrefaction on energy properties of Eucapytus grandis wood. Cerne 2009;15:446–52.

Protásio T de P, Bufalino L, Tonoli GHD, Guimarães Junior MG, Trugilho PF, Mendes LM. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: Characterization and comparison with fossil fuels. BioResources 2013;8:1166–85. https://doi.org/10.15376/biores.8.1.1166-1185.

SILVEIRA, E. A. et al. 10. Numerical modeling and experimental assessment of sustainable woody biomass torrefaction via coupled TG-FTIR. **Biomass and Bioenergy**, v. 146, 1 mar. 2021.

Santos RM, Santos AO, Sussuchi EM, Nascimento JS, Lima ÁS, Freitas LS. **Pyrolysis of mangaba seed: Production and characterization of bio-oil.** Bioresour Technol 2015;196:43–8. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.060.

Silva TA, De Assunção RMN, Vieira AT, De Oliveira MF, Batista ACF. Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (Caryocar brasiliense Camb.): Production and thermogravimetric studies. Fuel 2014;136:10–8. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.035.

Silveira EA, Santanna Chaves B, Macedo L, Ghesti GF, Evaristo RBW, Cruz Lamas G, et al. A hybrid optimization approach towards energy recovery from torrefied waste blends. Renew Energy 2023;212:151–65. https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.05.053.

SOKHANSANJ, S.; STAFFAN MELIN, C.; SEBNEM MADRALI, C. **12. Status** overview of torrefaction technologies A review of the commercialisation status of biomass torrefaction Executive Summary. [s.l: s.n.].

Silveira EA, Luz S, Candelier K, Macedo LA, Rousset P. An assessment of biomass torrefaction severity indexes. Fuel 2021;288:119631. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119631.

Santanna MS, Silveira EA, Caldeira-Pires A. **Thermochemical pathways for municipal lignocellulosic waste as biofuel. 29th Eur.** Biomass Conf. Exhib., 2021. https://doi.org/10.5071/29thEUBCE2021-3DV.6.8.

Santanna MS, Bastos RS, Silveira EA, Caldeira-pires A, Souto NPB, Chaves BS. URBAN LIGNOCELLULOSIC WASTE POTENTIAL AS BIOFUEL. 18th Brazilian Congr. Therm. Sci. Eng., ABCM, Brazi; 2020.

Santanna MS, Silveira EA, Macedo L, Galvão LGO, Caldeira-Pires A. **Torrefaction** of lignocellulosic municipal solid waste: thermal upgrade for energy use. 28th Eur. Biomass Conf. Exhib., Marseille: 2020, p. 188–91. https://doi.org/10.5071/28thEUBCE2020-1DV.1.34.

Silveira EA, Luz SM, Leão RM, Rousset P, Caldeira-Pires A. Numerical modeling and experimental assessment of sustainable woody biomass torrefaction via coupled TG-FTIR. Biomass and Bioenergy 2021;146. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.105981.

Singh S, Chakraborty JP, Mondal MK. Optimization of process parameters for torrefaction of Acacia nilotica using response surface methodology and characteristics of torrefied biomass as upgraded fuel. Energy 2019;186:115865. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.115865.

Song G, Shen L, Xiao J. Estimating specific chemical exergy of biomass from basic analysis data. Ind Eng Chem Res 2011;50:9758–66. https://doi.org/10.1021/ie200534n.

Silveira EA, Santanna MS, Barbosa Souto NP, Lamas GC, Galvão LGO, Luz SM, et al. Urban lignocellulosic waste as biofuel: thermal improvement and torrefaction kinetics. J Therm Anal Calorim 2023;148:197–212. https://doi.org/10.1007/s10973-022-11515-0.

Silveira EA, Luz S, Candelier K, Macedo LA, Rousset P. An assessment of biomass torrefaction severity indexes. Fuel 2021;288:119631. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119631. Surup GR, Trubetskaya A, Tangstad M. Charcoal as an alternative reductant in ferroalloy production: A review. Processes 2020;8:1–41. https://doi.org/10.3390/pr8111432.

Uçar S, Karagöz S. The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties. J Anal Appl Pyrolysis 2009;84:151–6. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.01.005.

VERA, R. V. et al. 8. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE FRUTOS DO PEQUIZEIRO (Caryocar brasiliense Camb.) NO ESTADO DE GOIÁS. Pesquisa Agropecuária Tropical, [s.d.].

Xu J, Huang M, Hu Z, Zhang W, Li Y, Yang Y, et al. **Prediction and modeling of the basic properties of biomass after torrefaction pretreatment.** J Anal Appl Pyrolysis 2021;159:105287. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105287.

Worasuwannarak N, Sonobe T, Tanthapanichakoon W. **Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique**. J Anal Appl Pyrolysis 2007;78:265–71. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.08.002.

ZOGHLAMI, A.; PAËS, G. 5. Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. Frontiers in ChemistryFrontiers Media S.A., , 18 dez. 2019.

Zhang Y, Yao A, Song K. Torrefaction of cultivation residue of Auricularia auricula-judae to obtain biochar with enhanced fuel properties. Bioresour Technol 2016;206:211–6. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.099.

ANEXO C - Termo de Ciência

Eu, Rafaela Nair D' Alessandro Rodrigues Barcelo, aluno(a) do curso de Ciências Mecânicas da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, matriculado sob o número 21/0034734, manifesto ciência da legislação específica de direitos autorais e do crime de falsidade ideológica, a saber:

LEI Nº 9.610, DE 19 DE FEVEREIRO DE 1998. Altera, atualiza e consolida a legislação sobre direitos autorais e dá outras providências.

ART. 299 DO CÓDIGO PENAL BRASILEIRO. Dispõe sobre o crime de Falsidade Ideológica:

"Omitir, em documento público ou particular, declaração que dele devia constar, ou nele inserir ou fazer inserir declaração falsa ou diversa da que devia ser escrita, com o fim de prejudicar direito, criar obrigação ou alterar a verdade sobre fato juridicamente relevante: Pena - reclusão, de um a cinco anos, e multa, se o documento é público, e reclusão de um a três anos, e multa, se o documento é público, e reclusão de um a três anos, e multa, se o documento é prevalecendo-se do cargo, ou se a falsificação ou alteração é de assentamento de registro civil, aumenta-se a pena de sexta parte."

Declaro também que este trabalho, apresentado como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Mecânicas, é de minha autoria e que as devidas citações foram feitas. Por ser verdade firmo a presente declaração.

Brasília-DF, 12/04/2024

Assinatura do Aluno