



**MODELAGEM NUMÉRICA DO
TRATAMENTO TÉRMICO DE
BIOMASSA**

PEDRO PAULO DE OLIVEIRA RODRIGUES

**PROJETO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**MODELAGEM NUMÉRICA DO
TRATAMENTO TÉRMICO DE
BIOMASSA**

PEDRO PAULO DE OLIVEIRA RODRIGUES

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

PROJETO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

BRASÍLIA-DF, 11 DE MAIO DE 2022.

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**MODELAGEM NUMÉRICA DO
TRATAMENTO TÉRMICO DE
BIOMASSA**

PEDRO PAULO DE OLIVEIRA RODRIGUES

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO MECÂNICO.

APROVADA POR:

Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira, ENM/UnB
Orientador

Prof. Dr. Armando de Azevedo Caldeira-Pires, ENM/UnB
Examinador interno

Prof. Dr. Mário Benjamim Baptista de Siqueira, ENM/UnB
Examinador interno

BRASÍLIA, 11 DE MAIO DE 2022.

FICHA CATALOGRÁFICA

PEDRO PAULO DE OLIVEIRA RODRIGUES

MODELAGEM NUMÉRICA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE BIOMASSA

2022, 65p., 201x297 mm

(ENM/FT/UnB, Engenheiro Mecânico, Engenharia Mecânica, 2022)

Projeto de Graduação - Universidade de Brasília

Faculdade de Tecnologia - Departamento de Engenharia Mecânica

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Rodrigues, P. P. O (2022). MODELAGEM NUMÉRICA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE BIOMASSA. Projeto de Graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 65p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: PEDRO PAULO DE OLIVEIRA RODRIGUES

TÍTULO: MODELAGEM NUMÉRICA DO TRATAMENTO TÉRMICO DE BIOMASSA.

GRAU: Engenheiro Mecânico ANO: 2022

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias deste projeto de graduação 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 deste projeto de graduação pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

PEDRO PAULO DE OLIVEIRA RODRIGUES

pedropaulo9334@gmail.com

Agradecimentos

Eu começo deixando meus agradecimentos a Deus, por ter me guiado de modo a chegar até aqui.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Joventino Rodrigues Sobrinho e Vanda Tavares de Oliveira, por todo o trabalho duro, empenho e energia depositado por eles para que eu pudesse chegar onde estou hoje. Eu deixo aqui minha imensa gratidão a tudo que pude aprender com esses dois ao longo desses 26 anos de vida, a todos os valores transmitidos a mim por eles, por todos os puxões de orelha que recebi nos momentos em que estava errado, por todos os empurrões que recebi quando estava certo, por todas as palavras de conforto que recebi quanto precisei, por tudo que sou hoje.

Gostaria de deixar aqui meu agradecimento aos meus demais familiares, em especial a minha irmã, Maisa Isabela Rodrigues, que esteve presente ativamente ao longo de toda a minha criação e meu desenvolvimento como pessoa, que foi a minha figura de inspiração ao longo de toda a minha trajetória acadêmica, por ser a pessoa que sempre esteve do meu lado e sempre me entendeu nos momentos mais difíceis, deixo aqui minha eterna gratidão a você, por sempre estar do meu lado como uma figura de apoio, como meu porto seguro. Deixo aqui meu agradecimento também a minhas outras duas irmãs, Marina Daliane Rodrigues e Maria Isabel Rodrigues por suas imensas contribuições em minha vida, por todo o papel que vocês desempenharam na formação de minha personalidade e por todo o apoio prestado por vocês duas para que eu conseguisse chegar até aqui.

Quero agradecer aqui também a minha segunda família, Uly, Thainan e Wandinha, por todas as alegrias que vocês me proporcionaram em todos os momentos que passamos juntos, por tudo que tivemos a oportunidade de aprender uns com os outros. Com vocês eu tive a oportunidade de aprender mais sobre uma infinidade de contextos dos quais eu não fazia parte, sobre empatia, sobre ser uma pessoa mais sensível. As lições de vida que aprendi com vocês eu vou carregar para o resto de minha vida e sou infinitamente grato a vocês três por tudo isso.

Gostaria de agradecer as amizades que formei ao longo da minha graduação na Universidade de Brasília, em especial ao João Pedro, ao Gilberto, Camila, Fernando, Rodrigo, Jhonata, Grande, Mateus Chavier, Izael, Yvis, Vitinho, Rafael, José e Tadeu por todos os perrengues que passamos juntos, por conseguirem trazer felicidade a qualquer momento, por pior que fosse. Deixo aqui minha gratidão por todas as experiências incríveis que tive o

prazer de passar com vocês.

Deixo aqui também meus agradecimentos a minha companheira Marcella Martins por todo o amor, por todos os momentos que passamos juntos na reta final de minha graduação, por todas as noites em claro dentro daquela biblioteca, por toda a parceria que construímos, por todo o apoio que você me deu, mesmo que sem perceber. Gostaria de agradecer às pessoas que você agregou a minha família, Eleuza e Juliana, por todo o apoio que essas duas me deram ao longo deste percurso.

Deixo aqui minha gratidão à Universidade de Brasília, por tudo que tive a oportunidade de aprender, por todas as lições de vida que recebi, por todo o meu crescimento como pessoa dentro desse lugar.

Agradeço também meu professor orientador Edgar Amaral Silveira por toda a orientação prestada por ele para a realização deste trabalho e por tudo que aprendi com ele ao longo da construção dessa pesquisa. Deixo aqui minha gratidão aos membros da banca Armando de Azevedo Caldeira Pires e Mário Benjamim Baptista de Siqueira, por suas contribuições para conclusão deste trabalho.

Resumo

A biomassa, como biocombustível, apresenta diversas desvantagens, como baixa densidade energética, alto teor de umidade e de oxigênio. Diferentes processos pertencentes à rota de conversão termoquímica podem ser aplicados para mitigar os eventuais problemas intrínsecos da biomassa *in natura*. A torrefação consiste em um pré-tratamento da biomassa, em que a mesma é sujeita a temperaturas entre 200 e 300 °C em uma atmosfera inerte ou parcialmente oxidativa, de modo a promover melhorias nas propriedades energéticas da biomassa e agregar valor a este biocombustível. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho consistiu na construção de um código em Python para analisar o processo de transferência de calor e massa durante o tratamento de torrefação da espécie *Eucalyptus grandis*. O modelo numérico foi estabelecido para duas condições. Na primeira, o modelo cinético em 0D foi criado para predição da perda de massa em um ponto (0D), aplicando uma aproximação de dois passos para as reações químicas, discretizada pela evolução no tempo de quatro pseudocomponentes. Na segunda, foi feita a análise da composição elementar dos pseudocomponentes discretizados no modelo, de modo a obter as entalpias de reação de cada um deles e assim estimar a energia liberada ao longo do processo. Com a análise de composição elementar foram definidas a condutividade térmica nas direções paralela e perpendicular às fibras da madeira, e o calor específico a pressão constante. Os resultados numéricos obtidos forneceram informações importantes para o desenvolvimento e otimização dos parâmetros de processo de reatores de conversão de biomassa.

Palavras-chave: modelo, torrefação, cinética de perda de massa, geração de calor.

Abstract

Biomass, as a biofuel, has several disadvantages, such as low energy density, and high moisture and oxygen content. Different processes pertaining to the thermochemical conversion route can be applied to mitigate any intrinsic problems of biomass *in natura*. Torrefaction pretreatment is a thermochemical technique where the biomass is subjected to temperatures between 200 and 300°C in an inert or partially oxidative atmosphere to promote an energetic upgrade, adding value to this biofuel. Therefore, the present work's objective is to build a python script to analyze heat and mass transfer during torrefaction treatment of Eucalyptus Grandis. The numerical modeling was established for two conditions. First, a 0D kinetic model was built to predict the mass loss dynamics at one point (0D), applying a two-step consecutive reactions approximation discretized by the evolution of four pseudocomponents. Second, the analysis of the elemental composition of the pseudocomponents discretized in the model was carried out, in order to obtain the enthalpies of reaction of each one of them and thus estimate the energy released during the process. With the elemental composition analysis, the thermal conductivity in the parallel and perpendicular directions to the wood fibers, and the specific heat at constant pressure were defined. Numerical results provide useful information for biomass conversion reactor development and optimization of process parameters.

Keywords: model, torrefaction, mass loss kinetics, heat generation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	2
1.1.1	OBJETIVO GERAL	2
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
1.2	BIBLIOMETRIA	2
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1	BIOMASSA	5
2.2	TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM MEIO SÓLIDO	6
2.3	TORREFAÇÃO	9
2.4	MODELOS DE PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS AO LONGO DO PROCESSO DE TORREFAÇÃO	9
3	MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1	MATERIAIS	11
3.2	MÉTODOS	14
3.2.1	MODELAGEM DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA BIOMASSA	14
3.2.2	MODELAGEM DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DOS PSEUDOCOMPONENTES VOLÁTEIS	16
3.2.3	MODELAGEM DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DOS PSEUDOCOMPONENTES SÓLIDOS	19
3.2.4	MODELAGEM DA ENTALPIA DE REAÇÃO DOS PSEUDOCOMPONENTES VOLÁTEIS	20
3.2.5	MODELAGEM DA ENTALPIA DE REAÇÃO DOS PSEUDOCOMPONENTES SÓLIDOS	22
3.2.6	MODELAGEM DA ENERGIA LIBERADA AO LONGO DO PROCESSO DE TERMODEGRADAÇÃO	23
3.2.7	MODELAGEM DA MASSA ESPECÍFICA DA BIOMASSA AO LONGO DO PROCESSO DE TERMODEGRADAÇÃO	24
3.2.8	MODELAGEM DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA BIOMASSA AO LONGO DO PROCESSO DE TERMODEGRADAÇÃO	25
3.2.9	MODELAGEM DO CALOR ESPECÍFICO A PRESSÃO CONSTANTE	26

4	RESULTADOS	27
4.1	CINÉTICA DE TERMODEGRADAÇÃO E COMPOSIÇÃO ELEMENTAR	27
4.2	ENTALPIA DE FORMAÇÃO E TAXA DE GERAÇÃO DE CALOR	34
4.3	CALOR ESPECÍFICO DA BIOMASSA SÓLIDA	38
4.4	CONDUTIVIDADE TÉRMICA	38
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
A	MÉTODO DE DIFERENÇAS FINITAS	49
A.1	DISCRETIZAÇÃO DO DOMÍNIO	49
A.2	APROXIMAÇÃO POR SÉRIE DE TAYLOR	50

LISTA DE FIGURAS

1.1	Diagrama representativo do operador de pesquisa feito para a plataforma da Web of Science.....	3
2.1	Curvas de degradação das principais substâncias macromoleculares da madeira (CHEN; PENG; BI, 2015).	6
2.2	Representação do balanço de energia de um cubo de tamanho infinitesimal.....	7
3.1	Fluxograma do experimento de termodegradação do <i>Eucalyptus grandis</i> . Aparato experimental: Cilindro de N_2 (1), Válvula de controle de fluxo (2), Máquina de ensaio termogravimétrico SDT Q600 TA (3), Máquina de análise termogravimétrica TGA/FTIR (4), Computador (5) (SILVEIRA et al., 2021), adaptado.	12
3.2	Curvas de perda de massa experimentais obtidas por Silveira et al. (2021) para experimentos de torrefação a 210, 230, 250, 270 e 290 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C·min ⁻¹	13
3.3	Diagrama representativo do balanço de massa para degradação de biomassa lignocelulósica.	15
4.1	Massa normalizada ao final dos tratamentos de termodegradação em função do passo de tempo.	27
4.1	Massa normalizada ao final dos tratamentos de termodegradação em função do passo de tempo (Continuação).	28
4.2	Curvas de perda de massa do modelo 0D obtidas pelo método de Euler regressivo pra $\Delta t = 0,01$ s	29
4.3	Correlação entre os dados obtidos pelo modelo de termodegradação e os dados obtidos experimentalmente por Silveira et al. (2021).	29
4.3	Correlação entre os dados obtidos pelo modelo de termodegradação e os dados obtidos experimentalmente por Silveira et al. (2021) (Continuação).	30
4.4	Curvas de predição dos pseudocomponentes A, B, C, V_1 e V_2 ao longo do tempo, para temperaturas final de processo de 210°C, 230°C, 250°C, 270°C e 290°C.....	31

4.5	Composição elementar e proporção de espécies químicas no material volatilizado. A parte externa do gráfico ilustra a composição elementar, a parte interna a proporção das espécies químicas, presentes nos pseudocomponentes V_1 e V_2	32
4.6	Composição elementar dos pseudocomponentes sólidos A , B e C	33
4.7	Entalpia de formação dos pseudocomponentes voláteis, num intervalo de temperatura de 420 a 580 °k.	35
4.8	Poder calorífico superior dos pseudocomponentes A , B e C em função da temperatura da biomassa.	35
4.9	Estimativa da entalpia de reação dos pseudocomponentes A , B e C em função da temperatura da biomassa.	36
4.10	Taxa de geração definida para as simulações 1, 2, 3, 4 e 5.	37
4.11	Calor específico a pressão contante definido em função da temperatura, para os pseudocomponentes A , B e C	38
4.12	Comparação entre a condutividade térmica obtida no modelo proposto e a condutividade obtida experimentalmente, por Grønli (1996), para as direções paralela e perpendicular ao sentido de crescimento das fibras da madeira	39
4.13	Simulação da evolução, da massa específica da biomassa seca e torrefada e das condutividades térmicas nas direções paralela e perpendicular ao sentido de crescimento das fibras da madeira (continuação).	40
A.1	Discretização de um domínio unidimensional de comprimento l em seis pontos igualmente espaçados.	49
A.2	Função arbitrária u definida para um ponto x_i do domínio e seus vizinhos mais próximos.	50
A.3	Comparação entre os diferentes métodos de aproximação por série de Taylor para cálculo da primeira derivada.	51

LISTA DE TABELAS

1.1	Tabela dos quinze artigos mais bem avaliados pelo método de Ordinatío.	4
2.1	Resumo dos estudos dos modelos de termodegradação de duas etapas reacionais, para tratamentos de torrefação.	10
3.1	Dados experimentais definidos por Silveira et al. (2021) para avaliação da termodegradação do <i>Eucalyptus grandis</i> sob diferentes condições de temperatura.	12
3.2	Parâmetros de cinética reacional do <i>Eucalyptus grandis</i> , definidos por Silveira et al. (2021).	12
3.3	Análise elementar das amostras de <i>Eucalyptus grandis in natura</i> e as resultantes dos experimentos de torrefação (SILVEIRA et al., 2021).	13
3.4	Massa molar dos elementos químicos presentes na biomassa.	13
3.5	Parâmetros utilizados para a predição da condutividade térmica efetiva na direção paralela e perpendicular ao sentido das fibras da madeira.	14
3.6	Coefficientes do polinômio interpolador do calor específico a pressão constante e da entalpia de formação das espécies químicas volatilizadas durante o tratamento de torrefação.	21
3.6	Coefficientes do polinômio interpolador do calor específico a pressão constante e da entalpia de formação das espécies químicas volatilizadas durante o tratamento de torrefação (continuação).	21
4.1	Análise elementar dos pseudocomponentes sólidos e voláteis, propostos no modelo do problema, e proporção das espécies químicas presente no material volátil definido nas simulações para o <i>Eucalyptus grandis</i>	34

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento do ser humano como sociedade sempre esteve ligado a manipulação de fontes de energia, seja pelo o fogo para cocção de alimentos e proteção contra o frio e potenciais predadores, ou pela queima de combustíveis fósseis para implementação de complexos sistemas de produção. Como apresentado por [Steinberger e Roberts \(2010\)](#), existe uma relação de proporcionalidade entre o Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) e a quantidade de energia per capita consumida, em que países com alto IDH apresentam consumo de energia elevado se comparado a países de baixo IDH.

Na incessante busca por fontes de energia seguras e capazes de apoiar a demanda energética, as populações tem se apoiado em combustíveis fósseis. Como mostra o balanço feito pela IEA (*International Energy Agency*), 58,4 % da energia produzida no mundo em 2018 advinha de combustíveis fósseis ([IEA, 2020](#)). Em meio ao cenário de discussões sobre o impacto ambiental causado pela utilização destes combustível e projeções de esgotamento de suas reservas, a busca por novas fontes de energia ou aprimoramento de fontes já existentes tem sido tema para realização de pesquisas.

No Brasil, o contexto de utilização das matrizes energéticas é diferente. Como apresentado no relatório anual da EPE (Empresa de Pesquisa Energética), a proporção de energia gerada a partir de combustíveis fósseis corresponde a 39,6 % do total gerado no país ([ENERGIA, 2020](#)). Ainda no mesmo relatório, é apresentado que 45 % da energia é gerada a partir de fontes renováveis, sendo as fontes hídricas e de biomassa as de maior peso. Dentre as biomassas, as mais utilizadas para geração de energia são oriundas do bagaço de cana de açúcar, lenha e carvão vegetal.

Como apresentado pelo [IBGE \(2021\)](#), com ano base de 2019, no que diz respeito a biomassa extraída de florestas plantadas no Brasil, 99 % da produção de carvão vegetal e 86 % da produção de lenha vem de plantios comerciais de espécies de eucalipto. Pela classificação da [Embrapa \(2021\)](#) as espécies de eucalipto mais difundidas nas florestas plantadas brasileiras são *E. saligna*, *E. urophylla*, *E. viminalis* e *E. grandis*, sendo a espécie *Eucalyptus grandis* abordada no presente trabalho.

A biomassa, em sua forma bruta, apresenta propriedades que limitam seu potencial energético e dificultam uso de forma direta como combustível, como os teores de umidade e voláteis. Com o intuito de minimizar o teor de umidade e a concentração de voláteis, alguns tratamentos térmicos são feitos sobre a biomassa, aumentando o teor de carbono fixo e poder calorífico deste combustível. O tratamento agrega maior valor comercial à biomassa, criando um cenário mais competitivo entre os combustíveis disponíveis no mercado.

Devido ao tempo e aos intervalos de temperatura de processo, entre 200 e 300 °C, a torrefação é um pré tratamento de biomassa com alto potencial para ser empregado na cadeia produtiva desse combustível, como apresentado em [Silva et al. \(2017\)](#). Devido a natureza do procedimento, este é um tratamento que demanda um gasto energético e agrega custos ao material produzido. Sendo assim, os modelos de previsão da avaliação das propriedades termo-físicas da biomassa durante o tratamento são de suma importância para minimização dos gastos energéticos e custo de produção da biomassa tratada.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho foi modelar e analisar o processo de cinética de degradação termoquímica e avaliar a mudança das propriedades termo-físicas ao longo de tratamentos de termodegradação para a espécie *Eucalyptus grandis*.

1.1.2 Objetivos específicos

- Implementar um modelo de cinética de perda de massa;
- Definir um modelo para prever as propriedades termo-físicas inerentes ao processo de condução de calor em meio sólido;
- Implementar os modelos propostos em rotinas de código aberto definidas em Python.

1.2 Bibliometria

Para revisão bibliográfica acerca do tema de pesquisa, foram definidas algumas palavras chaves, sendo elas: biomassa, pirólise, torrefação, transferência de calor e modelagem. A pesquisa dos artigos foi realizada na base de dados da *Web of Science*, sendo definido que os artigos pesquisados deveriam abordar o temas relacionados a modelos de previsão de propriedades termo-físicas de biomassas sujeitas a tratamentos de termodegradação. O operador de pesquisa foi organizado conforme a [Figura 1.1](#).

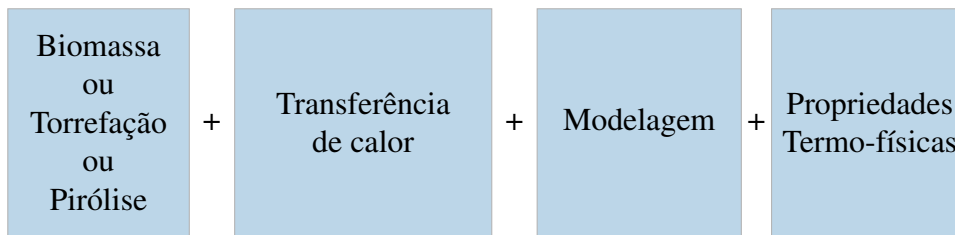


Figura 1.1: Diagrama representativo do operador de pesquisa feito para a plataforma da Web of Science.

Com o intuito de encontrar o maior número de artigos com as palavras chave do operador apresentado na [Figura 1.1](#), elas foram traduzidas para o inglês e organizadas da seguinte forma: ("Biomass"OR "Pyrolysis"OR "Torrefaction") AND ("Heat transfer") AND ("Modeling") AND ("thermophysical properties").

Na pesquisa realizada foi utilizado um único filtro para que o resultado retornasse apenas artigos científicos. Na busca foi obtida uma lista de 105 artigos. Para categorizar os artigos como relevantes ou não foi feita análise de títulos alinhados ao tema de pesquisa, que resultou em 50 artigos classificados como relevantes.

Para pontuar os artigos com títulos alinhados ao tema foi utilizado o método de Ordinatoio, que avalia os artigos de acordo com o ano de publicação, número de citações e fator de impacto da revista em que o artigo foi publicado. Segundo [Kovaleski, Pagani et al. \(2019\)](#), o índice de Ordinatoio pode ser definido pela [Equação 1.1](#), em que o fator α varia de 1 a 10, quando α se aproxima de 1 o índice prioriza os artigos mais antigo, quando se aproxima de 10 os artigos mais novos são priorizados. Neste caso, o valor de α utilizado foi 10, pois o objetivo foi pesquisar o que há de mais recente sobre o tema.

$$IO = \frac{JCR}{1000} + \alpha[10 - (RY - PY)] + CI \quad (1.1)$$

Como apresentado na [Tabela 1.1](#), foram selecionados os quinze artigos mais pontuados de acordo com o método de Ordinatoio.

Tabela 1.1: Tabela dos quinze artigos mais bem avaliados pelo método de Ordinatío.

Autores	Títulos	Ind. Ordinatío
Singh, RI; Brink, A; Hupa, M	CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification	214,725
Gronli, MG; Melaaen, MC	Mathematical model for wood pyrolysis - Comparison of experimental measurements with model predictions	147,421
Ku, XK; Li, T; Lovas, T	CFD-DEM simulation of biomass gasification with steam in a fluidized bed reactor	101,871
Oevermann, M; Gerber, S; Behrendt, F	Euler-Lagrange/DEM simulation of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor	88,787
Calonaci, M; Grana, R; Hemings, EB; Bozzano, G; Dente, M; Ranzi, E	Comprehensive Kinetic Modeling Study of Bio-oil Formation from Fast Pyrolysis of Biomass	84,421
Lathouwers, D; Bellan, J	Modeling of dense gas-solid reactive mixtures applied to biomass pyrolysis in a fluidized bed	82,083
Sutkar, VS; Deen, NG; Kuipers, JAM	Spout fluidized beds: Recent advances in experimental and numerical studies	61,871
Bates, RB; Ghoniem, AF	Modeling kinetics-transport interactions during biomass torrefaction: The effects of temperature, particle size, and moisture content	61,578
Huang, HJ; Ramaswamy, S	Modeling Biomass Gasification Using Thermodynamic Equilibrium Approach	57,277
Gascoin, N; Gillard, P; Dufour, E; Toure, Y	Validation of transient cooling modeling for hypersonic application	50,38
Huang, XY; Rein, G	Thermochemical conversion of biomass in smouldering combustion across scales: The roles of heterogeneous kinetics, oxygen and transport phenomena	48,539
Janssens, ML	Modeling of the thermal degradation of structural wood members exposed to fire	41,925
Perre, P	Multiscale Modeling of Drying as a Powerful Extension of the Macroscopic Approach: Application to Solid Wood and Biomass Processing	47,988
Melaaen, MC	Numerical analysis of heat and mass transfer in drying and pyrolysis of porous media	45,96
Feng, Y; Qin, J; Zhang, SL; Bao, W; Cao, Y; Huang, HY	Modeling and analysis of heat and mass transfers of supercritical hydrocarbon fuel with pyrolysis in mini-channel	43,947

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Biomassa

Como apresentado por [Klass \(1998\)](#), a biomassa é definida como qualquer material vegetal ou derivados, que possam ser renováveis num período de tempo inferior a cem anos. Neste caso, a biomassa engloba todo material de origem vegetal ou animal, uma vez que ela sempre entra como alimento em algum ponto da cadeia alimentar. Sendo assim, o termo biomassa engloba toda a matéria orgânica oriunda de animais, uma vez que estes sempre consomem material vegetal em algum nível da cadeia alimentar. Os combustíveis fósseis, como petróleo e carvão mineral, não se enquadram nessa definição, pois, mesmo que oriundo de matéria vegetal não se renovam em um período de menos de cem anos.

O material lenhoso, tecnicamente conhecido como biomassa lignocelulósica, é composto essencialmente por celulose, hemicelulose e lignina, como apresentado por [Klock et al. \(2005\)](#). Como descrito pelos autores, além destes compostos, existem também componentes de baixo peso molecular, que são particulares de cada espécie, caracterizados como extrativos e substâncias minerais.

[Mohan, Jr e Steele \(2006\)](#) apresentam as definições de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e minerais. Para os autores, a celulose é um componente estrutural da madeira e compões de 40 a 50 % do peso da madeira seca, sendo um polímero composto por longas cadeias formadas por β -D-glicose. A hemicelulose é o segundo componente mais abundante, e representa de 25 a 35 % do peso da madeira seca, composta pela mistura de vários polímeros monossacarídeos como a glicose, manose, galactose, xilose, arabinose e resíduos de ácido 4-O-metil glucurônico e ácido galacturônico. A lignina compões de 23 a 33 % do peso da madeira seca e tem a função de proteger os tecidos vegetais contra a ação microbiana e fúngica, e consiste numa resina de reticulado amorfo sem estrutura exata. Os extrativos e substâncias minerais apresentam baixa proporção no peso total da biomassa seca se comparados com os componentes citados anteriormente, e são formados por substâncias orgânicas e minerais, respectivamente, como substâncias específicas para cada espécie.

Como apresentado por [Chen, Peng e Bi \(2015\)](#), as principais substâncias encontradas nas estruturas celulares da madeira se degradam de forma diferente, em função da temperatura ([Figura 2.1a](#)). Os autores submetem a celulose, hemicelulose, lignina, xilose e glicose a diferentes condições de temperatura, em um ambiente inerte por tempo suficiente para que a perda de massa entrasse em regime permanente dentro de cada patamar de temperatura estabelecido, de modo a mapear a perda de massa dessas substâncias em função da temperatura. Como apresentado pelos autores e apresentado, a termodegradação da celulose ocorre num intervalo de temperatura de 315 a 400 °C, da lignina de 160 a 900 °C e da hemicelulose, o constituinte com pico de degradação a temperatura mais baixa, entre 220 a 315 °C ([Figura 2.1b](#)).

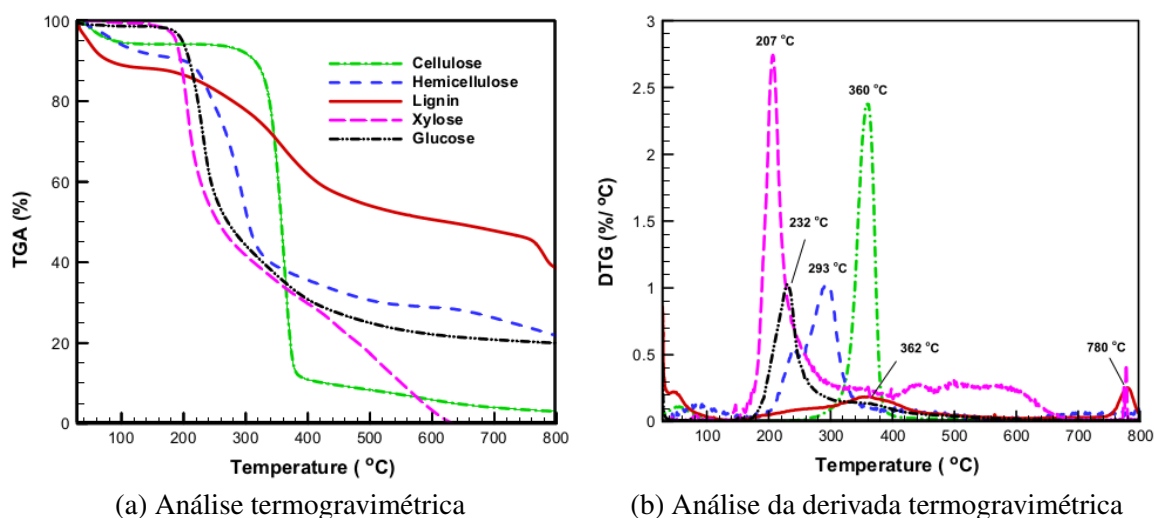


Figura 2.1: Curvas de degradação das principais substâncias macromoleculares da madeira ([CHEN; PENG; BI, 2015](#)).

Como ilustrado na [Figura 2.1b](#), a termodegradação da celulose e hemicelulose ocorrem de forma abrupta, com picos de taxa de perda de massa em 207 e 360 °C, respectivamente. Para da lignina, a perda de massa ocorre de forma mais gradual, com picos de degradação em 362 e 780 °C.

2.2 Transferência de calor em meio sólido

Como apresentado em [Cengel \(2014\)](#), a taxa de variação de energia em um elemento infinitesimal é balanceada pela quantidade de calor que atravessa as fronteiras do elemento, bem como pela geração interna de energia do mesmo, como apresentado na [Figura 2.2](#), em que o fluxo de energia é ilustrado em um elemento infinitesimal.

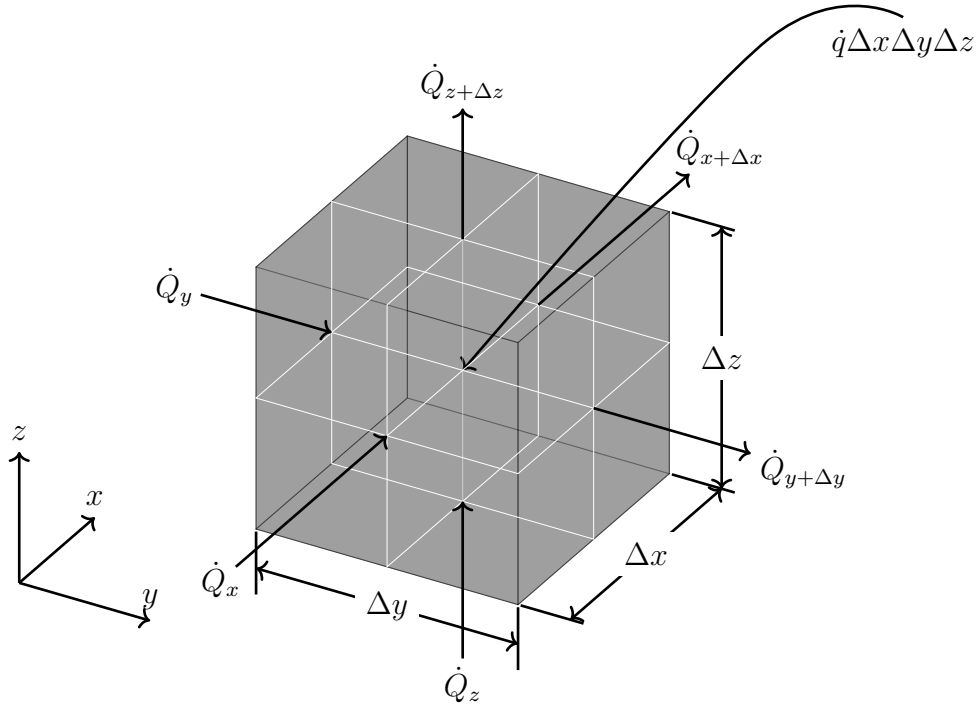


Figura 2.2: Representação do balanço de energia de um cubo de tamanho infinitesimal.

Fazendo um balanço de energia do processo ilustrado na [Figura 2.2](#), a [Equação 2.2](#) é obtida, em que o termo da variação de energia global do elemento (ΔE) pode ser modelado de acordo com a [Equação 2.3](#), como apresentado em [Bergman et al. \(2011\)](#). Escrevendo a massa em termos da massa específica (ρ) e do volume do elemento infinitesimal, definido pela [Equação 2.1](#), e substituindo [Equação 2.3](#) em [Equação 2.2](#), a [Equação 2.4](#) é obtida como forma de balancear a energia do sistema pala variação da temperatura no elemento em análise.

$$V = \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2.1)$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \dot{Q}_x - \dot{Q}_{x+\Delta x} + \dot{Q}_y - \dot{Q}_{y+\Delta y} + \dot{Q}_z - \dot{Q}_{z+\Delta z} + \Delta x \Delta y \Delta z \dot{q} \quad (2.2)$$

$$\Delta E = mC\Delta T \quad (2.3)$$

$$\Delta x \Delta y \Delta z \rho C \frac{\Delta T}{\Delta t} = \dot{Q}_x - \dot{Q}_{x+\Delta x} + \dot{Q}_y - \dot{Q}_{y+\Delta y} + \dot{Q}_z - \dot{Q}_{z+\Delta z} + \Delta x \Delta y \Delta z \dot{q} \quad (2.4)$$

Como apresentado em [Çengel, Boles e Buesa \(2006\)](#), a lei de Fourier da condução de calor diz que a quantidade de calor (\dot{Q}) transferida por condução através de uma camada de espessura (Δx) é diretamente proporcional a diferença de temperatura (ΔT) entre os limites

da camada e a área normal (A) a direção com que o calor é transferido, como apresentado na [Equação 2.5](#).

$$\dot{Q} = \lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.5)$$

Substituindo [Equação 2.5](#) em [Equação 2.4](#) e escrevendo o termo de área da [Equação 2.5](#) com base em Δx , Δy e Δz , a [Equação 2.6](#) é obtida como uma expressão do balanço de energia de um elemento infinitesimal, descrito em coordenadas cartesianas, em função da variação de temperatura e da quantidade de calor gerada.

$$\rho C \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x} \left(\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} \right) + \frac{1}{\Delta y} \left(\lambda \frac{\Delta T}{\Delta y} \right) + \frac{1}{\Delta z} \left(\lambda \frac{\Delta T}{\Delta z} \right) + \dot{q} \quad (2.6)$$

Tomando o $\lim_{\Delta x \rightarrow 0}$, $\lim_{\Delta y \rightarrow 0}$, $\lim_{\Delta z \rightarrow 0}$ e $\lim_{\Delta t \rightarrow 0}$ em [Equação 2.6](#), é obtida a equação do calor com geração interna, definida por \dot{q} , na forma diferencial, como apresentado em [Equação 2.7](#).

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) + \dot{q} \quad (2.7)$$

A equação governante da transferência de calor em meio a biomassa submetida a processos de termodegradação é definida pelo balanço de energia descrito na [Equação 2.7](#). Sendo assim, os problemas que permeiam o desenvolvimento de reatores de tratamentos térmicos em biomassa ou a predição das propriedades termofísicas da madeira ao longo desses tratamentos passam pela determinação de seu calor específico (C), de sua massa específica (ρ), de sua condutividade térmica (λ), considerando seu caráter anisotrópico, e a quantidade de energia liberada nas reações de degradação da biomassa (\dot{q}).

As propriedades termofísicas apresentadas na [Equação 2.7](#) modulam o processo de transferência de calor na biomassa e são definidas de maneira indireta a partir de características elementares da biomassa, da temperatura em que a mesma se encontra e da dinâmica de perda de massa associada ao processo de termodegradação. Como apresentado por [Merrick \(1983\)](#), o calor específico da biomassa (C) é descrito por sua composição elementar e a temperatura em que a mesma se encontra. A massa específica é definida como uma função da massa específica da biomassa *in natura* e de sua massa perdida ao longo do processo de termodegradação. Como é apresentado por [Blondeau e Jeanmart \(2012\)](#), a condutividade térmica do meio anisotrópico em que a biomassa é descrita (λ) é dada por uma aproximação feita a partir de sua massa específica (ρ). Por fim, a energia liberada na forma de calor resultante das reações químicas decorrentes do processo de termodegradação da madeira (\dot{q}) é definida a partir da temperatura da biomassa, de sua composição elementar e da quantidade de massa perdida, como é apresentado por [Bates e Ghoniem \(2013\)](#)

2.3 Torrefação

Como apresentado por [Tran et al. \(2013\)](#), a torrefação é um tratamento termoquímico empregado para melhorar as propriedades do combustível de biomassa sólida, que pode ser definido como um processo de pirólise brando, dentro de um intervalo de temperatura de 200 a 300 °C. Segundo os autores, a atmosfera em que é feito o tratamento é inerte ou parcialmente oxidativa, com taxas de aquecimento relativamente baixas, menores que 50 K·min⁻¹. Durante o torrefação, o controle da atmosfera em que o tratamento é feito é um importante fator para a eficiência do processo. Como apresentado por [Chen et al. \(2021\)](#), nas atmosferas não oxidativas o N₂ e o CO₂ são os gases de arraste mais utilizados. Para os autores, devido a presença de oxigênio e das reações exotérmicas que ocorrem durante a termodegradação, a torrefação em atmosfera oxidativa apresenta taxas de perda de massa maiores em relação a atmosferas não oxidativas.

Segundo [Kuo, Wu e Chen \(2014\)](#), em atmosfera oxidativa o produto final tem rendimento termogravimétrico menor que em atmosferas não oxidativas. Os autores afirmam que atmosferas com concentrações de O₂ < 6% em volume, o resultado se mostra próximo ao de atmosferas não oxidativas. A torrefação pode ser categorizada de acordo com os intervalos de temperatura em que o tratamento é feito.

Como apresentado por [Chen et al. \(2021\)](#), a torrefação pode ser classificada como branda, para intervalos de temperatura de processo entre 200 e 235 °C, para temperaturas entre 235 e 275 °C, é considerada média, e para intervalos entre 275 e 300 °C, a torrefação é categorizada como severa.

Como apresentado na [Figura 2.1b](#), a hemicelulose é o componente que mais se degrada dentro do intervalo de temperatura em que a torrefação é realizada. Fazendo um paralelo entre as curvas de degradação da [Figura 2.1](#), pode ser observada uma degradação leve da lignina em todo o intervalo de temperatura do processo. No regime de torrefação leve é observada uma degradação mais elevada da hemicelulose, enquanto a celulose apresenta baixa degradação. No regime de torrefação moderada, observa-se uma intensificação na degradação de celulose e, segundo [Chen, Peng e Bi \(2015\)](#), na liberação de voláteis. Ainda observando a mesma figura, no regime severo de torrefação a hemicelulose se degradou quase que completamente e a degradação da celulose ocorre de forma mais intensa.

2.4 Modelos de predição de propriedades termofísicas ao longo do processo de torrefação

Para compreender e descrever o conjunto de reações de degradação e avaliar o comportamento das propriedades termofísicas da biomassa ao longo do processo de termodegradação, pela rota da torrefação, vários estudos experimentais e numéricos foram conduzidos de modo

a estabelecer modelos de predição de perda de massa e da mudança das características termofísicas do material torrefado, conforme é apresentado na [Tabela 2.1](#).

Tabela 2.1: Resumo dos estudos dos modelos de termodegradação de duas etapas reacionais, para tratamentos de torrefação.

Matéria prima	Equipamento	Condições experimentais	Descrição dos pseudocomponentes	Referência
Abeto	TGA/SDTA 851	Peso da amostra: 10 mg Temperatura: 250-300 °C Taxa de aquecimento: 40 °C·min ⁻¹ Fluxo de N ₂ : 20 ml·min ⁻¹	Dados de cinética	(REN et al., 2013)
Palha de Salgueiro, larício e faia	Perkin-Elmer Pyris 6 TG.	Tamanho de partícula: 0,7-2 mm Peso da amostra: 2-10 mg Temperatura: 230-300 °C Taxa de aquecimento: 10-100 °C·min ⁻¹ Fluxo de N ₂ : 20 ml·min ⁻¹	Predição de rendimento termogravimétrico	(PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006b)
Casca de palmeira e cachos de frutas	TG Q50, TA	Tamanho de partícula: 0,25 mm Peso da amostra: 10 mg Temperatura: 200-300 °C Taxa de aquecimento: 25-50 °C·min ⁻¹ Fluxo de N ₂ : 100 ml·min ⁻¹	Predição de rendimento termogravimétrico	(CHEW et al., 2016)
Abeto e bétula	SDT Q600 TGA, TA	Tamanho de partícula: 0,125 mm Peso da amostra: 10 mg Temperatura: 220-300 °C Fluxo de N ₂ : 100 ml·min ⁻¹	Predição de rendimento termogravimétrico	(BACH et al., 2016)
Abeto, pinho e aspen miscanthus	SDT Q600 TGA, TA	Peso da amostra: 8-12 mg Temperatura: 240-280 °C Taxa de aquecimento: 20 °C·min ⁻¹ Fluxo de N ₂ : 100 ml·min ⁻¹	Predição de rendimento termogravimétrico	(Khazraie Shoulaifar et al., 2016b; Khazraie Shoulaifar et al., 2016a)
Pinho	TG 209 F3, NETZSCH,	Tamanho de partícula: 0,09 mm Peso da amostra: 5 mg Temperatura: 250-300 °C Taxa de aquecimento: 10-50 °C·min ⁻¹ Fluxo de N ₂ : 40 cm ³ ·min ⁻¹	Predição de rendimento termogravimétrico e de composição elementar	(SHANG et al., 2014)
Palha de trigo	TGA/DSC - STA 409, NETZSCH	Tamanho de partícula: 0,09 mm Peso da amostra: 10 mg Temperatura: 250-300 °C Taxa de aquecimento: 10 °C·min ⁻¹ Fluxo de argônio: 50 cm ³ ·min ⁻¹	Predição de rendimento termogravimétrico e distribuição de pseudocomponentes	(L. et al., 2013)
Faia Trigo Salgueiro	(PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a; SHANG et al., 2014; L. et al., 2013)	(PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a; SHANG et al., 2014; L. et al., 2013)	Predição de rendimento termogravimétrico e distribuição de pseudocomponentes	(GUL et al., 2017a)
Salgueiro	(PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006b)	(PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006b)	Predição de rendimento termogravimétrico, distribuição de pseudocomponentes, parcela de massa volatilizada e composição elementar do material volátil	(BATES; GHONIEM, 2013)
<i>Eucalyptus Grandis</i>	(SILVEIRA et al., 2021)	Tamanho de partícula: 0,25 mm Peso da amostra: 15 mg Temperatura: 210-290 °C Taxa de aquecimento: 5 °C·min ⁻¹ Fluxo de N ₂ : 50 ml·min ⁻¹	Predição de rendimento termogravimétrico, distribuição de pseudocomponentes, parcela de massa volatilizada e composição elementar do material volátil. Predição do calor específico da biomassa, condutividade térmica, e do termo de fonte de energia.	Este estudo

Capítulo 3

Materiais e Métodos

A motivação para a construção do presente capítulo consistiu em estabelecer modelos matemático para definir propriedades termo-físicas de biomassas lignocelulósicas submetidas a processos de termo-degradação, relacionadas ao mecanismo de condução de calor da biomassa. As propriedades de interesse foram a massa específica (ρ), o calor específico a pressão constante (C_p), a condutividade térmica (λ) e a taxa de geração interna (\dot{q}), em função da temperatura a que a biomassa é submetida (Equação 2.7). Para a análise, a espécie lenhosa utilizada como parâmetro de estudo foi o *Eucalyptus grandis*, e a rota de termo-degradação avaliada foi a torrefação.

O texto apresentado neste capítulo será dividido em duas partes principais, uma apresentando o material utilizado para obtenção dos resultados (Seção 3.1), e outra apresentando as metodologias utilizadas para definir as propriedades termofísicas avaliadas nessa pesquisa (Seção 3.2).

3.1 Materiais

O ponto de partida para a definição dos modelos matemáticos vem dos dados experimentais e do modelo de termodegradação estabelecido por Silveira et al. (2021). No trabalho conduzido pelos autores, foram realizados cinco experimentos com amostras de amostras de 15 mg de particulados com tamanho de 0,25 mm de *Eucalyptus grandis*, secos a uma temperatura de 105 °C. As amostras foram submetidas ao tratamento de torrefação em diferentes condições de temperatura, como é apresentado na Tabela 3.1.

A Figura 3.1 ilustra o fluxograma do experimento realizado por Silveira et al. (2021). Na primeira etapa do processo, a biomassa *in natura* passa por processo de moagem, de modo a obter particulados de 0,25 mm. Em seguida, parte da biomassa é submetida a um processo de torrefação no reator de ensaios termogravimétricos (SDT Q600 TA), com atmosfera de N_2 controlada pela válvula controladora de fluxo. Outra parte da biomassa *in natura* foi submetida a análise de composição elementar, bem como a parcela de biomassa torrefada.

Os gases volatilizados da biomassa passam por um espectrômetro com interface TGA/FTIR. Os dados gerados pelo reator de ensaio termogravimétrico e pelo espectrômetro são enviados ao computador, e por meio deste as análises numéricas são definidas.

Tabela 3.1: Dados experimentais definidos por [Silveira et al. \(2021\)](#) para avaliação da termodegradação do *Eucalyptus grandis* sob diferentes condições de temperatura.

Experimento		1	2	3	4	5
Temperatura final	°C	210	230	250	270	290
Temperatura inicial	°C	105	105	105	105	105
Taxa de aquecimento	°C·min ⁻¹	5	5	5	5	5
Massa inicial	mg	15	15	15	15	15
Tamanho dos particulados	mm	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Tempo de aquecimento	min	21	25	29	33	37
Tempo de isoterma	min	60	60	60	60	60
Fluxo de N ₂	ml·min ⁻¹	50	50	50	50	50

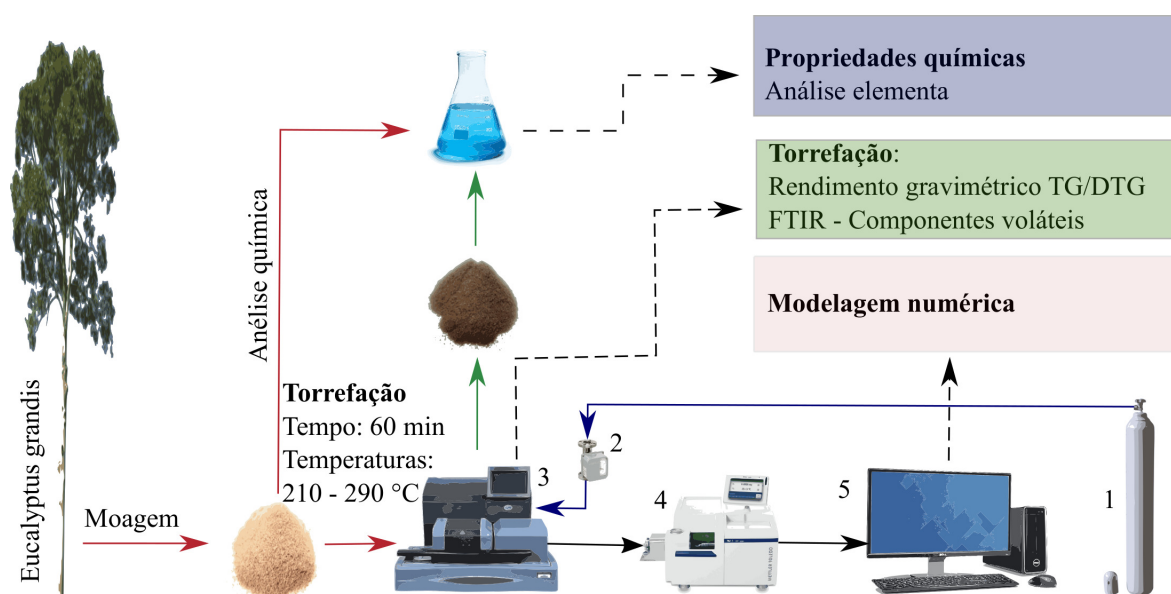


Figura 3.1: Fluxograma do experimento de termodegradação do *Eucalyptus grandis*. Aparato experimental: Cilindro de N₂ (1), Válvula de controle de fluxo (2), Máquina de ensaio termogravimétrico SDT Q600 TA (3), Máquina de análise termogravimétrica TGA/FTIR (4), Computador (5) ([SILVEIRA et al., 2021](#)), adaptado.

Tabela 3.2: Parâmetros de cinética reacional do *Eucalyptus grandis*, definidos por [Silveira et al. \(2021\)](#).

Parâmetro		1	V1	2	V2
E_a	s ⁻¹	85349,00	137038,00	24333,00	119485,00
A_0	J·mol ⁻¹	459346,00	11668476152,00	0,04	17670354,00

Como material de base para a realização deste trabalho, foram utilizados os dados de perda de massa, composição elementar e constantes de cinética de degradação apresentados nas [Figura 3.2](#), [Tabela 3.3](#) e [Tabela 3.2](#), respectivamente. A [Figura 3.2](#) ilustra a perda de

massa ao longo do tempo, para as condições experimentais apresentadas na [Tabela 3.1](#). A [Tabela 3.3](#) apresenta a composição elementar (C, H, O e N) para a biomassa *in natura* e para as cinco condições experimentais apresentadas. A [Tabela 3.2](#) apresenta as constantes de energia de ativação e fator de frequência para os pseudocomponentes, de acordo com o modelo de cinética reacional definido por [Silveira et al. \(2021\)](#).

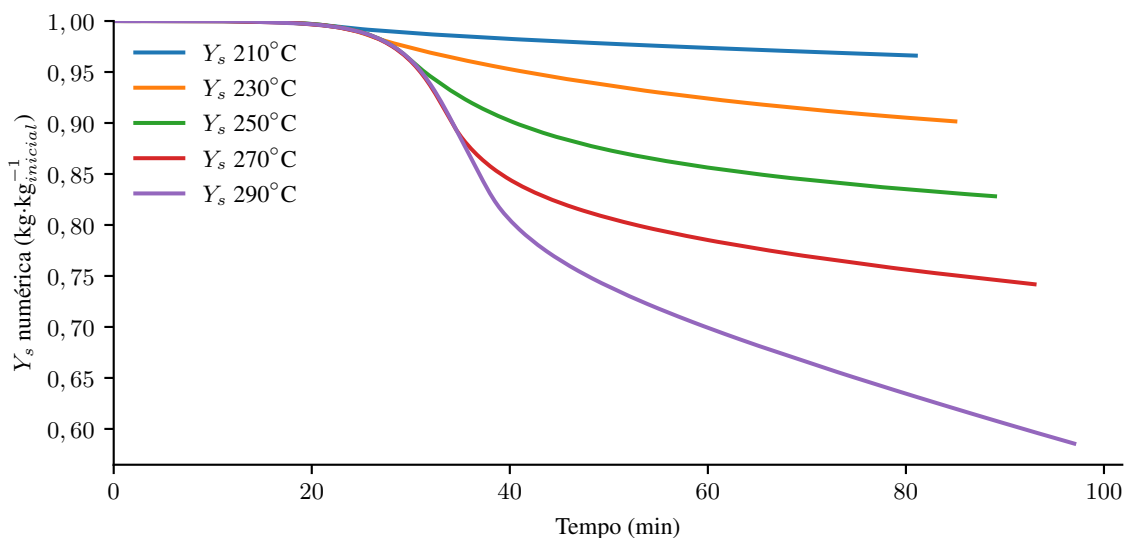


Figura 3.2: Curvas de perda de massa experimentais obtidas por [Silveira et al. \(2021\)](#) para experimentos de torrefação a 210, 230, 250, 270 e 290 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹.

Tabela 3.3: Análise elementar das amostras de *Eucalyptus grandis in natura* e as resultantes dos experimentos de torrefação ([SILVEIRA et al., 2021](#)).

Experimento			In natura	1	2	3	4	5
Análise elementar	C	kg·kg _{total} ⁻¹	0,4428	0,4473	0,4651	0,4733	0,4843	0,5176
	H	kg·kg _{total} ⁻¹	0,0565	0,0565	0,0559	0,0547	0,0545	0,0524
	N	kg·kg _{total} ⁻¹	0,0022	0,0022	0,0023	0,0024	0,0023	0,0022
	O	kg·kg _{total} ⁻¹	0,4985	0,4944	0,4767	0,4696	0,4589	0,4278

Como dados de apoio aos métodos propostos para determinar as propriedades termo-físicas foram construídas as [Tabela 3.4](#) e [Tabela 3.5](#). As tabelas apresentam a massa molar dos elementos químicos presentes na biomassa e os parâmetros de condutividade térmica utilizados para definir a condutividade da biomassa torrefada, respectivamente.

Tabela 3.4: Massa molar dos elementos químicos presentes na biomassa.

Elemento	Unidade	M_M	Fonte
Carbono	kg·mol ⁻¹	12,0107×10 ⁻³	(LINSTROM; MALLARD, 2001)
Hidrogênio	kg·mol ⁻¹	1,0080×10 ⁻³	(LINSTROM; MALLARD, 2001)
Oxigênio	kg·mol ⁻¹	15,9994×10 ⁻³	(LINSTROM; MALLARD, 2001)

Tabela 3.5: Parâmetros utilizados para a predição da condutividade térmica efetiva na direção paralela e perpendicular ao sentido das fibras da madeira.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
$\lambda_{biomassa,\parallel}$	$W \cdot m^{-1} \cdot k^{-1}$	0,7300	(THUNMAN; LECKNER, 2002)
$\lambda_{biomassa,\perp}$	$W \cdot m^{-1} \cdot k^{-1}$	0,5200	(THUNMAN; LECKNER, 2002)
λ_g	$W \cdot m^{-1} \cdot k^{-1}$	0,0258	(THUNMAN; LECKNER, 2002)
λ_{rad}	$W \cdot m^{-1} \cdot k^{-1}$	0,0000	(THUNMAN; LECKNER, 2002)
$\hat{\rho}_{biomassa}$	$kg \cdot m^{-3}$	1480,0000	(BLONDEAU; JEANMART, 2012)
$\hat{\rho}_{biomassa\ torrefada}$	$kg \cdot m^{-3}$	1957,0000	(BLONDEAU; JEANMART, 2012)

3.2 Métodos

Os métodos utilizados para definir as propriedades termo-físicas de biomassas ao longo processos de termodegradação partem de um modelo de predição de perda de massa, apresentado na [Subseção 3.2.1](#). Partindo da predição de perda de massa, foram definidas as composições elementares dos materiais voláteis e sólidos na [Subseção 3.2.2](#) e na [Subseção 3.2.3](#), respectivamente. As entalpias de reação foram modeladas na [Subseção 3.2.4](#) e na [Subseção 3.2.5](#), e a taxa de geração de energia durante o processo estudado, na [Subseção 3.2.6](#). Foram definidas também as metodologia de predição da massa específica, da condutividade térmica e do calor específico da biomassa, apresentados nas [Subseção 3.2.7](#), [Subseção 3.2.8](#) e [Subseção 3.2.9](#), respectivamente.

3.2.1 Modelagem da cinética de degradação da biomassa

Por se tratar de uma massa muito pequena de material, foi assumida a hipótese de que a temperatura é a mesma em todo o volume ocupado pela amostra, e que essa temperatura é a mesma observada no interior do reator. Assim, todas as propriedades extraídas do modelo proposto neste capítulo são relativas a um volume e uma massa infinitesimal da biomassa. Analisando sob uma perspectiva puramente teórica, os dados obtidos são relativos a um ponto.

De acordo com [Bates e Ghoniem \(2014\)](#), o processo de degradação da biomassa no tratamento de torrefação pode ser modelado com cinco pseudocomponentes. Três deles são sólidos, chamados de A , B e C , e dois são voláteis, denominados V_1 e V_2 , cujo modelo original foi proposto por [Blasi e Lanzetta \(1997\)](#). O processo de perda de massa se dá em duas etapas e cinco pseudocomponentes ([Figura 3.3](#)). Na primeira etapa, o pseudocomponente A (biomassa seca) se transforma no pseudocomponente B (pseudocomponente intermediário) e V_1 . Na segunda, B se transforma no pseudocomponente sólido C (biomassa totalmente torrefada) e no volátil V_2 . A soma da massa de A , B e C consiste a massa da biomassa sólida. Somadas a massa dos voláteis V_1 e V_2 é obtida a massa perdida durante o processo ter termodegradação da biomassa.

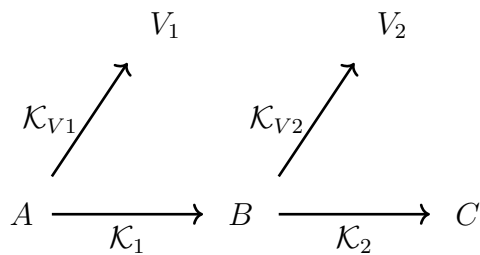


Figura 3.3: Diagrama representativo do balanço de massa para degradação de biomassa lignocelulósica.

O balanço de massa do sistema pode ser descrito de acordo com a [Equação 3.1](#), que apresenta na parte esquerda a perda de massa calculada a partir dos componentes sólidos, e a direita a perda de massa calculada com base na formação de voláteis. Calculando a derivada no tempo da [Equação 3.1](#), é obtida a [Equação 3.2](#), que apresenta a relação entre as taxas de reação dos pseudocomponentes.

$$m_0 - (m_A + m_B + m_C) = m_{V1} + m_{V2} \quad (3.1)$$

$$\frac{dm_A}{dt} + \frac{dm_C}{dt} + \frac{dm_C}{dt} = -\frac{dm_{V1}}{dt} - \frac{dm_{V2}}{dt} \quad (3.2)$$

As taxas de reação são modeladas para uma reação de primeira ordem, como apresentado por [Gul et al. \(2017b\)](#). Neste caso, as taxas de reação podem ser descritas pela [Equação 3.3](#), em que a massa do pseudocomponente é definida por m_l , e a contante de velocidade de reação por k_l . A constante k_l é definida pela equação de Arrhenius, como apresentada na [Equação 3.4](#), desenvolvida por [Laidler \(1984\)](#), em que A_{0l} é um fator pré-exponencial, ou fator de frequência, E_{al} a energia de ativação, R a constante universal do gases e T a temperatura.

$$\frac{dm_l}{dt} = K_l m_l \quad (3.3)$$

$$K_l = A_{0l} e^{-E_{al}/RT} \quad (3.4)$$

Como apresentado por [Silveira et al. \(2021\)](#), as [Equação 3.5a](#), [Equação 3.5b](#) e [Equação 3.5c](#) descrevem a taxa de reação dos pseudocomponentes sólido A , B e C , respectivamente. A [Equação 3.5d](#) quantifica a taxa de formação de V_1 , e a [Equação 3.5e](#) quantifica a taxa de formação de V_2 .

$$\frac{dm_A(t)}{dt} = -(\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_{V1}) m_A(t) \quad (3.5a)$$

$$\frac{dm_B(t)}{dt} = \mathcal{K}_1 m_A(t) - (\mathcal{K}_2 + k_{V2}) m_B(t) \quad (3.5b)$$

$$\frac{dm_C(t)}{dt} = \mathcal{K}_2 m_B(t) \quad (3.5c)$$

$$\frac{dm_{V1}(t)}{dt} = \mathcal{K}_{V1} m_A(t) \quad (3.5d)$$

$$\frac{dm_{V2}(t)}{dt} = \mathcal{K}_{V2} m_B(t) \quad (3.5e)$$

Ao aplicar o método de Euler implícito na [Equação 3.5](#), pode ser obtida uma equação para determinar a variação da massa de cada pseudocomponente no tempo, a depender da temperatura e da condição inicial de cada uma das EDO's apresentadas. Conforme a [Equação 3.6](#), o subíndice n denota a posição da variável de massa no tempo.

$$m_{A_{n+1}} = \frac{m_{A_n}}{1 + \Delta t(\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_{V1})} \quad (3.6a)$$

$$m_{B_{n+1}} = \frac{m_{B_n} + \Delta t \mathcal{K}_1 m_{A_{n+1}}}{1 + \Delta t(\mathcal{K}_2 + \mathcal{K}_{V2})} \quad (3.6b)$$

$$m_{C_{n+1}} = m_{C_n} + \Delta t \mathcal{K}_2 m_{B_{n+1}} \quad (3.6c)$$

$$m_{V1_{n+1}} = m_{V1_n} + \Delta t \mathcal{K}_1 m_{A_{n+1}} \quad (3.6d)$$

$$m_{V2_{n+1}} = m_{V2_n} + \Delta t \mathcal{K}_2 m_{B_{n+1}} \quad (3.6e)$$

3.2.2 Modelagem da composição elementar dos pseudocomponentes voláteis

Durante o tratamento de torrefação, espécies químicas condensáveis são liberadas no decorrer do processo, sendo a água a principal e mais abundante delas. Espécies não condensáveis também são volatilizadas durante o processo, sendo o CO e CO₂ as mais abundantes. As proporções das espécies volatilizadas são dependentes da temperatura e do tempo de tratamento em que a biomassa é submetida, bem como as características da matéria prima

tratada. Durante o tratamento são volatilizados, principalmente, hidrocarbonetos da família dos ácidos graxos, ácidos, furanos, fenóis e cetonas (D.; R., 2011; J.; E.; D., 2013; Y.-K. et al., 2019; González Martínez et al., 2022).

Como Prins, Ptasiński e Janssen (2006b) apresentam em seu estudo sobre o material volatilizado de biomassas lenhosas e palha vegetal, ao longo do processo de torrefação as espécies químicas condensáveis mais abundantes durante o tratamento são a água, o ácido acético, fórmico e lático, o metanol, furfural e hidroxiacetona. O estudo apresenta que dentre as espécies voláteis é evidenciada a presença de dióxido e monóxido de carbono, além de traços de hidrogênio e metano.

Em sua análise sobre o material lenhoso, Prins, Ptasiński e Janssen (2006b) afirmam que a água é a espécie química condensável mais abundante e sua volatilização é o principal mecanismo de fixação de carbono à biomassa torrefada e os demais condensáveis são observados em menor proporção. Dentre as espécies não condensáveis, o CO₂ é a espécie química dominante, sua proporção com relação ao peso inicial da matéria torrefada só é menor que a da água, e em proporções menores é evidenciada também a presença do monóxido de carbono. Os outros componentes não considerados são observados em quantidades tão pequenas que sua presença se torna pouco relevante na análise.

As observações feitas por Prins, Ptasiński e Janssen (2006b) são reforçadas por resultados de outros trabalhos, como T. et al. (2014), M. et al. (2021) e Abdul Samad e Saleh (2021). As observações serão utilizadas neste trabalho como base para determinar as propriedades termodinâmicas dos pseudocomponentes volatilizados durante o processo de torrefação.

As Equação 3.7a, Equação 3.7b e Equação 3.7c estabelecem restrições para os valores das proporções dos pseudocomponentes volatilizados. Nelas os subscritos esp_1 , esp_2 , esp_3 , esp_4 , esp_5 , esp_6 , esp_7 , esp_8 , esp_9 indicam o ácido acético, água, ácido fórmico, metanol, ácido lático, furfural, hidroxiacetona, dióxido e monóxido de carbono, respectivamente.

$$Y_{esp_8} < Y_{esp_2} \quad (3.7a)$$

$$Y_{esp_1}, Y_{esp_3}, Y_{esp_4}, Y_{esp_5}, Y_{esp_6}, Y_{esp_7} < Y_{esp_2} \quad (3.7b)$$

$$Y_{esp_8} < Y_{esp_9} \quad (3.7c)$$

Como hipótese simplificadora, a proporção de nitrogênio presente na biomassa foi desconsiderada e a composição elementar dos pseudocomponentes volatilizados é constante ao longo do tratamento (BATES; GHONIEM, 2012). Adotas estas hipóteses, o balanço das massas normalizadas de carbono, hidrogênio e oxigênio foi definido como apresentado na Equação 3.8, em que $Y_{C_{esp_n}}$, $Y_{H_{esp_n}}$, $Y_{O_{esp_n}}$, correspondem a massa de carbono, hidrogênio e

oxigênio, normalizada pela massa molar da espécie química n .

Ainda analisando a [Equação 3.8](#), o termo Y_{esp_n} corresponde a massa da espécie n , normalizada pela massa total volatilizada. Os termos Y_{C_0} , Y_{H_0} e Y_{O_0} definem a massa de carbono, hidrogênio e oxigênio da biomassa *in natura*, normalizada pela massa inicial de biomassa. O termo Y_s corresponde a massa sólida resultante do fim do tratamento, normalizada pela massa inicial, que é obtida por meio da simulação de perda de massa. $Y_{C_{torrefada}}$, $Y_{H_{torrefada}}$ e $Y_{O_{torrefada}}$ correspondem a massa normalizada de carbono, hidrogênio e oxigênio, obtida da análise elementar do material torrefado, apresentada na [Tabela 3.3](#).

$$\begin{bmatrix} Y_{C_{esp1}} & Y_{C_{esp2}} & Y_{C_{esp3}} & \cdots & Y_{C_{esp9}} \\ Y_{H_{esp1}} & Y_{H_{esp2}} & Y_{H_{esp3}} & \cdots & Y_{H_{esp9}} \\ Y_{O_{esp1}} & Y_{O_{esp2}} & Y_{O_{esp3}} & \cdots & Y_{O_{esp9}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_{esp1} \\ Y_{esp2} \\ Y_{esp3} \\ \vdots \\ Y_{esp9} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_{C_0} - Y_s Y_{C_{torrefada}} \\ Y_{H_0} - Y_s Y_{H_{torrefada}} \\ Y_{O_0} - Y_s Y_{O_{torrefada}} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

A [Equação 3.8](#) forma um sistema do tipo $Ax = b$, possível e indeterminado, para solucioná-lo foi utilizado o algoritmo *linprog*¹ da biblioteca *SciPy*, suplementada em Python, em que as condições de restrição estabelecidas na [Equação 3.7](#) foram aplicadas. Como resultado, foi obtido um vetor solução x para a simulação de cada um dos cinco experimentos.

Estimada a massa das espécies volatilizadas no tratamento, um balanço de massa do material volatilizado foi definido pela [Equação 3.9](#), como proposto por [Bates e Ghoniem \(2012\)](#), formando um sistema de equações do tipo, $AX = B$. Para o sistema de equações, A é a matriz de massa normalizada dos pseudocomponentes voláteis $V2$ e $V1$, obtida na simulação de perda de massa, X é a matriz objetivo e armazena a informação na proporção das espécies químicas volatilizadas em $V1$ e $V2$ e pode ser obtida por meio do método dos mínimos quadrados, B é a matriz de massa das espécies químicas volatilizadas, construída com base nos dados apresentados na [Tabela 3.3](#).

$$\begin{bmatrix} Y_{V1}^{210} & Y_{V2}^{210} \\ Y_{V1}^{230} & Y_{V2}^{230} \\ Y_{V1}^{250} & Y_{V2}^{250} \\ Y_{V1}^{270} & Y_{V2}^{270} \\ Y_{V1}^{290} & Y_{V2}^{290} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_{esp1,V1} & Y_{esp2,V1} & \cdots & Y_{esp9,V1} \\ Y_{esp1,V2} & Y_{esp2,V2} & \cdots & Y_{esp9,V2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_{esp1}^{210} & Y_{esp2}^{210} & \cdots & Y_{esp9}^{210} \\ Y_{esp1}^{230} & Y_{esp2}^{230} & \cdots & Y_{esp9}^{230} \\ Y_{esp1}^{250} & Y_{esp2}^{250} & \cdots & Y_{esp9}^{250} \\ Y_{esp1}^{270} & Y_{esp2}^{270} & \cdots & Y_{esp9}^{270} \\ Y_{esp1}^{290} & Y_{esp2}^{290} & \cdots & Y_{esp9}^{290} \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

¹Algoritmo de minimização de função linear sujeita a restrições lineares de igualdade e desigualdade.

3.2.3 Modelagem da composição elementar dos pseudocomponentes sólidos

Bates e Ghoniem (2012) apresentaram uma metodologia para determinar a composição elementar dos pseudocomponentes sólidos, sendo esta utilizada no presente trabalho. No modelo de proposto, a composição elementar do pseudocomponente A é constante e igual a composição elementar do material *in natura*. A composição de B e C é definida em função das relações estequiométricas instantâneas e da composição dos outros três pseudocomponentes sólidos.

As reações de formação e degradação dos pseudocomponentes foram definidas em dois passos, como apresentados nas Equação 3.10a e Equação 3.10b. No primeiro passo ocorre a decomposição de A para a formação de B e V_1 , e no passo 2, B se degrada para a formação de C e V_2 . Os coeficientes β , v , γ e ξ são as taxas de reação relativas e foram definidos a partir da equação de Arrhenius.



Como apresentado por Bates e Ghoniem (2012), as taxas de reação relativas são modeladas como a razão entre as taxas de formação de produto e as taxas de decomposição dos reagentes, como apresentado nas Equação 3.11a, Equação 3.11b, Equação 3.11c e Equação 3.11d, em que $r_{X,N}$, em que os índices X e N denotam os pseudocomponentes (A , B , C , V_1 e V_2) e etapas de de reação (1 e 2), respectivamente.

$$\beta = \frac{r_{B,1}}{-r_{A,1}} = \frac{\mathcal{K}_1 m_A}{(\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_{V_1}) m_A} = \frac{\mathcal{K}_1}{\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_{V_1}} \quad (3.11a)$$

$$v = \frac{r_{V_1,1}}{-r_{A,1}} = \frac{\mathcal{K}_{V_1} m_A}{(\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_{V_1}) m_A} = \frac{\mathcal{K}_{V_1}}{\mathcal{K}_1 + \mathcal{K}_{V_1}} \quad (3.11b)$$

$$\gamma = \frac{r_{C,2}}{-r_{B,2}} = \frac{\mathcal{K}_2 m_B}{(\mathcal{K}_2 + \mathcal{K}_{V_2}) m_B} = \frac{\mathcal{K}_2}{\mathcal{K}_2 + \mathcal{K}_{V_2}} \quad (3.11c)$$

$$\xi = \frac{r_{V_2,2}}{-r_{B,2}} = \frac{\mathcal{K}_{V_2} m_B}{(\mathcal{K}_2 + \mathcal{K}_{V_2}) m_B} = \frac{\mathcal{K}_{V_2}}{\mathcal{K}_2 + \mathcal{K}_{V_2}} \quad (3.11d)$$

Definidas as taxas de reação relativas, a cinética de composição elementar dos pseudocomponentes pode ser definida a partir das relações de formação e decomposição apresenta-

das na [Equação 3.10](#). Como descrito na [Equação 3.12](#), $Y_{J,X}$ define a massa normalizada do elemento J (C, O, H) do pseudocomponente X ($A, B, C, V1$ e $V2$).

$$Y_{J,A} = \beta Y_{J,B} + v Y_{J,V1} \quad (3.12a)$$

$$Y_{J,B} = \gamma Y_{J,C} + \xi Y_{J,V2} \quad (3.12b)$$

Na [Equação 3.12](#), as únicas variáveis não definidas são a composição elementar do pseudocomponente B ($Y_{J,B}$) e C ($Y_{J,C}$), uma vez que a composição elementar de A é constante e igual a composição *in natura*, assim como as a composição de $V1$ e $V2$, definida na seção anterior. Isolando o termo $Y_{J,B}$ na [Equação 3.12a](#), a [Equação 3.13a](#) foi obtida como uma expressão para a estimativa da composição elementar de B . Fazendo o mesmo com a variável $Y_{J,C}$ e substituindo $Y_{J,B}$, definida na [Equação 3.13a](#), a [Equação 3.13b](#) foi obtida como estimativa da composição elementar do pseudocomponente C .

$$Y_{J,B} = \frac{Y_{J,A} - v Y_{J,V1}}{\beta} \quad (3.13a)$$

$$Y_{J,C} = \frac{\left(\frac{Y_{J,A} - v Y_{J,V1}}{\beta} \right) - \xi Y_{J,V2}}{\gamma} \quad (3.13b)$$

3.2.4 Modelagem da entalpia de reação dos pseudocomponentes voláteis

A entalpia de formação das espécies químicas presentes no material volatilizado durante o processo de torrefação é conhecida na literatura e pode ser definida por um polinômio interpolador em função da temperatura, cujos coeficientes são apresentados na [Tabela 3.6](#). O polinômio interpolador calor específico a pressão constante, foi obtido a partir de tabelas de propriedades termodinâmicas de gases ideais em função da temperatura. A entalpia de formação foi obtida pela integração do polinômio interpolador de C_p ([Equação 3.14](#); [Equação 3.15](#)).

$$C_p = c_1 + c_2 T + c_3 T^2 + c_4 T^3 + c_5 T^4 \quad (3.14)$$

$$H_{gas}^{\circ} = c_1 T + c_2 \frac{T^2}{2} + c_3 \frac{T^3}{3} + c_4 \frac{T^4}{4} + c_5 \frac{T^5}{5} + c_6 \quad (3.15)$$

Tabela 3.6: Coeficientes do polinômio interpolador do calor específico a pressão constante e da entalpia de formação das espécies químicas volatilizadas durante o tratamento de torrefação.

Espécies químicas	c_1	c_2	c_3	c_4	Fonte
Ácido acético ¹	$5,6904 \times 10^2$	$6,3391 \times 10^{-1}$	$4,7715 \times 10^{-3}$	$-5,2078 \times 10^{-6}$	(CHAO; ZWOLINSKI, 1978)
Água ¹	$1,8772 \times 10^3$	$-4,3062 \times 10^{-1}$	$1,5833 \times 10^{-3}$	$-9,2091 \times 10^{-7}$	(SHENYAVSKAYA; YUNGMAN, 2004)
Ácido fórmico ¹	$6,0595 \times 10^2$	$7,1704 \times 10^{-1}$	$2,8721 \times 10^{-3}$	$-3,1813 \times 10^{-6}$	(CHAO et al., 1986), (GUTHRIE, 1974)
Metanol ¹	$1,1652 \times 10^3$	$-7,9893 \times 10^{-1}$	$6,9897 \times 10^{-3}$	$-6,2851 \times 10^{-6}$	(CHAO et al., 1986), (GUTHRIE, 1974)
Ácido láctico ¹	$1,1286 \times 10^2$	$4,7554 \times 10^0$	$-3,1649 \times 10^{-3}$	$6,8843 \times 10^{-7}$	(EMEL'YANENKO et al., 2010)
Furfural ²	$1,3481 \times 10^2$	$3,2177 \times 10^0$	$-3,3693 \times 10^{-4}$	$-1,4922 \times 10^{-6}$	(FONTS et al., 2021)
Hidroxiacetona ¹	$-9,1795 \times 10^1$	$5,3879 \times 10^0$	$-3,7943 \times 10^{-3}$	$1,2753 \times 10^{-6}$	(KUDCHADKER; KUDCHADKER, 1975)
Dióxido de carbono ¹	$5,4558 \times 10^2$	$1,0989 \times 10^0$	$-2,2412 \times 10^{-4}$	$-3,3559 \times 10^{-7}$	(SHENYAVSKAYA; YUNGMAN, 2004)
Monóxido de carbono ¹	$1,0630 \times 10^3$	$-2,8277 \times 10^{-1}$	$8,1635 \times 10^{-4}$	$-5,1667 \times 10^{-7}$	(SHENYAVSKAYA; YUNGMAN, 2004)

Tabela 3.6: Coeficientes do polinômio interpolador do calor específico a pressão constante e da entalpia de formação das espécies químicas volatilizadas durante o tratamento de torrefação (continuação).

Espécies químicas	c_5	c_6	R^2	Faixa de abrangência (k)	Fonte
Ácido acético ¹	$1,5741 \times 10^{-9}$	$-7,3859 \times 10^6$	0,9987	50 - 1500	(CHAO; ZWOLINSKI, 1978)
Água ¹	$1,8356 \times 10^{-10}$	$-1,3976 \times 10^7$	0,9999	100 - 1500	(SHENYAVSKAYA; YUNGMAN, 2004)
Ácido fórmico ¹	$9,3932 \times 10^{-10}$	$-8,4585 \times 10^6$	0,9995	100 - 1500	(CHAO et al., 1986), (GUTHRIE, 1974)
Metanol ¹	$1,7432 \times 10^{-9}$	$-6,6407 \times 10^6$	0,9995	100 - 1500	(CHAO et al., 1986), (GUTHRIE, 1974)
Ácido láctico ¹	$5,6013 \times 10^{-11}$	$-5,2788 \times 10^6$	0,9995	100 - 1500	(EMEL'YANENKO et al., 2010)
Furfural ²	$6,3532 \times 10^{-10}$	$-1,7497 \times 10^6$	0,9992	100 - 1500	(FONTS et al., 2021)
Hidroxiacetona ¹	$-1,6512 \times 10^{-10}$	$-5,2285 \times 10^6$	0,9999	220 - 1500	(KUDCHADKER; KUDCHADKER, 1975)
Dióxido de carbono ¹	$1,5270 \times 10^{-10}$	$-9,1511 \times 10^6$	0,9990	100 - 1500	(SHENYAVSKAYA; YUNGMAN, 2004)
Monóxido de carbono ¹	$1,0359 \times 10^{-10}$	$-4,2568 \times 10^6$	0,9993	100 - 1500	(SHENYAVSKAYA; YUNGMAN, 2004)

A partir da Equação 3.15, a entalpia de formação dos pseudocomponentes voláteis $V1$ e $V2$ foi definida como uma média das entalpias das espécies químicas volatilizadas. A média das entalpias de formação foi ponderada pela massa normalizada dos elementos volatilizados presentes nos pseudocomponentes, definida pela solução da Equação 3.8, como é apresentado na Equação 3.16, em que os índices N e n representam os pseudocomponentes voláteis ($V1$ e $V2$) e as espécies químicas volatilizadas ($esp_1, esp_2, \dots, esp_9$), respectivamente.

$$H_{gas,N}^{\circ} = \frac{\sum_{n=1}^9 Y_{esp_n,N} \cdot H_{gas,esp_n}^{\circ}}{\sum_{n=1}^9 Y_{esp_n,N}} \quad (3.16)$$

¹Coeficientes obtidos pela interpolação polinomial de um conjunto de dados obtidos da literatura.

²Coeficientes obtidos diretamente da literatura.

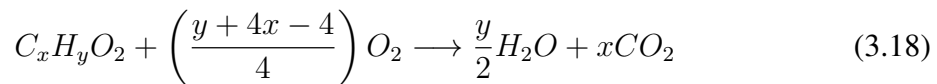
3.2.5 Modelagem da entalpia de reação dos pseudocomponentes sólidos

Como apresentado por [Bates e Ghoniem \(2013\)](#), a entalpia de formação de combustíveis sólidos pode ser aproximada pelo poder calorífico superior do mesmo. [Richards et al. \(2021\)](#) definiram o poder calorífico superior como o limite superior da energia térmica disponível produzida por uma combustão completa, sendo a soma entre energia liberada na reação de combustão e a energia liberada na condensação dos gases.

Partindo da definição de poder calorífico superior, [Merckel, Labuschagne e Heydenrych \(2019\)](#) definiram uma aproximação para ele, como apresentado na [Equação 3.17](#), em que $H\hat{H}V$, v_i e \hat{H}_i° são o poder calorífico superior ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), o número de mols do produto ou reagente i (mol) e a entalpia de formação dos produtos ou reagentes i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), respectivamente.

$$H\hat{H}V \approx \sum_{i(\text{reagentes})} v_i \hat{H}_i^\circ - \sum_{i(\text{produtos})} v_i \hat{H}_i^\circ \quad (3.17)$$

[Erdoğan \(2021\)](#) definiu a reação de combustão completa ([Equação 3.18](#)), em que os coeficientes x e y representam o número de átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente. O número de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio pode ser definido pela massa desses elementos, normalizada pela massa total de biomassa ([Equação 3.19](#)), em que M_{M_n} é a massa molar do elemento n (C , H e O) e Y_n é a massa normalizada do elemento n definida na [Tabela 3.3](#) para o pseudocomponente A (composição elementar do material in natura), ou pela [Equação 3.13](#) para os pseudocomponentes B e C .



$$\frac{xM_{M_C}}{xM_{M_C} + yM_{M_H} + 2M_{M_O}} = Y_C \quad (3.19a)$$

$$\frac{yM_{M_H}}{xM_{M_C} + yM_{M_H} + 2M_{M_O}} = Y_H \quad (3.19b)$$

$$\frac{2M_{M_O}}{xM_{M_C} + yM_{M_H} + 2M_{M_O}} = Y_O \quad (3.19c)$$

Os termos x e y foram definidos pela divisão das [Equação 3.19a](#) e [Equação 3.19b](#) por [Equação 3.19c](#). Os coeficientes x e y é calculado como uma função da composição elementar do pseudocomponente sólido, como apresentado nas [Equação 3.20a](#) e [Equação 3.20b](#), em

que as massas molares são apresentadas na [Tabela 3.4](#).

$$x = \frac{Y_C}{Y_O} \frac{2M_{M_O}}{M_{M_C}} \quad (3.20a)$$

$$y = \frac{Y_H}{Y_O} \frac{2M_{M_O}}{M_{M_H}} \quad (3.20b)$$

Com o número de mols definidos na [Equação 3.18](#), a entalpia de formação dos pseudocomponentes sólidos pode ser estimada com base em sua composição elementar, como é apresentado na [Equação 3.21](#). A equação foi obtida abrindo os somatórios da [Equação 3.17](#) e isolando o termo de entalpia de formação dos pseudocomponentes sólidos ($\widehat{H}_{C_xH_yO_2}^\circ$).

$$\widehat{H}_{C_xH_yO_2}^\circ \approx HHV + \frac{y}{2} \widehat{H}_{H_2O}^\circ + x \widehat{H}_{CO_2}^\circ \quad (3.21)$$

O poder calorífico superior pode ser descrito como uma função da composição elementar da biomassa, como é definido na [Equação 3.22](#), em que o HHV ($J \cdot kg^{-1}$) é uma função da composição de carbono, hidrogênio e oxigênio ([OZYUGURAN; AKTURK; YAMAN, 2018](#)). Sendo assim, o poder calorífico superior, teórico, pode ser definido para os pseudocomponentes sólidos A , B e C , relacionando as composições elementares desses pseudocomponentes.

$$HHV = 10^6 \times [(0,3328Y_C) + (1,1576Y_H) - (0,0608Y_O) - 0,6875] \quad (3.22)$$

$$M_{M_{C_xH_yO_2}} = x \cdot M_{M_C} + y \cdot M_{M_H} + 2 \cdot M_{M_O} \quad (3.23)$$

O passo de conversão de $\widehat{H}_{C_xH_yO_2}^\circ$ ($J \cdot mol^{-1}$) para $H_{C_xH_yO_2}^\circ$ ($J \cdot kg^{-1}$) foi feito pela divisão entre a [Equação 3.21](#) e massa molar da biomassa sólida, definida na [Equação 3.23](#). Assim, a [Equação 3.24](#) foi obtida e com ela a entalpia de reação dos pseudocomponentes sólidos.

$$H_{C_xH_yO_2}^\circ \approx HHV + \frac{1}{x \cdot M_{M_C} + y \cdot M_{M_H} + 2 \cdot M_{M_O}} \left(\frac{y}{2} \widehat{H}_{H_2O}^\circ + x \widehat{H}_{CO_2}^\circ \right) \quad (3.24)$$

3.2.6 Modelagem da energia liberada ao longo do processo de termodegradação

Para estimar a energia liberada durante o processo de torrefação, convertida na forma de calor, [Bates e Ghoniem \(2013\)](#) definiram dois passos. No primeiro ocorre a decomposição do pseudocomponente A e no segundo de B , como definido na [Equação 3.10](#). Partindo deste

ponto, os autores definiram o balanço de entalpia para as duas reações de decomposição, como apresentado na [Equação 3.25](#), em que β , v , γ e ξ são dados pela [Equação 3.11](#), e H_X° são as entalpias de reação dos pseudocomponentes $X = (A, B, C, V1, V2)$.

$$\Delta H_{r,1}^\circ = \beta H_B^\circ + v H_{V_1}^\circ - H_A^\circ \quad (3.25a)$$

$$\Delta H_{r,2}^\circ = \gamma H_C^\circ + \xi H_{V_2}^\circ - H_B^\circ \quad (3.25b)$$

[Bates \(2012\)](#) definiu as taxas de decomposição em termos das massas normalizadas Y_A e Y_B , de A e B pelas [Equação 3.26a](#) e [Equação 3.26b](#), respectivamente. O autor também definiu a taxa de energia liberada \dot{q} como a soma dos produtos de r_i e $\Delta H_{r,i}^\circ$, em que i é a etapa de reação, como apresentado na [Equação 3.27](#).

$$-r_1 = (k_1 + k_{V_1})Y_A \quad (3.26a)$$

$$-r_2 = (k_2 + k_{V_2})Y_B \quad (3.26b)$$

$$\dot{q} = -r_1 \Delta H_{r,1}^\circ - r_2 \Delta H_{r,2}^\circ \quad (3.27)$$

3.2.7 Modelagem da massa específica da biomassa ao longo do processo de termodegradação

Assumindo a hipótese de que o volume da biomassa não varia ao longo do processo, as [Equação 3.28](#) e [Equação 3.29](#) são definidas para o cálculo da massa específica na condição inicial e condição no tempo t_n , respectivamente. Substituindo a [Equação 3.28](#) em [Equação 3.29](#), a [Equação 3.30](#) foi definida como uma expressão da massa específica da amostra em função da perda de massa normalizada por sua massa inicial.

$$\rho_0 = \frac{m_0}{V} \quad (3.28)$$

$$\rho_n = \frac{m_n}{V} \quad (3.29)$$

$$\rho_n = \rho_0 \frac{m_n}{m_0} \quad (3.30)$$

3.2.8 Modelagem da condutividade térmica da biomassa ao longo do processo de termodegradação

Como apresentado por [Blondeau e Jeanmart \(2012\)](#), no modelo anisotrópico de termodegradação de biomassas lenhosas, a condutividade térmica, nas direções paralela e perpendicular a direção das fibras da madeira, é definida de acordo com as [Equação 3.31](#) e [Equação 3.32](#), respectivamente. O modelo foi inicialmente proposto por [Kollmann \(1968\)](#), em que a condutividade térmica efetiva é função da condutividade térmica intrínseca a biomassa (λ_s), de sua porosidade (ϵ), da condutividade térmica da fase gasosa do material (λ_g) e da condutividade térmica relacionada à condução por radiação entre os poros da biomassa (λ_{rad}).

$$\lambda_{efe,\parallel} = (1 - \epsilon)\lambda_{s,\parallel} + \epsilon(\lambda_g + \lambda_{rad}) \quad (3.31)$$

$$\lambda_{efe,\perp} = \frac{1}{\frac{1-\epsilon}{\lambda_{s,\perp}} + \frac{\epsilon}{\lambda_g + \lambda_{rad}}} \quad (3.32)$$

A porosidade da biomassa é descrita pela [Equação 3.33](#) como uma função da massa específica da biomassa, em que $\hat{\rho}_{biomassa}$ e $\hat{\rho}_{biomassa\ torrefada}$ são a massa específica intrínseca à biomassa, e a massa específica na ausência de porosidade, de $1480 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para a biomassa seca e de $1957 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para a biomassa totalmente torrefada. Os termos $\rho_{biomassa}$ e $\rho_{biomassa\ torrefada}$ dizem respeito a massa específica aparente da biomassa, nas condições de biomassa seca e biomassa totalmente torrefada, respectivamente. O termo $\rho_{biomassa}$ é definido pela fração da massa específica associada ao material não tratado (pseudocomponente A) e ao pseudocomponente intermediário B, $\rho_{biomassa\ torrefada}$ é definido pela fração da massa específica correspondente ao material totalmente torrefado, pelo pseudocomponente C.

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{biomassa}}{\hat{\rho}_{biomassa}} - \frac{\rho_{biomassa\ torrefada}}{\hat{\rho}_{biomassa\ torrefada}} \quad (3.33)$$

Como afirmado por [Thunman e Leckner \(2002\)](#) em seu estudo sobre a condutividade térmica de biomassas, a contribuição do termo radiativo no cálculo das condutividades térmicas efetivas nas direções paralela e perpendicular às fibras pode ser desprezado. Segundo os autores, o diâmetro dos poros e os intervalos de temperatura são moderados, o que faz com que a contribuição deste termo no cálculo da condutividade térmica efetiva se torne pouco relevante no resultado final. Devido a isso, como hipótese simplificadora, o termo radiativo (λ_{rad}) foi desprezado no cálculo da condutividade térmica (λ_{efe}).

3.2.9 Modelagem do calor específico a pressão constante

Blondeau e Jeanmart (2012) definiram a capacidade térmica como uma média das capacidades térmicas dos componentes presentes na biomassa, ponderada pela proporção destes componentes. No modelo proposto no presente trabalho, os componentes presentes na biomassa são os pseudocomponentes A , B e C e suas proporções presentes na biomassa sólida é dada por Y_A , Y_B e Y_C , respectivamente.

Merrick (1983) propõe um modelo que define o calor específico da biomassa em função de sua composição elementar e temperatura. Neste modelo são avaliados os calores específicos do coque e de biomassas pirolificadas, em temperaturas abaixo de 650 °C. Este modelo também oferece uma boa estimativa para o calor específico de biomassas torrefadas, como apresentado por Lu et al. (2008), Bates e Ghoniem (2013), Johansen et al. (2016) e Luo et al. (2020).

Como modelado por Merrick (1983), a função de calor específico a pressão constante foi definida a partir de uma função intermediária g_1 , das variáveis z_1 e z_2 , da constante universal dos gases (R) e da massa molar média (\overline{M}_M), como apresentado na Equação 3.34. A equação intermediária $g_1(z)$ foi definida pela Equação 3.35, em que z_1 e z_2 são funções da temperatura, definidas pela Equação 3.36. A massa molar média foi calculada pela Equação 3.37, em que o índice X (1, 2, 3) representa os elementos (C, H e O).

$$Cp = \frac{R}{\overline{M}_M} (g_1(z_1) + 2g_1(z_2)) \quad (3.34)$$

$$g_1(z) = e^z \left(\frac{e^z - 1}{z} \right)^{-2} \quad (3.35)$$

$$z_1 = \frac{380}{T} \quad (3.36a)$$

$$z_2 = \frac{1800}{T} \quad (3.36b)$$

$$\frac{1}{\overline{M}_M} = \sum_{X=1}^3 \frac{Y_X}{M_{M_X}} \quad (3.37)$$

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir da implementação computacional dos modelos propostos neste trabalho. O capítulo é seccionado em quatro partes, na [Seção 4.1](#) são apresentados os resultados obtidos com os modelos de cinética de reação e de composição elementar da biomassa. Na [Seção 4.2](#) são apresentadas as entalpias de formação dos pseudocomponentes voláteis e dos pseudocomponentes sólidos, bem como a taxa de energia liberada ao longo de cada simulação feita. O calor específico da biomassa sólida e as condutividades térmicas são apresentadas nas [Seção 4.3](#) e [Seção 4.4](#), respectivamente.

4.1 Cinética de termodegradação e composição elementar

A determinação da cinética de perda de massa parte de uma análise de convergência da solução numérica proposta na [Subseção 3.2.1](#), apresentada na [Figura 4.1](#). A figura ilustra a convergência da solução numérica das equações da cinética de termodegradação ([Equação 3.6](#)), para um intervalo de passos de tempo variando de 10^{-4} a 10^2 s. Como pode ser observado nas [Figura 4.1a](#), [Figura 4.1b](#), [Figura 4.1c](#), [Figura 4.1d](#) e [Figura 4.1e](#), a solução numérica converge a partir de passos de tempo menores que 10^{-2} s.

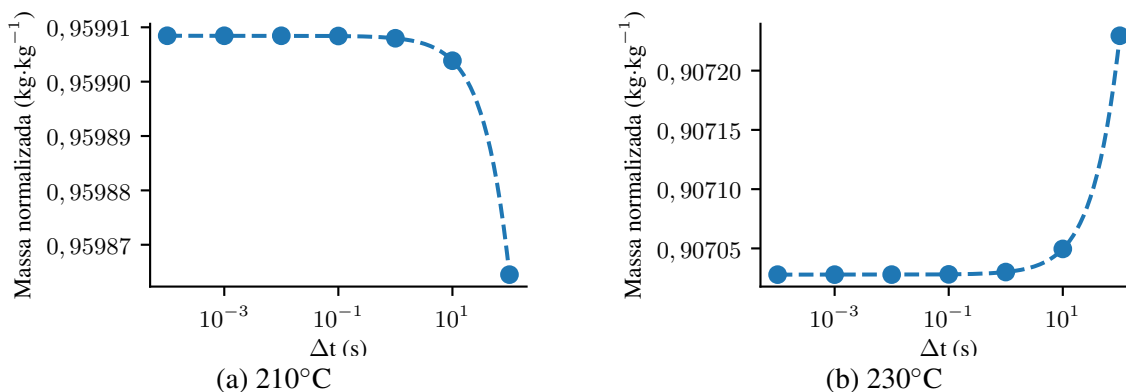


Figura 4.1: Massa normalizada ao final dos tratamentos de termodegradação em função do passo de tempo.

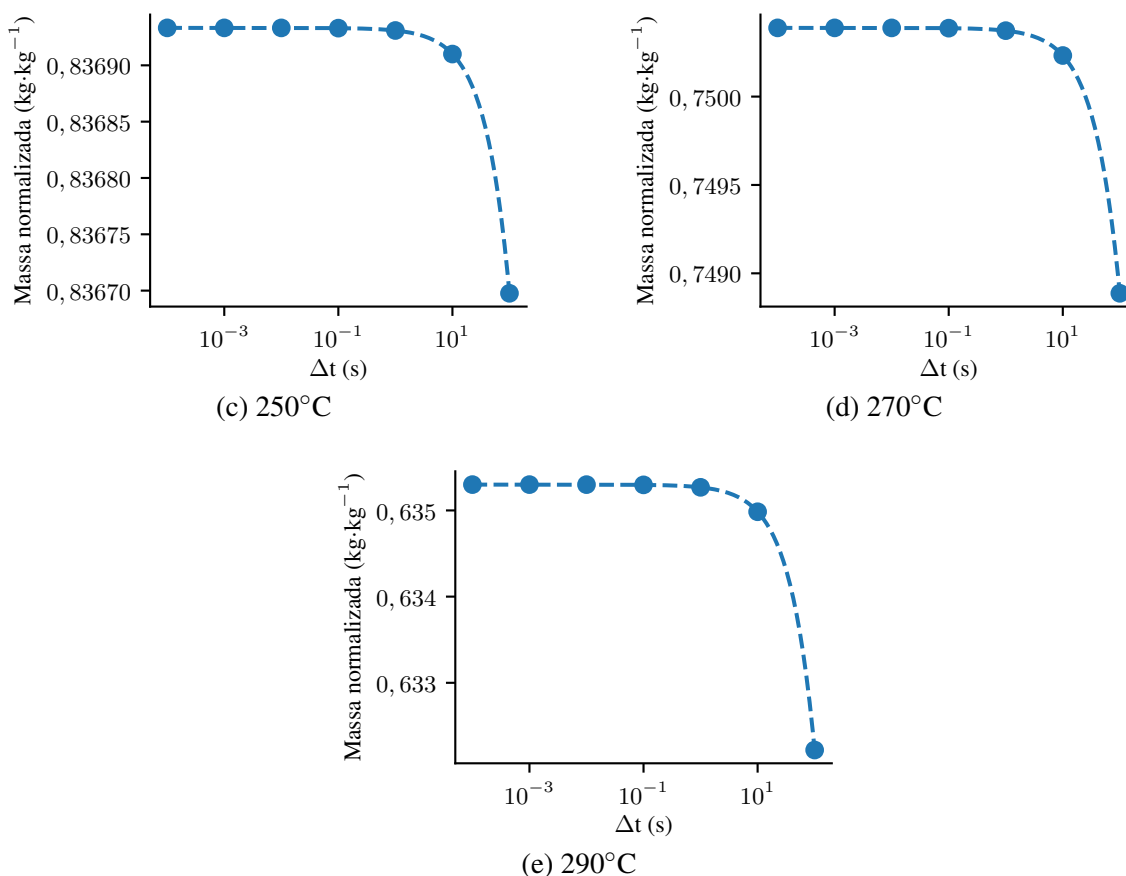


Figura 4.1: Massa normalizada ao final dos tratamentos de termodegradação em função do passo de tempo (Continuação).

A [Figura 4.2](#) apresenta os dados obtidos com a simulação de termodegradação para as cinco condições propostas. Como pode ser observado na [Figura 4.2](#), para as condições estabelecida no experimento 1, a perda de massa calculada por meio do modelo foi de aproximadamente 5 %. Para as condições dos experimentos 2, 3, 4 e 5, as perdas calculadas foram de aproximadamente 9, 16, 25 e 37 %, respectivamente. Os resultados obtidos nas simulações de perda de massa são compatíveis com os valores observados em [Silveira et al. \(2021\)](#), que corrobora para validação dos resultados observados.

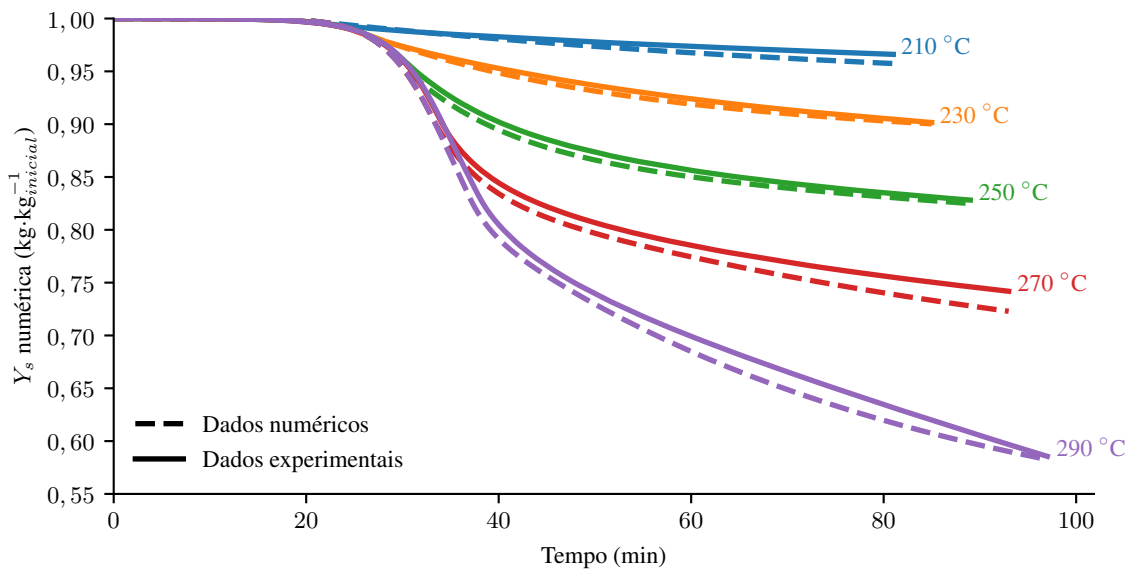


Figura 4.2: Curvas de perda de massa do modelo 0D obtidas pelo método de Euler regressivo pra $\Delta t = 0,01$ s

A Figura 4.3 apresenta a correlação entre os dados obtidos pelo modelo de termodegradação implementado e os dados experimentais obtidos por [Silveira et al. \(2021\)](#), em que a linha preta que corta os gráficos na transversal representa uma correlação perfeita entre os dados experimentais e numéricos e os pontos azuis a correlação real entre os dados. Como pode ser observado, os pontos de correlação entre os dados se encontram próximos as curvas de correlação perfeita para as cinco simulações de perda de massa, com fator R^{21} de 0,99 para as simulações 1, 2, 3,4 e 5 como é apresentado pelas [Figura 4.3a](#), [Figura 4.3b](#), [Figura 4.3c](#), [Figura 4.3d](#) e [Figura 4.3e](#), respectivamente.

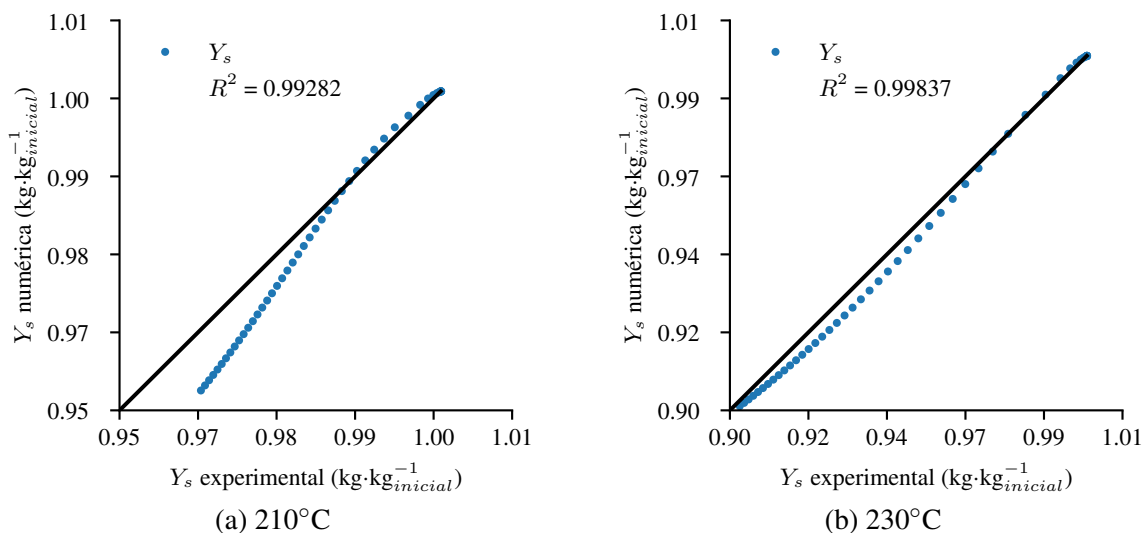


Figura 4.3: Correlação entre os dados obtidos pelo modelo de termodegradação e os dados obtidos experimentalmente por [Silveira et al. \(2021\)](#).

¹Medida estatística que representa a proporção da variância num modelo de regressão ([FERNANDO, 2021](#)).

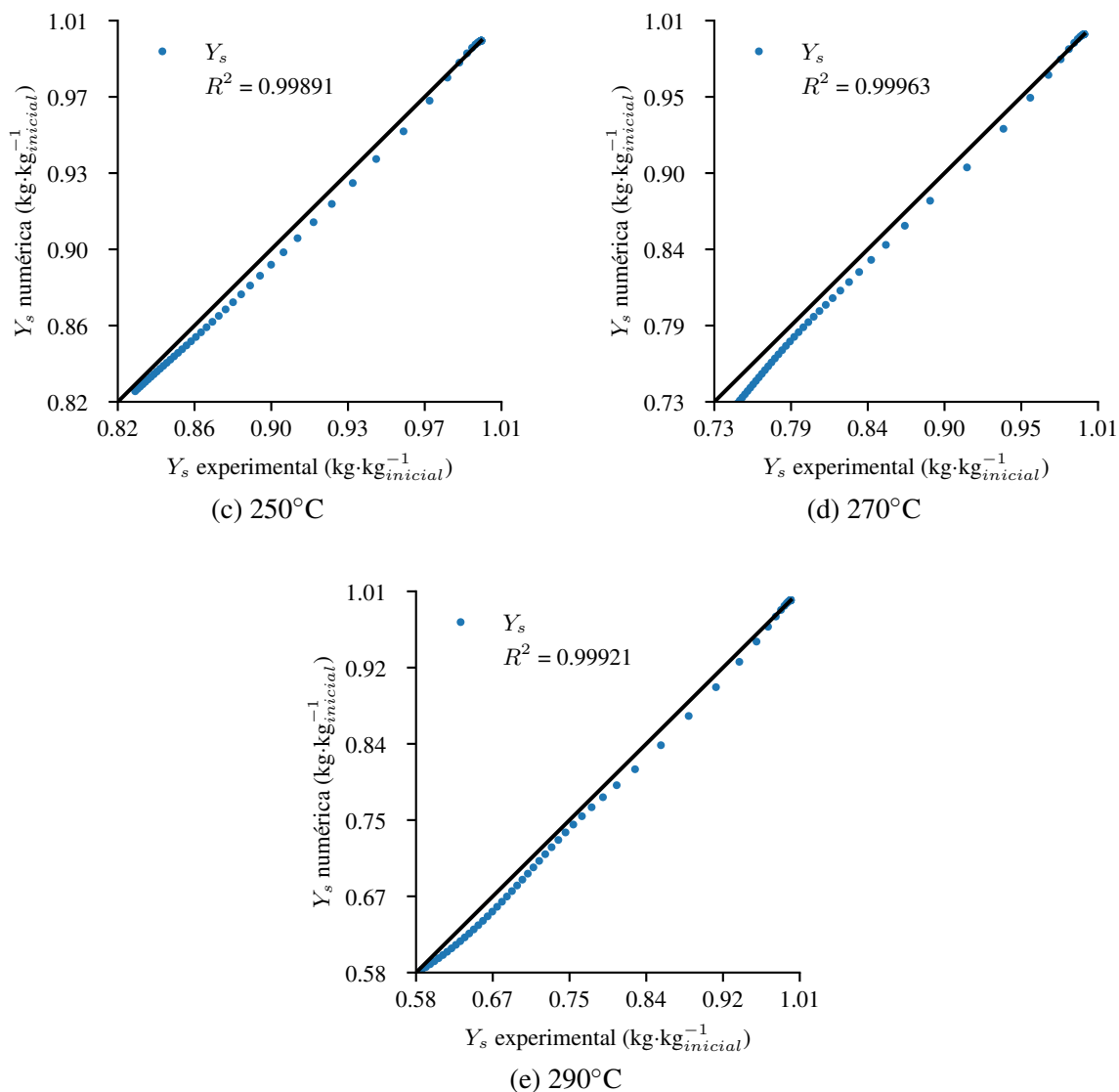


Figura 4.3: Correlação entre os dados obtidos pelo modelo de termodegradação e os dados obtidos experimentalmente por [Silveira et al. \(2021\)](#) (Continuação).

Na [Figura 4.4](#) são apresentadas as variações de massa dos pseudocomponentes A , B , C , $V1$ e $V2$ ao longo do tempo, para as simulações correspondentes aos experimentos com temperatura de processo de 210, 230, 250, 270 e 290 °C. Dentro do regime do torrefação branda, entre 200 e 235 °C, como pode ser observado pelas [Figura 4.4a](#) e [Figura 4.4b](#), o pseudocomponente A se degrada de forma branda, e ocorre uma formação mais acentuada de B em relação aos demais pseudocomponentes. Nas simulações para regime de torrefação moderada, apresentado nas [Figura 4.4c](#) e [Figura 4.4d](#), o pseudocomponente A se degrada quase que totalmente, ocorrendo uma estabilização na formação de $V1$ e início da degradação de B . No regime de torrefação severa, apresentado na [Figura 4.4e](#) a degradação de B se torna mais acentuada, em contrapartida a formação de C e $V2$ ser tornou mais elevada. Os resultados observados para as curvas de formação e decomposição dos pseudocomponentes A , B , C , V_1 e V_2 condizem com as curvas apresentadas por [Silveira et al. \(2021\)](#), de forma a

validar os resultados obtidos pelos métodos apresentados no presente trabalho.

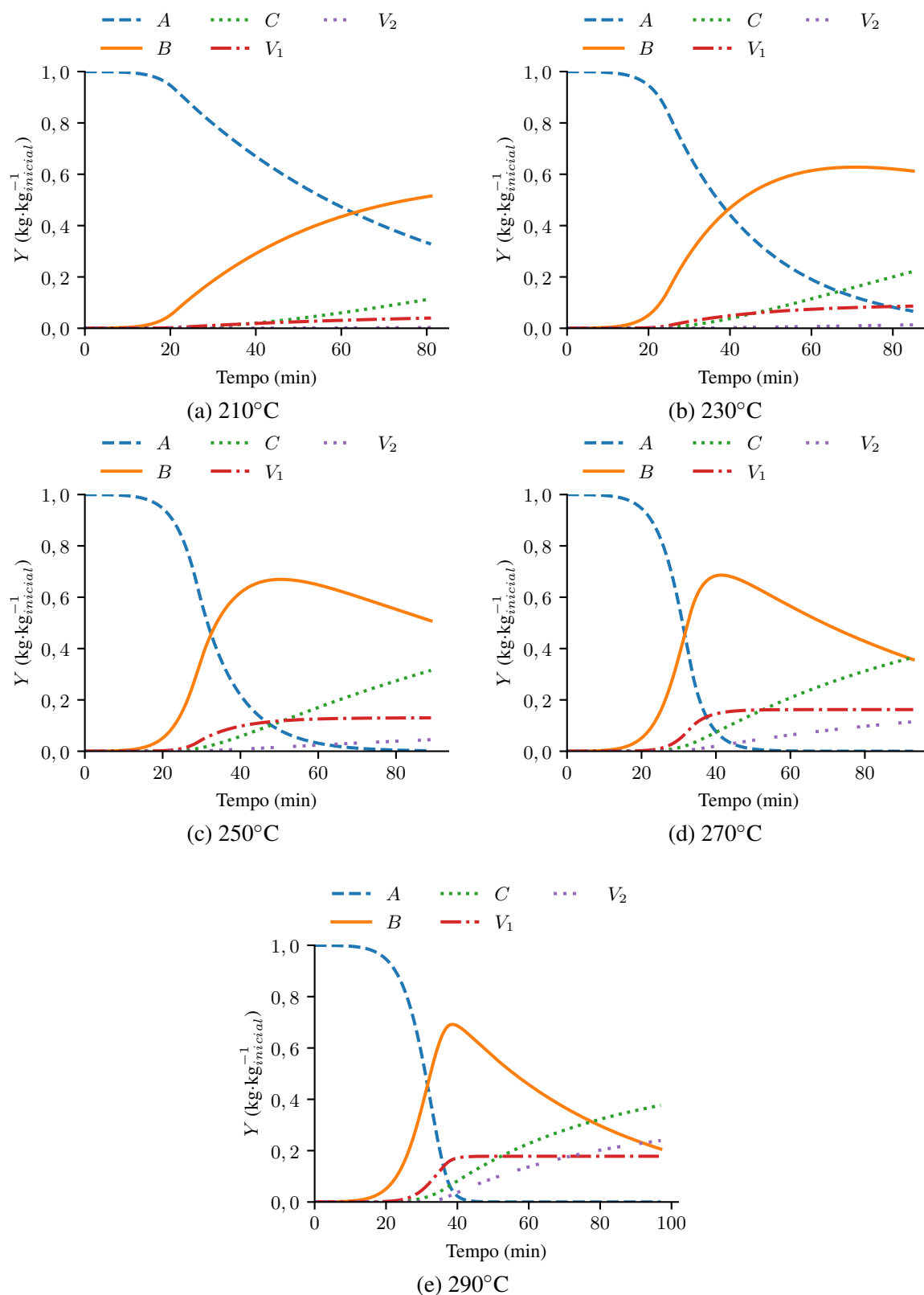


Figura 4.4: Curvas de predição dos pseudocomponentes A, B, C, V_1 e V_2 ao longo do tempo, para temperaturas final de processo de 210°C, 230°C, 250°C, 270°C e 290°C.

A Figura 4.5 apresenta a composição elementar dos pseudocomponentes voláteis. Nela

foi observado que as espécies químicas volatilizadas em maior proporção mássica é a água e o dióxido de carbono, sendo a concentração de H_2O é maior em V_1 e a de CO_2 é maior em V_2 . A proporção das demais espécies químicas é distribuída de maneira mais uniforme entre os voláteis V_1 e V_2 . Os resultados apresentados por [Prins, Ptasinski e Janssen \(2006b\)](#) e [Bates e Ghoniem \(2012\)](#) apresentam uma proporção dominante de água e dióxido de carbono presentes no material volatilizado da biomassa durante o processo de torrefação, este mesmo comportamento é observado nos resultados obtidos das simulações numéricas implementadas no presente trabalho, de modo a agregar confiabilidade ao método numérico proposto.

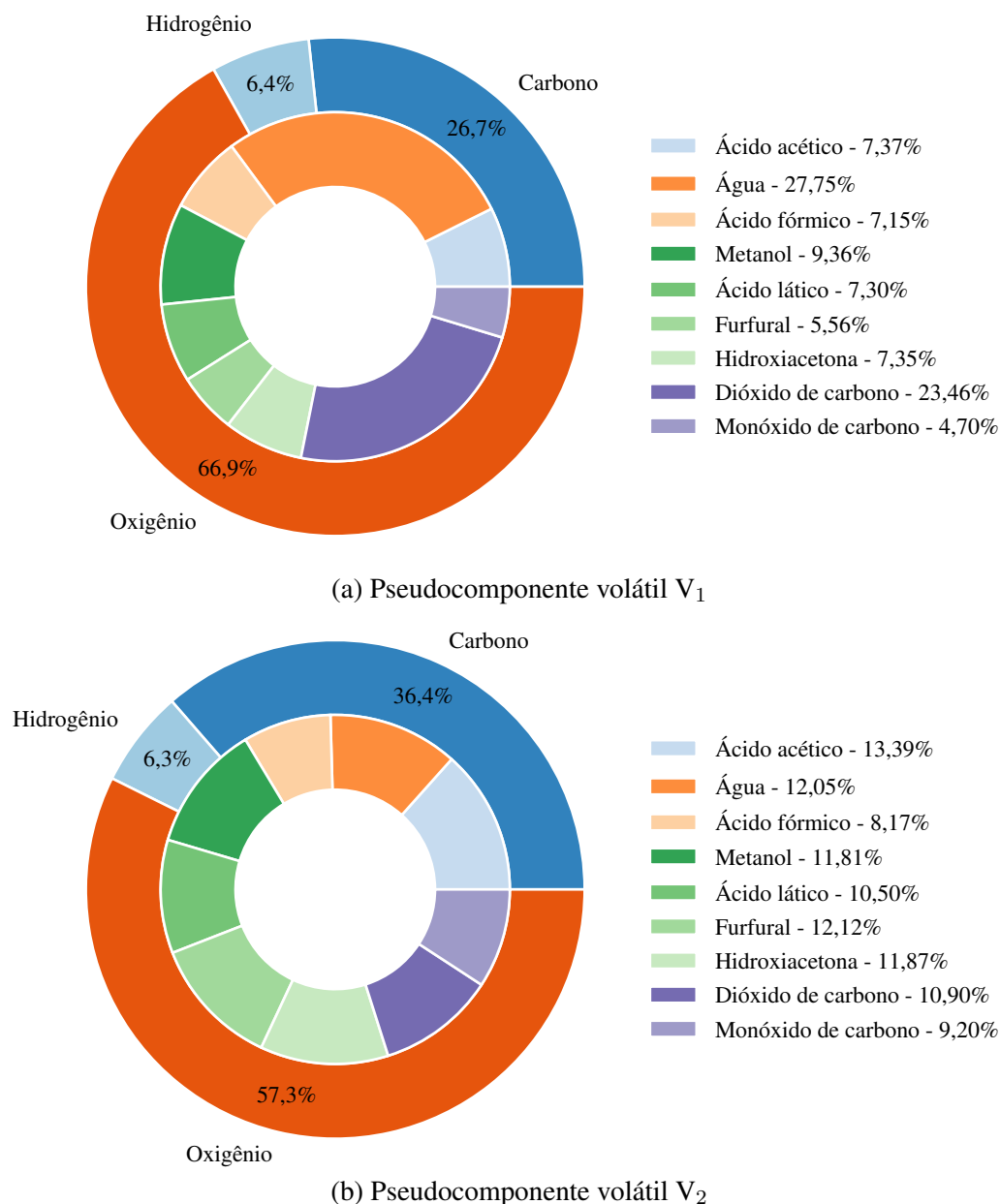


Figura 4.5: Composição elemental e proporção de espécies químicas no material volatilizado. A parte externa do gráfico ilustra a composição elemental, a parte interna a proporção das espécies químicas, presentes nos pseudocomponentes V_1 e V_2 .

Como pode ser observado na [Equação 3.13](#), a composição elementar dos pseudocomponentes B e C depende apenas das taxas de reação relativas, uma vez que $Y_{J,A}$, $Y_{J,V1}$ e $Y_{J,V2}$ são termos conhecidos e constantes. As taxas de reação relativas são dependentes apenas da taxa de reação definidas pela [Equação 3.5](#). A composição elementar de B e C , são variáveis dependentes apenas da temperatura, como é apresentado nos diagramas construídos na [Figura 4.6](#), em que as curvas de composição elementar são definidas para um intervalo de temperatura entre 420 e 580 °k. As curvas de composição elementar apresentadas na [Figura 4.6](#), apresentam resultados compatíveis os apresentados por [Bates e Ghoniem \(2012\)](#), em que as composições de carbono, hidrogênio e oxigênio se estabelecem em patamares próximos aos apresentados pelo autor e a composição elementar se comporta de forma similar ao que é apresentado pelo autor em função da temperatura em que os pseudocomponentes se encontram.

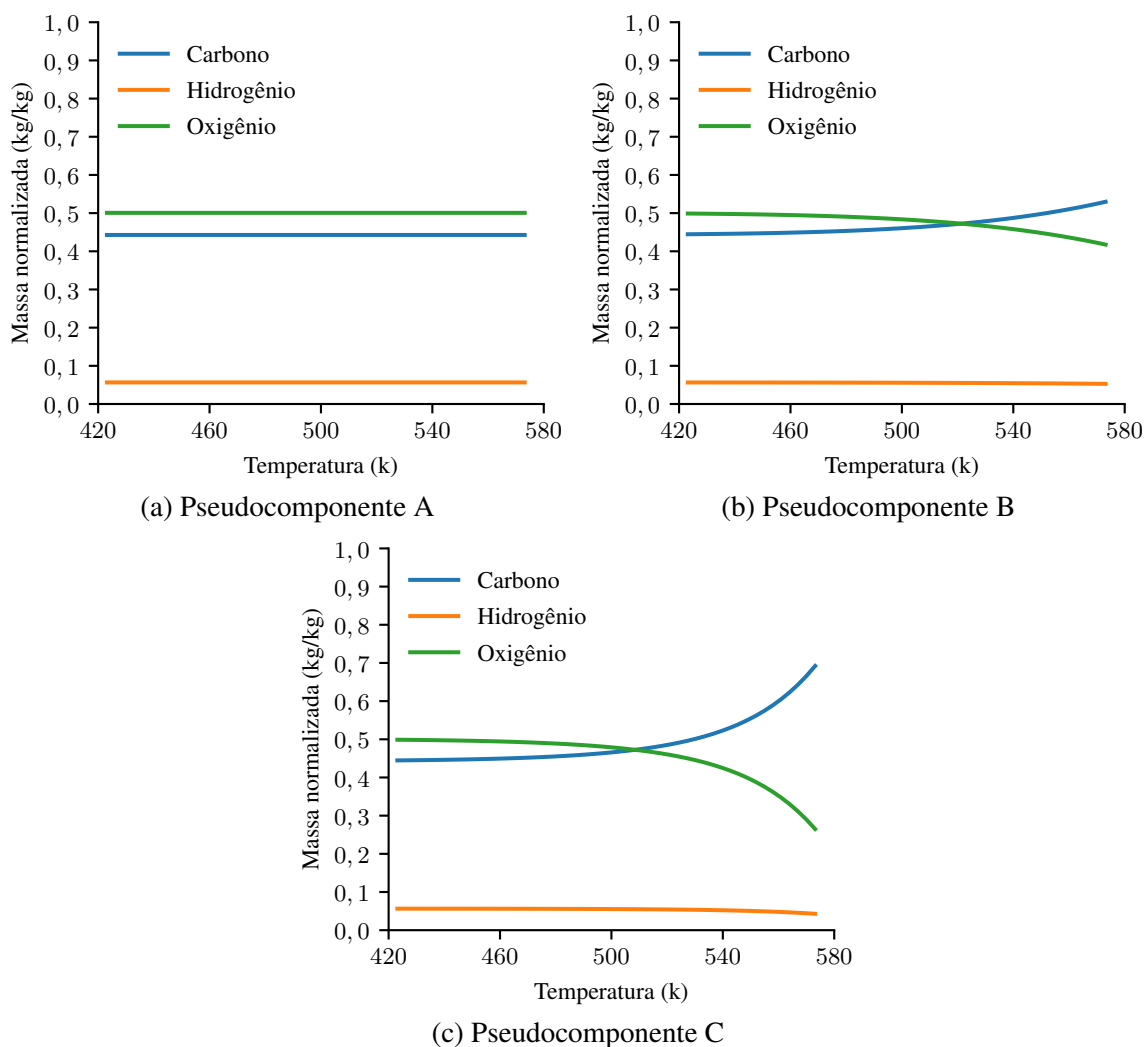


Figura 4.6: Composição elementar dos pseudocomponentes sólidos A, B e C.

Como pode ser observado na [Figura 4.6a](#), a composição elementar do pseudocomponente A é constante em todo o intervalo de temperatura estudado, uma vez que isso foi utilizado como hipótese simplificadora do problema. Para o pseudocomponente B , como é

apresentado na [Figura 4.6b](#), a composição de carbono aumenta com a temperatura, ao passo que a composição de oxigênio decai e a de hidrogênio se mantém praticamente constante. Como ilustrado na [Figura 4.6c](#), o comportamento observado na [Figura 4.6b](#) se repete, mas com intensidades maiores. Com o aumento da temperatura há um ganho mais acentuado de proporção de carbono, ao preço de um decaimento maior de oxigênio e hidrogênio.

A [Tabela 4.1](#) apresenta a composição elementar dos pseudocomponentes sólidos e voláteis em $\text{kg} \cdot \text{kg}_{total}^{-1}$ para a condição da biomassa ao final da simulação dos cinco experimentos. A proporção das espécies químicas volatilizadas durante o processo, também apresentada na mesma tabela, foi normalizada pela massa total volatilizada ao fim das simulações.

Tabela 4.1: Análise elementar dos pseudocomponentes sólidos e voláteis, propostos no modelo do problema, e proporção das espécies químicas presente no material volátil definido nas simulações para o *Eucalyptus grandis*.

	Experimento	1	2	3	4	5
Espécies volatilizadas	Ácido acético	$3,34 \times 10^{-03}$	$5,57 \times 10^{-03}$	$1,62 \times 10^{-02}$	$2,30 \times 10^{-02}$	$3,83 \times 10^{-02}$
	Água	$6,51 \times 10^{-03}$	$3,27 \times 10^{-02}$	$4,11 \times 10^{-02}$	$4,70 \times 10^{-02}$	$7,49 \times 10^{-02}$
	Ácido fórmico	$2,09 \times 10^{-03}$	$6,95 \times 10^{-03}$	$1,18 \times 10^{-02}$	$1,93 \times 10^{-02}$	$2,78 \times 10^{-02}$
	Metanol	$5,97 \times 10^{-03}$	$5,08 \times 10^{-03}$	$1,65 \times 10^{-02}$	$2,77 \times 10^{-02}$	$3,78 \times 10^{-02}$
	Ácido láctico	$4,01 \times 10^{-03}$	$5,12 \times 10^{-03}$	$1,29 \times 10^{-02}$	$2,27 \times 10^{-02}$	$3,20 \times 10^{-02}$
	Furfural	$4,19 \times 10^{-03}$	$3,22 \times 10^{-03}$	$1,09 \times 10^{-02}$	$2,21 \times 10^{-02}$	$3,17 \times 10^{-02}$
	Hidroxiacetona	$5,03 \times 10^{-03}$	$4,13 \times 10^{-03}$	$1,35 \times 10^{-02}$	$2,46 \times 10^{-02}$	$3,44 \times 10^{-02}$
	Dióxido de carbono	$7,68 \times 10^{-03}$	$2,57 \times 10^{-02}$	$3,10 \times 10^{-02}$	$4,62 \times 10^{-02}$	$6,27 \times 10^{-02}$
	Monóxido de carbono	$1,30 \times 10^{-03}$	$4,45 \times 10^{-03}$	$9,00 \times 10^{-03}$	$1,69 \times 10^{-02}$	$2,51 \times 10^{-02}$
	Total	$4,01 \times 10^{-02}$	$9,30 \times 10^{-02}$	$1,63 \times 10^{-01}$	$2,50 \times 10^{-01}$	$3,65 \times 10^{-01}$
Pseudocomponentes sólidos	A	$3,28 \times 10^{-01}$	$6,63 \times 10^{-02}$	$1,85 \times 10^{-03}$	$7,72 \times 10^{-07}$	$5,24 \times 10^{-14}$
	B	$5,15 \times 10^{-01}$	$6,12 \times 10^{-01}$	$5,80 \times 10^{-01}$	$3,57 \times 10^{-01}$	$2,06 \times 10^{-01}$
	C	$1,14 \times 10^{-01}$	$2,21 \times 10^{-01}$	$3,15 \times 10^{-01}$	$3,66 \times 10^{-01}$	$3,76 \times 10^{-01}$
Pseudocomponentes voláteis	V1	$3,99 \times 10^{-02}$	$8,63 \times 10^{-02}$	$1,30 \times 10^{-01}$	$1,62 \times 10^{-01}$	$1,78 \times 10^{-01}$
	V2	$2,71 \times 10^{-03}$	$1,34 \times 10^{-02}$	$4,50 \times 10^{-02}$	$1,15 \times 10^{-01}$	$2,39 \times 10^{-01}$

4.2 Entalpia de formação e taxa de geração de calor

A entalpia de formação dos pseudocomponentes voláteis é obtida por meio do polinômio interpolador, apresentada na [Equação 3.15](#), que abrange uma faixa de temperatura de 220 a 1500 °k para todas as espécies químicas avaliadas neste modelo e um fator R^2 de 0,99. A [Figura 4.7](#) ilustra o gráfico de entalpia de formação de V_1 , variando entre -8,0 e -7,5 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, e V_2 , variando entre -6,0 e -5,5 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, num intervalo de temperatura entre 420 e 580 °k. Na [Figura 4.7](#) pode ser observado um comportamento aproximadamente linear da entalpia de formação dos pseudocomponentes voláteis em função da temperatura, em que a entalpia de V_2 é sempre maior que a entalpia de V_1 .

Os resultados apresentados para as entalpias de formação dos pseudocomponentes voláteis são condizentes com os observados por [Bates e Ghoniem \(2014\)](#), que apresenta as entalpias de V_1 sendo menor que a de V_2 , sendo elas - 10,3 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ e -7,1 $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente. As diferenças entre os valores absolutos das entalpias de formação dos pseudocomponentes voláteis obtidas pela simulação numérica e as apresentadas por [Bates e Ghoniem \(2014\)](#) se dão pela diferença entre as proporção das espécies químicas apresentadas no pre-

sente trabalho e as apresentadas pelo autor.

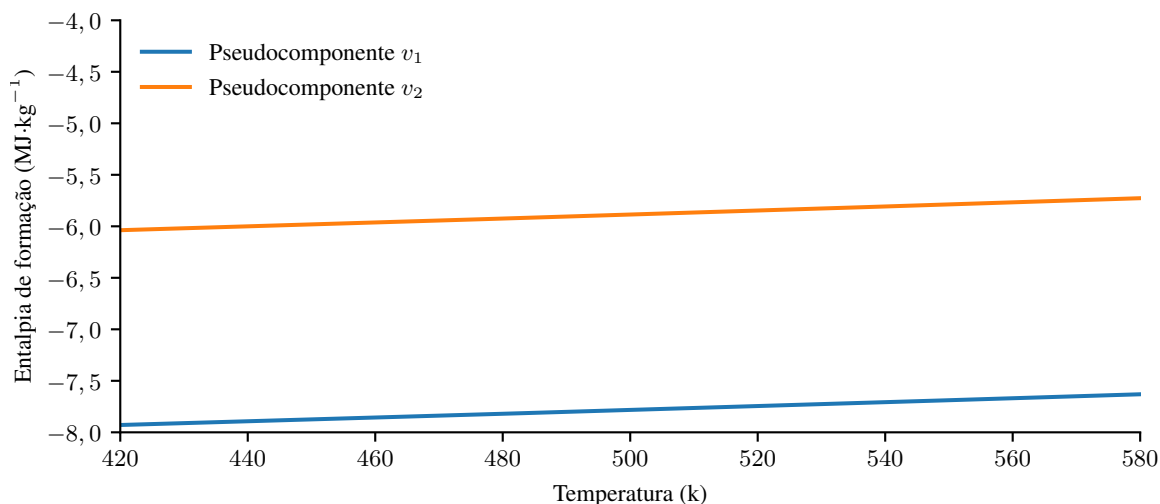


Figura 4.7: Entalpia de formação dos pseudocomponentes voláteis, num intervalo de temperatura de 420 a 580 °k.

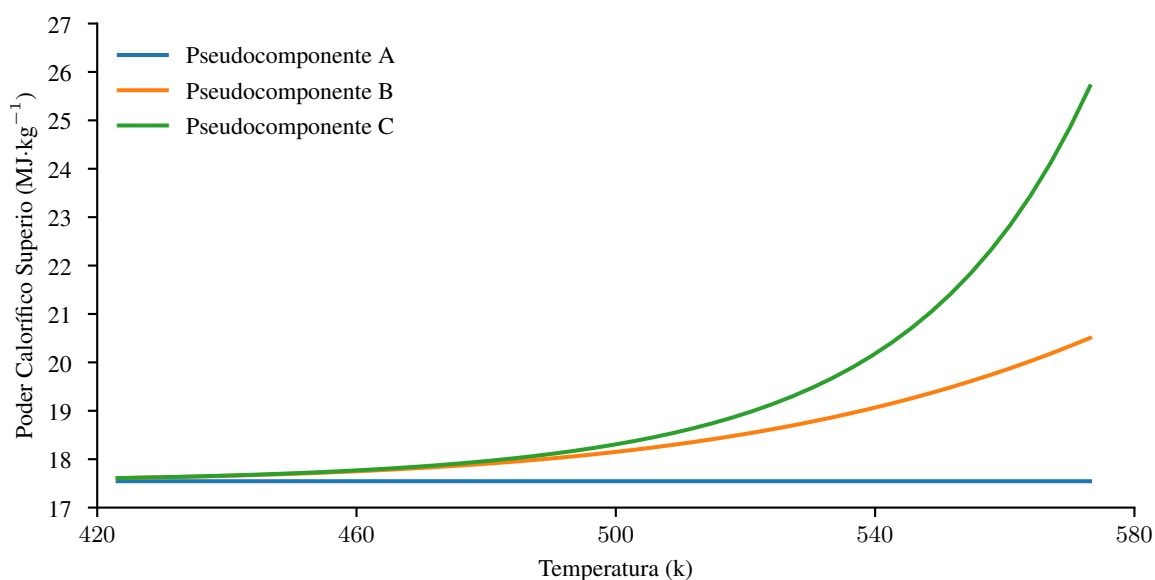


Figura 4.8: Poder calorífico superior dos pseudocomponentes *A*, *B* e *C* em função da temperatura da biomassa.

Como é ilustrado na [Figura 4.8](#), o poder calorífico superior do pseudocomponente *A* é contante, uma vez que sua composição elementar não varia com a temperatura, e equivale a aproximadamente 17,5 MJ. Para os pseudocomponentes *A* e *B* o *HHV* varia de acordo com a temperatura. O poder calorífico de *B* e *C* começam em aproximadamente 17,5 MJ, em 420 °k, e crescem até aproximadamente 20 e 27 MJ, em 580 °k. Como é apresentado por [Silveira et al. \(2021\)](#) o poder calorífico superior do *Eucalyptus grandis* torrefado se estabelece em patamares próximo a 20 MJ·kg⁻¹, o fato de este valor ser próximo os observados para os pseudocomponentes *A*, *B* e *C* corrobora para a validação do método de predição do poder calorífico superior dos mesmos.

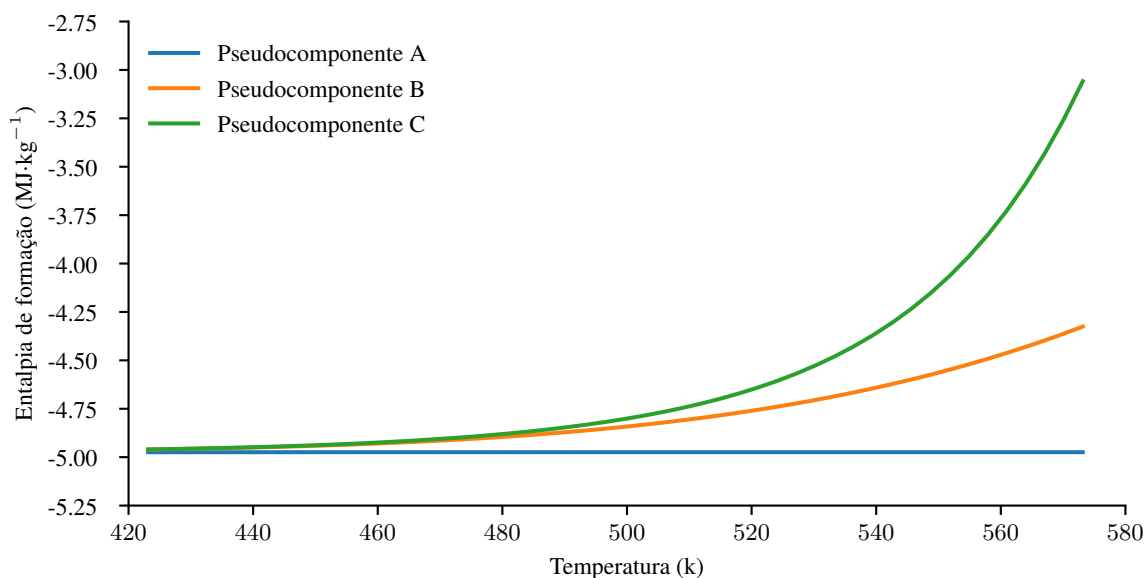
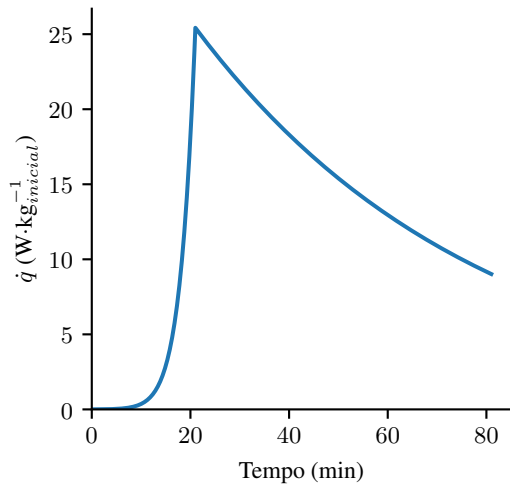


Figura 4.9: Estimativa da entalpia de reação dos pseudocomponentes *A*, *B* e *C* em função da temperatura da biomassa.

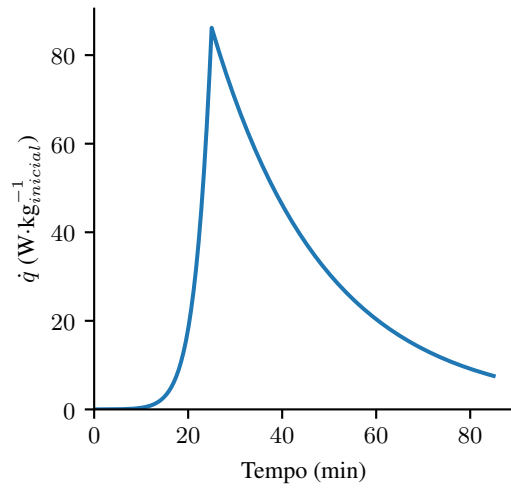
O diagrama da entalpia de reação dos pseudocomponentes sólidos em função da temperatura, apresentado na Figura 4.9, é construído com base nos dados obtidos pelo modelo de poder calorífico superior. No diagrama entalpia de reação em função da temperatura é observado o mesmo comportamento do poder calorífico, apresentado na Figura 4.8. Neste caso a entalpia de reação do pseudocomponente sólido *A* se mantém constante, num patamar de aproximadamente $-5 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. As entalpias de reação dos pseudocomponentes *B* e *C* começam num patamar de $-5 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ e vão até aproximadamente $-4,50$ e $-2,75 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente.

A Figura 4.10 apresenta as taxas de geração calculadas para as simulações de termodegradação para os caso 1, 2, 3, 4 e 5, apresentados na Tabela 3.1. Como pode ser observado nas Figura 4.10a, Figura 4.10b, Figura 4.10c, Figura 4.10d e Figura 4.10e, as taxas de geração começam nulas e atingem um pico de geração de aproximadamente 25, 80, 200, 400 e $400 \text{ W}\cdot\text{kg}_{\text{inicial}}^{-1}$ para as simulações à 210, 230, 250, 270 e 290 °C, respectivamente. Fazendo um correlação entre as curvas de termodegradação, apresentadas na Figura 4.2, e as curvas de taxa de geração, Figura 4.10, é observado que os picos de geração se encontram na região em que a taxa de de volatização da biomassa é máxima, entre 20 e 40 minutos de simulação.

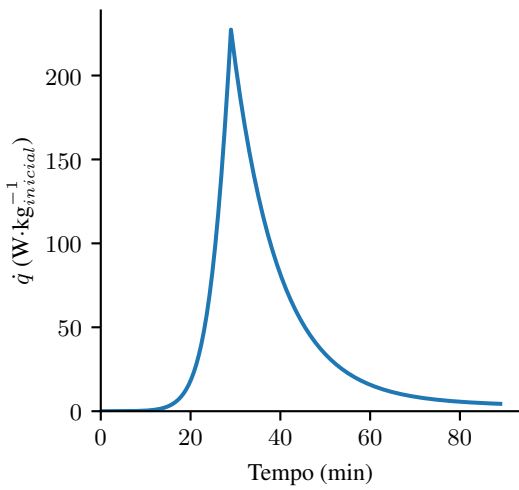
Como é apresentado por Bates (2012) os picos de energia liberada durante o processo de torrefação se dão entre 250 e $400 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ para tratamentos de torrefação com isotermas entre 280 e 300 °C. Os valores observados por Bates (2012) são compatíveis com a ordem de grandeza dos picos de liberação apresentados na Figura 4.10, de 25 a $400 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ para tratamentos de torrefação com isotermas entre 210 e 290 °C.



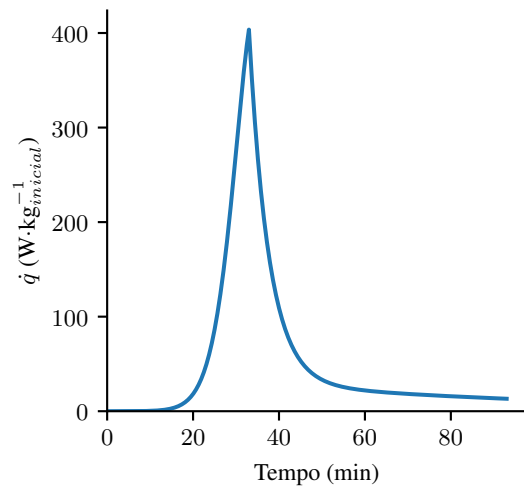
(a) 210 °C



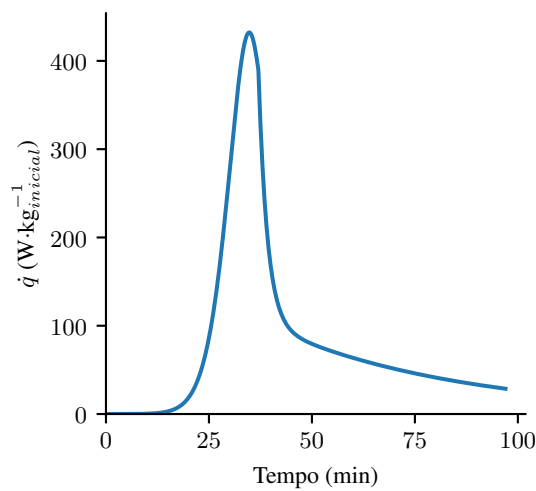
(b) 230 °C



(c) 250 °C



(d) 270 °C



(e) 290 °C

Figura 4.10: Taxa de geração definida para as simulações 1, 2, 3, 4 e 5.

4.3 Calor específico da biomassa sólida

Na [Figura 4.11](#) é ilustrado o diagrama de calor específico à pressão constante em função da temperatura, definido num intervalo de temperatura de 420 a 580 °k. No diagrama C_p em função da temperatura, pode ser observada uma convergência entre os valores dos calores específicos dos três pseudocomponentes em temperaturas próximas a 420 °k. Nessa temperatura os valores de C_p ficam num patamar próximo a $1,5 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$.

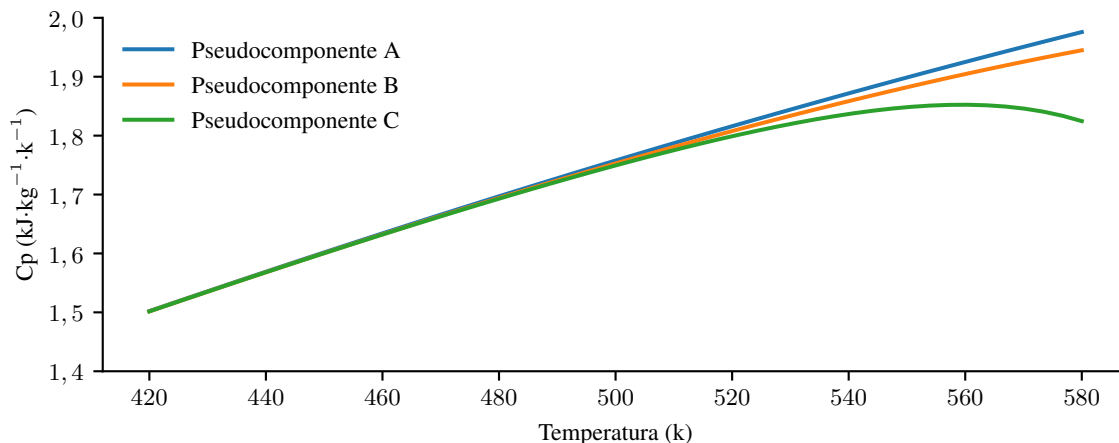


Figura 4.11: Calor específico a pressão contante definido em função da temperatura, para os pseudocomponentes *A*, *B* e *C*.

Próximo aos 500 °k os valores de C_p começam a divergir, em 580 °k o calor específico do pseudocomponente *A* se mantém num patamar mais elevado em relação aos outros, de aproximadamente $2,0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$. Para esta mesma temperatura o C_p dos pseudocomponentes *B* e *C* caem para aproximadamente $1,9$ e $1,8 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$, respectivamente. Para temperaturas entre 0 e 900 °k ([MERRICK, 1983](#)) apresenta o C_p da biomassa, do coque e do grafite variando entre $1,0$ e $2,2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$. O fato do calor específico de *A*, *B* e *C* estarem dentro do intervalo observado pelo autor corroboram para a validação dos dados obtidos para este parâmetro.

4.4 Condutividade térmica

A partir do modelo apresentado na [Subseção 3.2.8](#), as curvas de condutividade térmica nas direções paralela e perpendicular foram obtidas em função da massa específica, no intervalo de 300 a $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, como é apresentado na [Figura 4.12](#). Como pode ser observado, ainda na mesma figura, a condutividade térmica, em ambas as direções, apresenta uma relação aproximadamente linear com a massa específica, sendo a condutividade no sentido paralelo ao crescimento das fibras sempre maior que a condutividade no sentido perpendicular. O modelo proposto pode funcionar como uma boa estimativa para a condutividade térmica, apresentando um R^2 de $0,62$ e $0,82$ para as condutividades no sentido paralelo e

perpendicular, respectivamente.

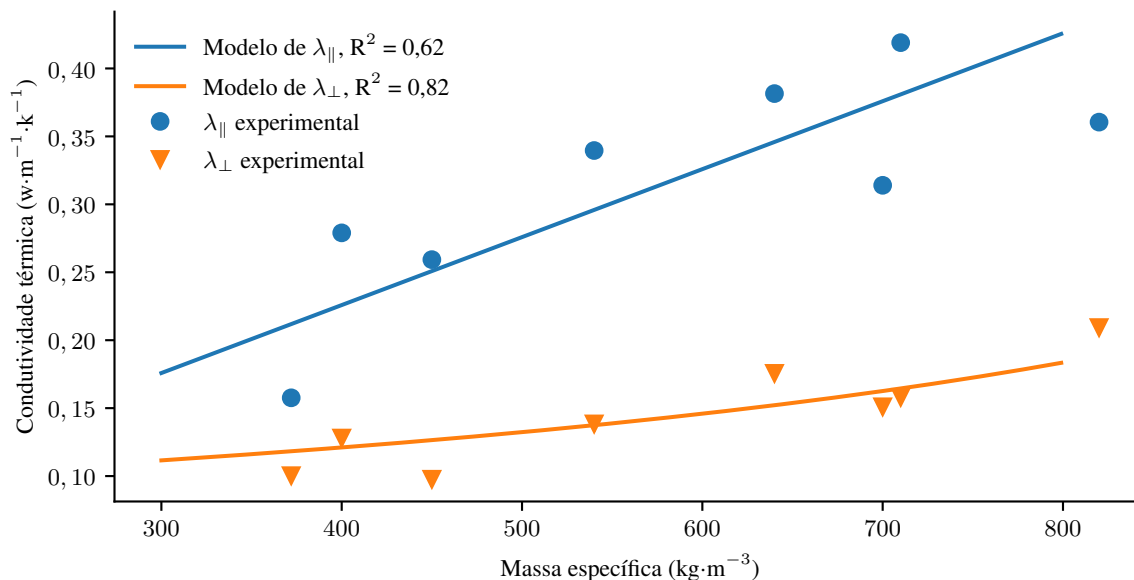


Figura 4.12: Comparação entre a condutividade térmica obtida no modelo proposto e a condutividade obtida experimentalmente, por Grønli (1996), para as direções paralela e perpendicular ao sentido de crescimento das fibras da madeira

As Figura 4.13a, Figura 4.13b, Figura 4.13c, Figura 4.13d e Figura 4.13e apresentam as curvas de condutividade térmica, λ_{\parallel} e λ_{\perp} , para as simulações à 210, 230, 250, 270 e 290 °C, respectivamente. Nelas pode ser observado relação de linearidade entre as condutividades e a massa específica dos pseudocomponentes A e B. A medida que a massa específica do pseudocomponente C começa a se tornar mais pronunciada dentro da simulação, o efeito da presença de material totalmente torrefado começa a modular a evolução da condutividade térmica em ambas as direções, e a relação de linearidade, observada no início da simulação, é perdida.

Como apresentado por Couto et al. (2013) a massa específica (ρ) do *Eucalyptus grandis* é próxima de $660 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, a massa específica de materiais lenhosos submetidos a processos de torrefação está na ordem de 180 e $300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, como apresentado por Bergman e Kiel (2005). O fato de os resultados para as massas específicas apresentados nas simulações ilustradas na Figura 4.13 estarem entre os valores apresentados pelos autores contribui para a confiabilidade dos resultados apresentados no presente trabalho.

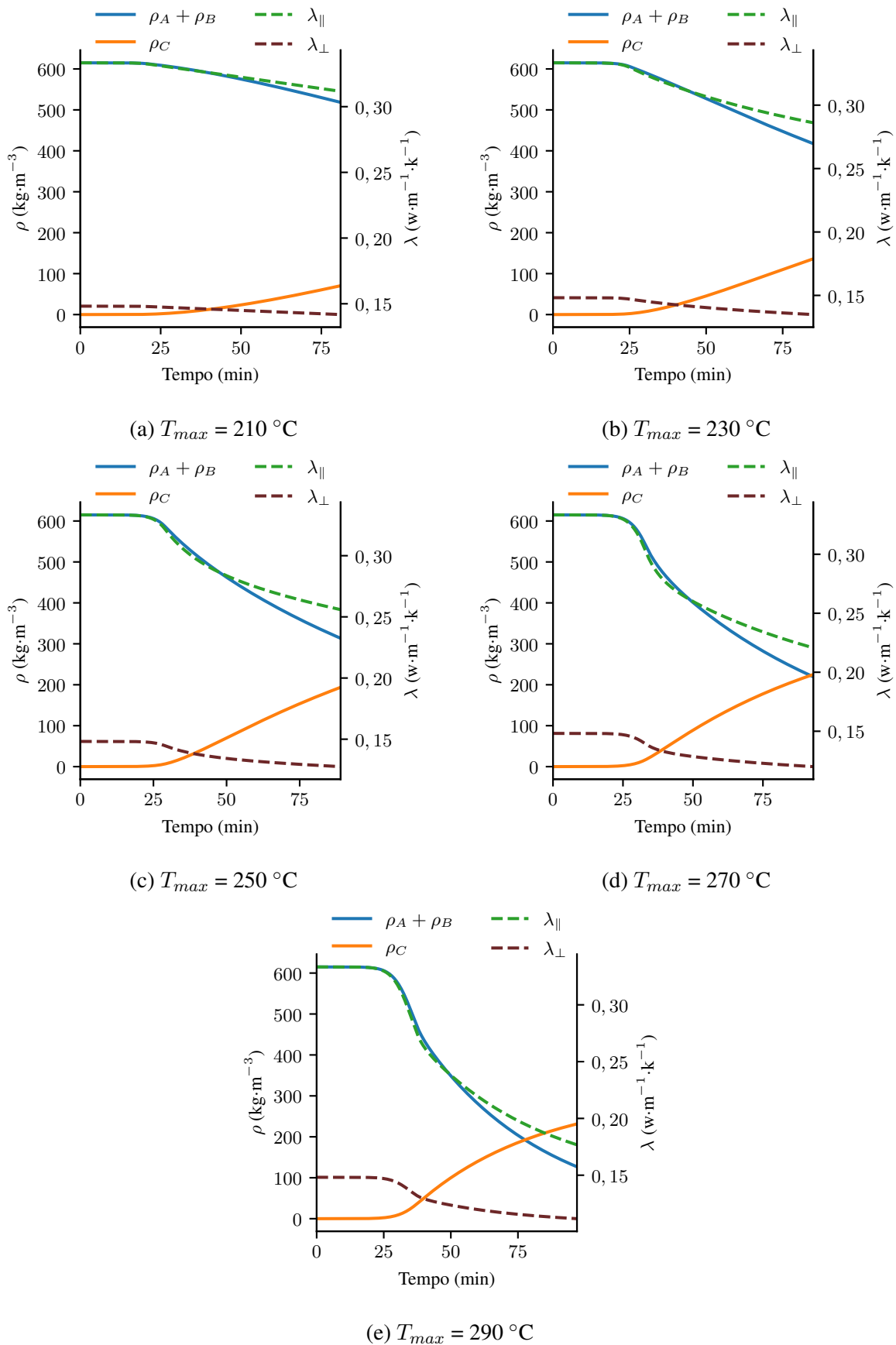


Figura 4.13: Simulação da evolução, da massa específica da biomassa seca e torrefada e das condutividades térmicas nas direções paralela e perpendicular ao sentido de crescimento das fibras da madeira (continuação).

Capítulo 5

Considerações finais

No desenvolvimento do presente trabalho foi estabelecido e validado um modelo de cinética de degradação termoquímica com um fator R^2 de 0,99. Por meio deste modelo foram avaliadas a composição elementar da biomassa ao longo do processo de torrefação, tornando possível uma projeção mais apurada dos ganhos energéticos alcançados em madeiras submetidas a este tipo de tratamento.

A modelagem das propriedades termofísicas da biomassa foram feitas com base em modelos já consolidados e validados na literatura. Por meio dos modelos propostos foi possível avaliar o comportamento da massa específica entalpias de reação, da energia liberada ao longo do processo, condutividade térmica e calor específico a pressão constante da madeira, ao longo do processo de torrefação. Os dados obtidos nas simulações foram validados por meio de dados disponíveis na literatura para outras espécies.

Toda a rotina de cálculos implementada no presente trabalho foi desenvolvida em código aberto, na linguagem de programação Python. O fato da linguagem de programação escolhida ter uma curva de aprendizagem rápida e ser bem difundida no meio acadêmico, facilita o uso e alteração dos programas implementados por outros usuário, facilitando a parceria e o intercâmbio de dados e informações entre outros laboratórios.

Uma das principais dificuldades encontradas neste trabalho foi em validar os resultados obtidos pelos modelos matemáticos com resultados empíricos, pois existem poucas publicações que apresentam dados sobre o comportamento das propriedades avaliadas ao longo de processos de torrefação ou pirólise. Então, como perspectiva de trabalhos futuros é proposto que se faça um estudo mais aprofundado, de modo a mapear a energia liberada ao longo do processo de torrefação, bem como as variações de condutividade térmica da biomassa ao longo deste processo.

Com os modelos definidos no presente trabalho, é proposto uma expansão da análise para um domínio tridimensional, avaliando a influência da geometria do material no processo de transferência de calor para o tratamento torrefação. Para a análise tridimensional é proposta também uma análise experimental deste tipo de processo, de modo a validar os resultados

obtidos.

Após a definição e validação dos modelos é também proposta a realização de uma análise experimental e numérica para outras espécies de madeira, tanto de plantios comerciais, quanto de florestas nativas. Com isto é sugerido o estudo de outras espécies como fonte de energia, além da avaliação da sensibilidade delas a este tipo de tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdul Samad, N. A. F.; SALEH, S. Analysis of volatile composition released from torrefaction of empty fruit bunch. *Materials Today: Proceedings*, 2021. ISSN 2214-7853. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.462>>.

BACH, Q.-V. et al. Predictions of biochar yield and elemental composition during torrefaction of forest residues. *Bioresource Technology*, v. 215, p. 239–246, 2016. ISSN 0960-8524. Waste Biorefinery - Advocating Circular Economy. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.009>>.

BATES, R. B. *Modeling the coupled effects of heat transfer, thermochemistry, and kinetics during biomass torrefaction*. Tese (Doutorado) — Massachusetts Institute of Technology, 2012.

BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. *Bioresource Technology*, v. 124, p. 460–469, 2012. ISSN 0960-8524. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.018>>.

BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. Biomass torrefaction: Modeling of reaction thermochemistry. *Bioresource Technology*, v. 134, p. 331 – 340, 2013. Cited by: 71; All Open Access, Green Open Access. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.158>>.

BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. Modeling kinetics-transport interactions during biomass torrefaction: The effects of temperature, particle size, and moisture content. *Fuel*, Elsevier, v. 137, p. 216–229, 2014.

BERGMAN, P. C.; KIEL, J. H. Torrefaction for biomass upgrading. In: SN. *Proc. 14th European Biomass Conference, Paris, France*. [S.l.], 2005. v. 2005, p. 17–21.

BERGMAN, T. L. et al. *Fundamentals of heat and mass transfer*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

BLASI, C. D.; LANZETTA, M. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 40, p. 287–303, 1997.

BLONDEAU, J.; JEANMART, H. Biomass pyrolysis at high temperatures: Prediction of gaseous species yields from an anisotropic particle. *Biomass and Bioenergy*, v. 41, p. 107–121, 2012. ISSN 0961-9534. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.02.016>>.

CENGEL, Y. *Heat and mass transfer: fundamentals and applications*. [S.l.]: McGraw-Hill Higher Education, 2014.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A.; BUESA, I. A. *termodinâmica*. [S.l.]: McGraw-Hill São Paulo, 2006. v. 10.

CHAO, J. et al. Thermodynamic properties of key organic oxygen compounds in the carbon range c1 to c4. part 2. ideal gas properties. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 15, n. 4, p. 1369–1436, 1986. Cited By 105. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-33645855146&doi=10.1063%2f1.555769&partnerID=40&md5=1926763ea8ddf75705fd6c05efed298e>>.

CHAO, J.; ZWOLINSKI, B. Ideal gas thermodynamic properties of methanoic and ethanoic acids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 7, n. 1, p. 363–377, 1978. Cited By 122. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0017916821&doi=10.1063%2f1.555571&partnerID=40&md5=6dd1e21a4f017e8caae6fee2e5462cc1>>.

CHEN, W.-H. et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 82, p. 100887, 2021. ISSN 0360-1285. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128520300976>>.

CHEN, W.-H.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 44, p. 847–866, 2015.

CHEW, J.-J. et al. Kinetic study of torrefaction of oil palm shell, mesocarp and empty fruit bunch. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 126, n. 2, p. 709–715, 2016.

COUTO, A. M. et al. Modeling of basic density of wood from eucalyptus grandis and eucalyptus urophylla using nondestructive methods. *Cerne*, SciELO Brasil, v. 19, n. 1, p. 27–34, 2013.

D., C.; R., W. A review of torrefaction for bioenergy feedstock production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, n. 3, p. 317 – 329, 2011. Cited by: 204. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/bbb.275>>.

EMBRAPA. Embrapa. 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/>>.

EMEL'YANENKO, V. et al. The thermodynamic properties of s-lactic acid. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, v. 84, n. 9, p. 1491–1497, 2010. Cited By 11. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-77956357522&doi=10.1134%2fS0036024410090074&partnerID=40&md5=b73cb9fe408ceac59dc07bcd6d526f99>>.

ENERGIA, M. de Minas e. Balanço energético nacional. 2020.

ERDOĞAN, S. Lhv and hhv prediction model using regression analysis with the help of bond energies for biodiesel. *Fuel*, v. 301, p. 121065, 2021. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121065>>.

FERNANDO. *R-Squared*. 2021. Disponível em: <<https://www.investopedia.com/terms/r/r-squared.asp>>.

FONTS, I. et al. Thermodynamic and physical property estimation of compounds derived from the fast pyrolysis of lignocellulosic materials. *Energy and Fuels*, v. 35, n. 21, p.

17114–17137, 2021. Cited By 1. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85115645943&doi=10.1021%2fac.energyfuels.1c01709&partnerID=40&md5=3a10cd2e51aef59841ed0b81d6b55cc6>>.

González Martínez, M. et al. Torrefaction of cellulose, hemicelluloses and lignin extracted from woody and agricultural biomass in tga-gc/ms: Linking production profiles of volatile species to biomass type and macromolecular composition. *Industrial Crops and Products*, v. 176, p. 114350, 2022. ISSN 0926-6690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114350>>.

GRØNLI, M. *Theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass*. Tese (Doutorado), 01 1996.

GUL, S. et al. Kinetic, volatile release modeling and optimization of torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 128, p. 44–53, 2017. ISSN 0165-2370. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.001>>.

GUL, S. et al. Kinetic, volatile release modeling and optimization of torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 128, p. 44–53, 2017.

GUTHRIE, J. Hydration of carboxamides. evaluation of the free energy change for addition of water to acetamide and formamide derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, v. 96, n. 11, p. 3608–3615, 1974. Cited By 136. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0001739103&doi=10.1021%2fja00818a039&partnerID=40&md5=7561480c9b22dc0c8ddac664b40126be>>.

HOFFMAN, J. D.; FRANKEL, S. *Numerical methods for engineers and scientists*. [S.l.]: CRC press, 2018.

IBGE. Ibge. 2021. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/>>.

IEA. *Renewables Information 2019 – Analysis*. 2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/renewables-information-overview>>.

J., K.; E., B.-Z.; D., S. Kinetic study of aspen during torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 104, p. 146 – 152, 2013. Cited by: 26. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.010>>.

JOHANSEN, J. M. et al. Extension of apparent devolatilization kinetics from thermally thin to thermally thick particles in zero dimensions for woody biomass. *Energy*, v. 95, p. 279–290, 2016. ISSN 0360-5442. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.025>>.

Khazraie Shoulaifar, T. et al. Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. experimental. *Fuel*, v. 165, p. 544–552, 2016. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.024>>.

Khazraie Shoulaifar, T. et al. Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 2. modeling. *Fuel*, v. 168, p. 107–115, 2016. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.084>>.

KLASS, D. L. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. [S.l.]: Elsevier, 1998.

KLOCK, U. et al. Química da madeira. *Fupec, Curitiba*, 2005.

KOLLMANN, F. F. Physics of wood. In: *Principles of wood science and technology*. [S.l.]: Springer, 1968. p. 160–291.

KOVALESKI, J. L.; PAGANI, R. N. et al. Análise bibliométrica em desenvolvimento regional no contexto brasileiro. *Revista Baru-Revista Brasileira de Assuntos Regionais e Urbanos*, v. 5, n. 2, p. 199–214, 2019.

KUDCHADKER, S.; KUDCHADKER, A. Thermodynamic properties of oxygen compounds iii. benzaldehyde and furfural (2-furaldehyde). *Thermochimica Acta*, v. 12, n. 4, p. 432–437, 1975. Cited By 11. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-49549145379&doi=10.1016%2f0040-6031%2875%2985074-X&partnerID=40&md5=b419aadbcb39fb90b3020362bf0195e3>>.

KUO, P.-C.; WU, W.; CHEN, W.-H. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. *Fuel*, v. 117, p. 1231–1241, 2014. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113007242>>.

L., S. et al. Intrinsic kinetics and devolatilization of wheat straw during torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 100, p. 145 – 152, 2013. Cited by: 56. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.010>>.

LAIDLER, K. J. The development of the arrhenius equation. *Journal of chemical Education*, ACS Publications, v. 61, n. 6, p. 494, 1984.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. The nist chemistry webbook: A chemical data resource on the internet. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 46, n. 5, p. 1059–1063, 2001.

LU, H. et al. Comprehensive study of biomass particle combustion. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 4, p. 2826–2839, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ef800006z>>.

LUO, H. et al. Experimental and modelling study on the influence of wood type, density, water content, and temperature on wood devolatilization. *Fuel*, v. 260, p. 116410, 2020. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116410>>.

M., C. et al. Poplar wood torrefaction: Kinetics, thermochemistry and implications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 143, 2021. Cited by: 2. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110962>>.

MERCKEL, R.; LABUSCHAGNE, F.; HEYDENRYCH, M. Corrigendum to “oxygen consumption as the definitive factor in predicting heat of combustion” [appl. energy 235 (2019) 1041–1047]. *Applied Energy*, v. 254, p. 113628, 2019. ISSN 0306-2619. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113628>>.

MERRICK, D. Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 2. specific heats and heats of reaction. *Fuel*, v. 62, n. 5, p. 540–546, 1983. ISSN 0016-2361. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90223-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90223-5)>.

MOHAN, D.; JR, C. U. P.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, ACS Publications, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

- OZYUGURAN, A.; AKTURK, A.; YAMAN, S. Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass. *Fuel*, v. 214, p. 640–646, 2018. ISSN 0016-2361. Disponível em: <[10.1016/j.fuel.2017.10.082](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.082)>.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. Torrefaction of wood: Part 1. weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 77, n. 1, p. 28–34, 2006. ISSN 0165-2370. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.002>>.
- PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. Torrefaction of wood: Part 2. analysis of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 77, n. 1, p. 35–40, 2006. ISSN 0165-2370. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.001>>.
- REN, S. et al. Thermal behaviour and kinetic study for woody biomass torrefaction and torrefied biomass pyrolysis by tga. *Biosystems Engineering*, v. 116, n. 4, p. 420–426, 2013. ISSN 1537-5110. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.10.003>>.
- RICHARDS, A. P. et al. A review of coal heating value correlations with application to coal char, tar, and other fuels. *Fuel*, v. 283, p. 118942, 2021. ISSN 0016-2361. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118942>>.
- SHANG, L. et al. Kinetic model for torrefaction of wood chips in a pilot-scale continuous reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 108, p. 109–116, 2014. ISSN 0165-2370. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.010>>.
- SHENYAVSKAYA, E.; YUNGMAN, V. Nist-janaf thermochemical tables. iii. diatomic hydrogen halide gases. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 33, n. 3, p. 923–957, 2004. Cited By 17. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-7444227475&doi=10.1063%2f1.1638781&partnerID=40&md5=bbfc784bc58543525520d03c844308e2>>.
- SILVA, C. M. S. da et al. Structural and compositional changes in eucalyptus wood chips subjected to dry torrefaction. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 109, p. 598–602, 2017.
- SILVEIRA, E. A. et al. Numerical modeling and experimental assessment of sustainable woody biomass torrefaction via coupled tg-ftir. *Biomass and Bioenergy*, v. 146, p. 105981, 2021. ISSN 0961-9534. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.105981>>.
- STEINBERGER, J. K.; ROBERTS, J. T. From constraint to sufficiency: The decoupling of energy and carbon from human needs, 1975–2005. *Ecological Economics*, Elsevier, v. 70, n. 2, p. 425–433, 2010.
- T., N. et al. Volatile species release during torrefaction of biomass and its macromolecular constituents: Part 2 - modeling study. *Energy*, v. 72, p. 188 – 194, 2014. Cited by: 37; All Open Access, Green Open Access. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.023>>.
- THUNMAN, H.; LECKNER, B. Thermal conductivity of wood—models for different stages of combustion. *Biomass and Bioenergy*, v. 23, n. 1, p. 47–54, 2002. ISSN 0961-9534. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00031-4](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00031-4)>.
- TRAN, K.-Q. et al. Stump torrefaction for bioenergy application. *Applied Energy*, v. 112, p. 539–546, 2013. ISSN 0306-2619. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261912009440>>.

Y.-K., C. et al. Product characteristics of torrefied wood sawdust in normal and vacuum environments. *Energies*, v. 12, n. 20, 2019. Cited by: 6; All Open Access, Gold Open Access. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/en12203844>>.

Apêndice A

Método de diferenças finitas

Para solução das equações diferenciais que governam o problema de transferência de calor, bem como o problema de perda de massa, é utilizado um método de diferenças finitas. O método descreve as equações diferenciais governantes em um sistema de equações algébricas ao longo do domínio físico estabelecido.

De acordo com [Hoffman e Frankel \(2018\)](#), a aplicação do método de elementos finitos é elaborado em quatro etapas. Na primeira, o domínio físico é discretizado. Na etapa seguinte é feita uma aproximação das derivadas que envolvem o problema pela série de Taylor. Na terceira etapa as equações aproximadas pela série de Taylor são aplicadas nas equações governantes. Por fim, a quarta etapa consiste na solução das equações algébricas envolvidas.

A.1 Discretização do domínio

A discretização do domínio consiste na subdivisão do mesmo em uma série de pontos, nos quais as propriedades de interesse serão calculadas de acordo com as equações governantes do sistema. Como exemplo, a [Figura A.1](#) apresenta uma barra unidimensional cujo domínio é discretizado de forma unidimensional com seis pontos igualmente espaçados, e uma propriedade arbitrária u_i é definida em cada ponto do domínio.

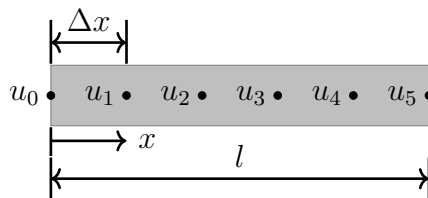


Figura A.1: Discretização de um domínio unidimensional de comprimento l em seis pontos igualmente espaçados.

A.2 Aproximação por série de Taylor

As aproximações das funções pela série de Taylor, no contexto deste trabalho, são feitas de três formas diferentes. Na primeira, para um domínio discretizado como ilustrado na [Figura A.2](#) o valor de u_{i+1} é aproximado pela série de Taylor a partir do ponto u_i , como apresentado na [Equação A.1](#), chamada de aproximação progressiva ou *forward difference*.

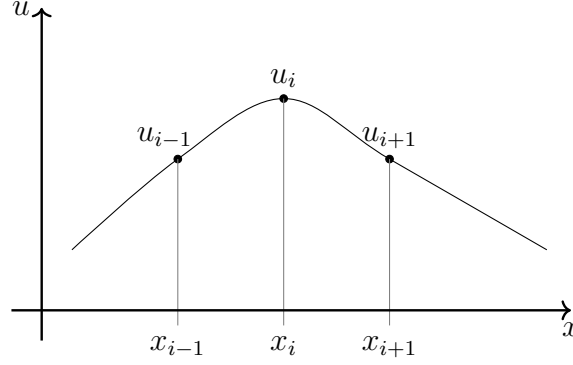


Figura A.2: Função arbitrária u definida para um ponto x_i do domínio e seus vizinhos mais próximos.

$$u(x_{i+1}) = u(x_i) + (x_{i+1} - x_i) \left(\frac{du}{dx} \right)_{x=x_i} + \mathcal{O}(h) \quad (\text{A.1})$$

O segundo método de aproximação pela série de Taylor consiste em um modelo progressivo, conhecido como *backward difference*, em que valor de $u(x_i - 1)$ é aproximado a partir de um valor de $u(x_i)$, na [Figura A.2](#), como apresentado na [Equação A.2](#).

$$u(x_{i-1}) = u(x_i) + (x_{i-1} - x_i) \left(\frac{du}{dx} \right)_{x=x_i} + \mathcal{O}(h) \quad (\text{A.2})$$

Por fim o ultimo método de aproximação por série de Taylor é feito de forma centrada, e para isso é calculada a diferença entre o método progressivo e o método regressivo. Para tal, a primeira consideração a ser feita é que os pontos do domínio são igualmente espaçados, como apresentado na [Equação A.3](#). Escrevendo a diferença entre as aproximações em termos de h , obtemos a [Equação A.4](#), que pode ser manipulada de modo a obter a [Equação A.5](#).

$$x_i - x_{i-1} = x_{i+1} - x_i = h \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned}
u(x_{i+1}) - u(x_{i-1}) = & u(x_i) - u(x_i) + h \left(\frac{du}{dx} \right)_{x=x_i} + h \left(\frac{du}{dx} \right)_{x=x_i} \\
& + \frac{h^2}{2!} \left(\frac{d^2u}{dx^2} \right)_{x=x_i} - \frac{-h^2}{2!} \left(\frac{d^2u}{dx^2} \right)_{x=x_i} \\
& + \frac{h^3}{3!} \left(\frac{d^3u}{dx^3} \right)_{x=x_i} - \frac{-h^3}{3!} \left(\frac{d^3u}{dx^3} \right)_{x=x_i} \\
& + \mathcal{O}(h^3)
\end{aligned} \tag{A.4}$$

$$u(x_{i+1}) - u(x_{i-1}) = 2h \left(\frac{du}{dx} \right)_{x=x_i} + \mathcal{O}(h^2) \tag{A.5}$$

Considerando apenas os termos de ordem zero e um das aproximações feitas pela série de Taylor, é obtida uma expressão puramente algébrica para a derivada de primeira ordem. Nas [Equação A.6](#), [Equação A.7](#) e [Equação A.8](#), são apresentadas as aproximações da primeira derivada em termos de h pelo método progressivo, regressivo e centrado respectivamente.

$$\left. \frac{du}{dx} \right|_{x_i} \approx \frac{u(x_{i+1}) - u(x_i)}{h} \tag{A.6}$$

$$\left. \frac{du}{dx} \right|_{x_i} \approx \frac{u(x_i) - u(x_{i-1}))}{h} \tag{A.7}$$

$$\left. \frac{du}{dx} \right|_{x_i} \approx \frac{u(x_{i+1}) - u(x_{i-1}))}{2h} \tag{A.8}$$

Os métodos progressivos e regressivos são aproximações com erro de truncamento de primeira ordem, enquanto o centrado apresenta um erro de segunda ordem. Logo, o método de diferenças finitas por aproximações centradas apresenta solução mais precisa para o cálculo da primeira derivada, como ilustrado na [Figura A.3](#), em que o resultado das aproximações utilizando os três métodos pode ser comparado de forma qualitativa.

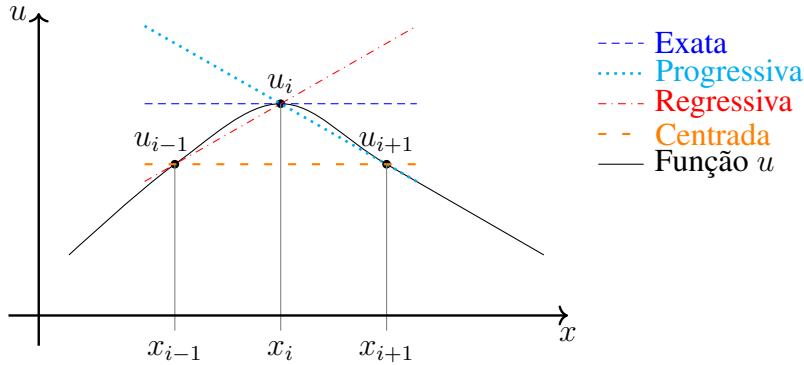


Figura A.3: Comparação entre os diferentes métodos de aproximação por série de Taylor para cálculo da primeira derivada.

Segundo Hoffman e Frankel (2018) a aproximação da segunda derivada por série de Taylor pode ser feita somando Equação A.1 e Equação A.2, como segue na Equação A.9, que pode ser manipulada de modo a obter a Equação A.10.

$$\begin{aligned}
u(x_{i+1}) + u(x_{i-1}) = & u(x_i) + u(x_i) + h \left(\frac{du}{dx} \right)_{x=x_i} - h \left(\frac{du}{dx} \right)_{x=x_i} \\
& + \frac{h^2}{2!} \left(\frac{d^2u}{dx^2} \right)_{x=x_i} + \frac{(-h)^2}{2!} \left(\frac{d^2u}{dx^2} \right)_{x=x_i} \\
& + \frac{h^3}{3!} \left(\frac{d^3u}{dx^3} \right)_{x=x_i} + \frac{(-h)^3}{3!} \left(\frac{d^3u}{dx^3} \right)_{x=x_i} \\
& + \mathcal{O}(h^3)
\end{aligned} \tag{A.9}$$

$$u(x_{i+1}) + u(x_{i-1}) = 2u(x_i) + h^2 \left. \frac{d^2u}{dx^2} \right|_{x_i} + \mathcal{O}(h^2) \tag{A.10}$$

Isolando o termo de segunda derivada da Equação A.10 e desconsiderando os termos de ordem superior, a Equação A.11 é obtida como uma aproximação de segunda ordem para a segunda derivada de uma função avaliada em x_i .

$$\left. \frac{d^2u}{dx^2} \right|_{x_i} \approx \frac{u(x_{i-1}) - 2u(x_i) + u(x_{i+1}))}{h^2} \tag{A.11}$$