



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades



Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

MARIA ISABEL SILVA DOS SANTOS

**IMPACTO DA TORREFAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-
QUÍMICAS DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR: POTENCIAL DE
COGERAÇÃO DE ENERGIA E AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA**

Guaratinguetá / SP
2022



MARIA ISABEL SILVA DOS SANTOS

**IMPACTO DA TORREFAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-
QUÍMICAS DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR: POTENCIAL DE
COGERAÇÃO DE ENERGIA E AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Área de Concentração Saneamento.

Orientadora: Profª Drª Maria Lucia Pereira Antunes

Co-orientadora: Profª Drª Eliana Vieira Canettieri

Guaratinguetá / SP
2022



Santos, Maria Isabel Silva.

Impacto da torrefação nas características físico-químicas do bagaço de cana de açúcar: potencial de cogeração de energia e avaliação do ciclo de vida /

Maria Isabel Silva dos Santos, 2022

115 f. : il.

Orientadora: Maria Lucia Pereira Antunes

Co-orientadora: Eliana Vieira Canettieri

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp). Faculdade de Engenharia, Bauru, 2022

1. Torrefação. 2. Cogeração de energia. 3. Bagaço de cana de açúcar. 4. Avaliação de ciclo de vida. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIA ISABEL SILVA DOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 06 dias do mês de abril do ano de 2022, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARIA ISABEL SILVA DOS SANTOS, intitulada **Impacto da torrefação nas características físico-químicas do bagaço de cana de açúcar e na avaliação do ciclo de vida da cogeração de energia**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof^a. Dr^a. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciencia e Tecnologia Campus de Sorocaba Unesp, Profa. Dra. EINARA BLANCO MACHIN (Participação Virtual) do(a) Engenharia Mecânica / University of Concepcion, Prof. Dr. MICHEL XOCAIRA PAES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Gestão Pública (GEP) / Fundação Getulio Vargas (FGV) - Escola de Administração de Empresas de São Paulo (EAESP). Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof^a. Dr^a. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA

PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO

A COMISSÃO EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DA ALUNA: **MARIA ISABEL SILVA DOS SANTOS**

DE: "IMPACTO DA TORREFAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR E NA AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DA COGERAÇÃO DE ENERGIA"

PARA:

IMPACTO DA TORREFAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS
FÍSICO-QUÍMICAS DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR: Potencial
de cogeração de energia e avaliação do ciclo de vida

Bauru, 06 de abril de 2022.



Profª. Drª. Maria Lucia Pereira Antunes Silva
Orientador(a)

Para os meus pais.

AGRADECIMENTOS

O presente estudo foi desenvolvido com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) através da concessão de bolsa de estudo de mestrado por intermédio do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Além disso, o projeto também recebeu financiamento da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) através da cooperação internacional Brasil-Chile, Projeto nº 2018/08419-4.

Um grande agradecimento à minha orientadora Profa. Maria Lucia P. Antunes por estar sempre disposta a me guiar e instruir durante o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada também por ser tão humana em seu tratar. A minha co-orientadora Profa. Eliana Canetierri por ser sempre tão solícita, gentil e ter me auxiliado em todas as etapas experimentais deste trabalho. Agradeço que tenha feito tudo o que pôde para garantir a minha entrada na universidade nos períodos de pandemia. Ter duas mulheres me orientando me inspira e motiva.

Gostaria de expressar um grande agradecimento a Miriam Ricciulli por toda orientação, ajuda e esclarecimentos oferecidos durante os testes de composição de lignocelulósicos, além da companhia oferecida durante os experimentos. Deixo também o meu agradecimento a Profa. Ivonete Ávila e toda equipe do Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC3), onde foram realizados os testes de termogravimetria que integram este trabalho. Um grande agradecimento ao Prof. João Andrade por integrar os profissionais de diversas instituições que contribuíram para a realização deste trabalho.

Além disso, agradeço a Leila Ribeiro dos Santos e todo grupo de pesquisadores do Laboratório de Combustão, Propulsão e Energia (LCPE) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) responsáveis pela realização dos testes de Composição Elementar e torrefação. Deixo o meu agradecimento também aos professores Daniel Travieso, Einara Machín e toda equipe da Unidad de Desarrollo Tecnológico (UdT) – Chile, onde foram realizados os testes de torrefação aqui descritos.

Um grande agradecimento ao meu namorado Felipe Solferini pelo apoio, conversas, risadas e todo amor dedicado a mim durante o desenvolvimento deste trabalho. Você fez o processo muito mais suave.

Um agradecimento a Marta Solferni por todas as vezes em que me ajudou com a logística de testes, preparou almoços, me levou ou buscou no laboratório. O seu carinho e cuidado são sempre muito valorizados.

Um grande agradecimento também aos meus amigos Guilherme Gianotti e Clara Lôbo pelas trocas, incentivos e companheirismo nos anos dedicados a este trabalho. Muito obrigada também a Lauren Colvara por sempre me aconselhar pelos caminhos da academia e ser sempre tão presente e encorajadora na minha vida.

Por fim, o meu muito obrigada à minha família maravilhosa – Any, Sergio, Henrique, Aparecida e Laércio. Obrigada por terem sempre acreditado em mim, me incentivado, se sacrificado e torcido pelo meu sucesso. A vocês ofereço todas as minhas conquistas.

Resumo

O agronegócio e toda a sua cadeia produtiva geram uma quantidade substancial de resíduos orgânicos que podem causar diversos impactos ambientais se não descartados corretamente. Nesse contexto, uma possibilidade interessante está nos processos de reaproveitamento de energia e, por conseguinte, processos de pré-tratamento que poderiam potencialmente otimizar a geração de energia, como a torrefação. O presente trabalho busca analisar como a torrefação afeta a composição do bagaço de cana-de-açúcar (BCA) e os impactos ambientais da adição de uma unidade de torrefação a uma usina de cogeração convencional. A torrefação foi realizada em 4 cenários diferentes: 230°C por 30 e 45 minutos; e 280°C durante 30 e 45 minutos. Análises elementares (CHN-O), termogravimétricas e caracterização da composição lignocelulósica foram realizadas para bagaço de cana *in natura* e torrefatado. Os dados experimentais serviram de base para a modelagem de uma avaliação ambiental do ciclo de vida (ACV) de um sistema teórico de cogeração de energia que contém uma unidade de torrefação; desenvolvida a partir do *software* OpenLCA aplicando a metodologia CML *baseline*. Resultados mostram que a torrefação leve a 230°C emitiu principalmente umidade e matéria volátil do BCA; enquanto a torrefação severa, a 280°C, degradou a estrutura da biomassa. Os valores de poder calorífico aumentaram em cerca de 20% para a torrefação de menor temperatura e em 27% para a torrefação mais severa. A torrefação a 230°C reduziu a massa do BCA em cerca de 13% - 15,6%, enquanto a 280°C a redução é em torno de 25 - 25,8%. A perda de massa mais acentuada na torrefação severa foi responsável por diminuir a taxa de energia da biomassa. Os resultados da ACV mostram que os principais impactos ambientais do processo de cogeração a partir do bagaço da cana-de-açúcar estão relacionados à emissão de gases de efeito estufa. O melhor desempenho em termos de valorização energética e impactos ambientais foi obtido pela torrefação a 230°C por 30 minutos.

Palavras-chave: bagaço de cana de açúcar, torrefação, avaliação de ciclo de vida, cogeração de energia

Abstract

Agribusiness and its entire production chain generate a substantial amount of organic waste that can cause several environmental impacts if not correctly disposed. In this context, an interesting possibility lies in the energy reuse processes and, therefore, pre-treatment processes that could potentially increase the generation of energy, such as torrefaction. Thus, the present work seeks to analyze how torrefaction affects the composition of sugarcane bagasse (SCB) and the environmental impacts of the addition of this valorization process to a conventional cogeneration powerplant. The torrefaction process was carried out in 4 different scenarios: 230°C for 30 and 45 minutes; and 280°C for 30 and 45 minutes. Ultimate analyses (CHN-O), thermogravimetric analyses and characterization of lignocellulosic composition were conducted for raw and torrefied sugarcane bagasse. The experimental data served as basis for modeling a cradle-to-gate environmental life cycle analysis (LCA) of a theoretical energy cogeneration system that contains a torrefaction unit. Results show that mild torrefaction at 230°C emitted mainly moisture and volatile matter from SCB; whilst severe torrefaction, at 280°C, degraded significantly the structure of the biomass. The values of high heating values increased by about 20% for the lowest temperature torrefaction and by 27% for the more severe scenario. Torrefaction at 230°C reduced the mass of BCA by around 13% - 15.6%, while at 280°C the reduction was around 25 - 25.8%. The more accentuated mass loss in severe torrefaction was responsible to diminishes the energy yield of the biomass. The LCA results show that the main environmental impacts of the cogeneration process fueled by sugarcane bagasse are related to the emission of greenhouse gases. The best performance in terms of both energetic valorization and environmental impacts was obtained by torrefaction at 230°C for 30 minutes.

Keywords: sugarcane bagasse, torrefaction, life cycle analysis, cogeneration of energy

Índice de Figuras

Figura 1. Esquemático do sistema de uma usina sucroalcooleira com cogeração de energia a partir de bagaço de cana de açúcar (Fonte: Modificado de Siemens (2018)).....	9
Figura 2. Esquemático das fases do processo de torrefação de acordo com a temperatura ao longo do tempo. (Fonte: Modificado de NHUCHHEN et al., 2014, p.14)	10
Figura 3. Componentes da estrutura da parede celular (Fonte: Yarris, 2010).....	13
Figura 4. Componentes da Biomassa. PM – Peso Molecular e %m é a porcentagem da massa da biomassa que a substância compõe. (Fonte: Modificado de Mamvura e Danha (2020))	14
Figura 5. Alterações estruturais, químicas e de coloração da biomassa a diferentes temperaturas. (Fonte: Modificado de Shankar e colab., 2012))	16
Figura 6. Diagrama de Van Krevelen relacionando as razões O/C e H/C com o tipo de combustível. (Fonte: Modificado de Jones et al, 2006 apud Basu, 2008).....	17
Figura 7. Curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) genéricas. (Fonte: autoria própria).....	22
Figura 8. Estrutura metodológica de uma ACV.	24
Figura 9. Ciclo de vida de um produto e as possíveis fronteiras de análise do sistema. (Fonte: modificado de GUELPA e colab., 2020)	25
Figura 10. Lista de Categoria de Impactos "midpoint" e "endpoint"	28
Figura 11. Fronteiras de um processo de torrefação de casca de arroz. (Fonte: Modificado de THENGANE (2020)).....	38
Figura 12. Fronteiras de um sistema de torrefação do caroço da azeitona.	39
Figura 13. (a) Bagaço de Cana de Açúcar integral; (b) Moinho de facas; (c) BCA moído a 20 mesh.....	41
Figura 14. (a) Equipamento completo de torrefação, (b) Torrefador desmontado, (c) Momento de inserção da biomassa na torre de aquecimento do torrefador.	42
Figura 15. (a) Moagem manual e peneiramento da amostra. (b) a (d) Equipamento analisador CHNS/O - <i>Series II PerkinElmer</i>	44
Figura 16. Balança determinadora de umidade Marte ID-200	44
Figura 17. Curva de Temperatura do procedimento de determinação de cinzas. (Fonte: Desenvolvida pelo autor).....	46
Figura 18. Balança termogravimétrica Q600 SDT disponível no Laboratório LC3	47

Figura 19. Fluxograma simplificado do método de determinação dos componentes lignocelulósicos.	48
Figura 20. (a) Conjunto utilizado na determinação dos extrativos da biomassa; (b) Esquemático do funcionamento do extrator Soxhlet (Fonte: autoria própria)	50
Figura 21. Conjunto de filtragem a vácuo do hidrolisado	52
Figura 22. Fronteiras do sistema de cogeração de energia a partir do BCA sem a etapa de torrefação. (Fonte: Autoria própria)	57
Figura 23. Fronteiras do sistema de cogeração de energia a partir do BCA com etapa de torrefação. (Fonte: Autoria própria)	57
Figura 24. Evolução da coloração do BCA ao longo das condições de torrefação (Autoria própria).	63
Figura 25. Gráfico de pontos O/C x H/C de cada um dos cenários I, II, III e IV propostos	66
Figura 26. Curvas TG e DTG obtidas para cada cenário proposto (Autoria própria)	74
Figura 27. Comparativo entre cenários semelhantes de torrefação e BCA in natura. (Fonte: Autoria própria)	79
Figura 28. Comparativo de perda de massa por evento de acordo com o cenário. (Fonte: Autoria própria)	80
Figura 29. Composição do BCA in natura e nos cenários de torrefação propostos. (Fonte: autoria própria)	88
Figura 30. Resultados dos índices ambientais obtidos por kWh elétrico gerado.	95
Figura 31. Resultados do impacto no aquecimento global em 100 anos (GWP100) de cada cenário proposto por kWh elétrico gerado. (Fonte: Autoria própria)	97

Índice de Tabelas

Tabela 1. Comparativo entre os principais processos de conversão termoquímica	6
Tabela 2. Composição elementar, em porcentagem, do BCA segundo quatro diferentes autores.....	32
Tabela 3. Composição Elementar in natura e após torrefação a duas temperaturas.....	32
Tabela 4. Composição lignocelulósica do BCA (Fonte: autoria própria)	33
Tabela 5. Composição elementar e lignocelulósica do BCA antes e depois da torrefação .	34
Tabela 6. Estudos de ACV da geração de energia a partir do BCA. (Fonte: Autoria própria)	35
Tabela 7. Cenários utilizados para torrefação e numeração dada.....	43
Tabela 8. Perda de massa para os diferentes cenários estudados obtidos com a torrefação do BCA.....	62
Tabela 9. Composição elementar do BCA	64
Tabela 10. Valores calculados das razões O/C e H/C e variações	65
Tabela 11. Teor de Umidade das amostras de BCA.....	68
Tabela 12. Teor de cinzas totais médio das amostras de BCA.....	69
Tabela 13. Valores calculados de poder calorífico inferior (PCI) e superior (PCS).	71
Tabela 14. Massas de entrada e saída, e da TES/e após a torrefação.	72
Tabela 15. Principais dados obtidos a partir das curvas TG/DTG.	76
Tabela 16. Caracterização de lignocelulósicos no BCA <i>in natura</i> e torrefatado em porcentagem de massa total da amostra seca.....	81
Tabela 17 Caracterização do teor de hemicelulose no BCA in natura e torrefatado.....	83
Tabela 18 Caracterização do teor de celulose no BCA in natura e torrefatado.....	84
Tabela 19 Caracterização do teor de lignina no BCA in natura e torrefatado.....	86
Tabela 20 Caracterização do teor de ácido acético no BCA in natura e torrefatado.....	87
Tabela 21. Inventário das etapas de Produção de Açúcar, Secagem e Moagem do processo de produção de energia a partir do BCA torrefação por kWh elétrico gerado ao final do sistema.	90
Tabela 22. Inventário da torrefação do BCA nos quatro cenários propostos por kWh elétrico gerado ao final do sistema.	91
Tabela 23. Comparação da geração de energia a partir do BCA in natura e torrefatado. ...	92

Tabela 24. Inventário da geração de energia em um ciclo de cogeração a partir do BCA in natura e torrefatado por kWh elétrico gerado.	93
Tabela 25. Indicadores de impacto ambiental por kWh elétrico gerado (AP – Potencial de Acidificação, GWP100 – Potencial de aquecimento global em 100 anos, EUP – Potencial de Eutrofização, HTP – Potencial de toxicidade humana).	94

Siglas e Abreviações

ACV - Avaliação do Ciclo de Vida
AIACV - Avaliação de Impacto Ambiental do Ciclo de Vida
ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica
AP – Potencial de Acidificação
BCA – Bagaço de Cana de Açúcar
CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento
DTG – Termogravimetria derivada
EUP – Potencial de Eutrofização
GWP100 – Potencial de Aquecimento Global em 100 anos
HTP – Potencial de Toxicidade Humana
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICV – Inventário de Ciclo de Vida
IPCC - Painel Intergovernamental de Mudança Climática
PRNS - Política Nacional de Resíduos Sólidos
SICV - Banco Nacional de Inventários de Ciclo de Vida
SIN - Sistema Interligado Nacional
TGA – Termogravimetria
UF – Unidade Funcional
ÚNICA - União de Cana-de-Açúcar

% *Extrativos* = Porcentagem de extrativos na amostra
% *Sólidos Totais* = Porcentagem de sólidos totais na amostra
%C – Fração de carbono em massa
%H - Fração de hidrogênio em massa
%N – Porcentagem de nitrogênio no combustível
%O - Fração de oxigênio em massa
%X – Porcentagem do elemento X na biomassa
%A - Porcentagem de arabinose na amostra
%AA - Porcentagem de ácido acético na amostra
%AF - Porcentagem de ácido fórmico na amostra

$\%Cb$ - Porcentagem de celobiose na amostra
 $\%Cl$ - Porcentagem total de celulose na amostra
 $\%F$ - Porcentagem de furfural na amostra
 $\%G$ - Porcentagem de glicose na amostra
 $\%H$ - Porcentagem total de hemicelulose na amostra
 $\%HMF$ - Porcentagem de hidroximetilfurfural na amostra
 $\%S$ - Porcentagem de enxofre no combustível
 $\%Xi$ - Porcentagem de xilose na amostra
 $c_{p,i}$ – Calor específico do componente i
 c_{vapor} – Calor latente de vaporização da água
 $Caminho\ ótico$ - 1 cm
 $Cinzas$ – Porcentagem de cinzas no combustível
 $Diluição$ - Fator de diluição
 E_a – Energia de ativação
 H_{vap} – Calor de vaporização da água a 100°C
 k_i - Taxa específica de reação do componente i
 k_{oi} – Fator pré exponencial para o componente i
 K - Número de mols de nitrogênio
 LHV_{fuel} - Poder calorífico inferior
 $m_{Gooch+filtro}$ - Massa do conjunto Gooch + Filtro
 $m_{Gooch+filtro+amostra}$ – Massa final do conjunto Gooch + Filtro + amostra seca
 $m_{amostra\ seca}$ - Massa da amostra seca
 $m_{amostra}$ - Massa da amostra seca
 $m_{balão+pérolas}$ - Massa do conjunto formado pelo balão e pérolas de vidro
 $m_{balão+pérolas+extrativos}$ - Massa do conjunto formado por balão, pérolas de vidro e extrativos, ao final do experimento após evaporação do álcool
 $m_{cadinho}$ - Massa do cadinho vazio
 $m_{cadinho+cinzas}$ - Massa do conjunto de cadinho com a amostra
 $m_{cartucho}$ - Massa do cartucho vazio
 $m_{cartucho+amostra}$ - Massa do cartucho com a amostra dentro
 $m_{cinzas\ e}$ - Massa de cinzas estruturais
 m_i – Massa do componente i
 M – Umidade da amostra de biomassa

MM_i = Mass molar do componente i

MM_c – Massa Molar do Carbono = 12g/mol

MM_x – Massa Molar do elemento X

PCI – Poder calorífico inferior

PCS – Poder calorífico superior

$Perda\ Massa_c$ - Perda de massa na torrefação do cenário “c”

$Q_{biomass}$ - Calor necessário para o aquecimento da biomassa

Q_{dr} – Calor necessário para a complete evaporação da umidade

Q_{inerts} – Calor necessário para o nitrogênio usado na fluidização e cinzas

$Q_{nitrogen,ramp}$ - Calor necessário para o nitrogênio durante a rampa de temperatura

$Q_{nitrogen,res}$ - Calor necessário para o nitrogênio durante o tempo de residência

Q_{ph} - Calor necessário para o pré-aquecimento do insumo da temperatura ambiente até a temperatura de secagem

Q_{pd} - Calor necessário para o aquecimento da biomassa de 100°C até a temperatura de torrefação

Q_{total} - Calor total necessário para a torrefação

R = Constante Universal dos Gases

$Redução_m$ - Redução percentual da massa do componente

T = Temperatura absoluta

$Teor_c^A$ - Teor do componente A no cenário “c”

$Teor_{in}^A$ - Teor do componente no BCA *in natura*

$TE_{s/e}$ – Taxa de energia da biomassa na entrada e na saída da torrefação

UV_{abs} - Média das absorbâncias em UV-visível para a amostra no comprimento de onda adequado

$V_{filtrado}$ - Volume filtrado

W = Trabalho

$wmf\%$ – Fração de massa de voláteis

x – Número de mols de carbono

X/C – Razão molar da quantidade do elemento X em relação à quantidade de C presentes na biomassa

y - Número de mols de hidrogênio

$Y_{s,i}$ – Produção total de voláteis

z - Número de mols de oxigênio

α – Coeficiente de excesso de ar

$\alpha_{i,V1}, \alpha_{i,V2}$ - Coeficientes associados à formação do componente fibroso i

η_i – Eficiência do componente i

ΔH_i - Variação do total de entalpia do componente i

ε - Absortividade da biomassa no comprimento de onda específico

Sumário

RESUMO.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS.....	V
SIGLAS E ABREVIACÕES	VII
SUMÁRIO.....	XI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 GERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....	5
3.1.1 <i>Metodologias de Conversão Termoquímica</i>	<i>5</i>
3.2 TORREFAÇÃO.....	9
3.2.1 <i>Componentes da Biomassa Vegetal.....</i>	<i>12</i>
3.2.2 <i>Efeitos da Torrefação na Composição da Biomassa</i>	<i>14</i>
3.2.3 <i>Parâmetros Importantes da Biomassa Vegetal.....</i>	<i>16</i>
3.3 AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA (ACV).....	23
3.3.1 <i>Objetivo e Escopo.....</i>	<i>24</i>
3.3.2 <i>Análise de Inventário.....</i>	<i>26</i>
3.3.3 <i>Avaliação de Impacto Ambiental do Ciclo de Vida (AICV).....</i>	<i>27</i>
3.4 ESTADO DA ARTE	31
3.4.1 <i>Estudos sobre Torrefação de Bagaço de Cana de Açúcar</i>	<i>31</i>
3.4.2 <i>Estudos de ACV da Geração de Energia a Partir de Biomassa</i>	<i>34</i>
4 MATERIAIS E MÉTODO.....	40
4.1 MOAGEM	40
4.2 PROCESSO DE TORREFAÇÃO.....	41
4.3 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR.....	43
4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE	44
4.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS TOTAIS	45
4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	46
4.7 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE LIGNOCELULÓSICOS	47
4.7.1 <i>Determinação dos Extrativos da amostra in natura</i>	<i>49</i>
4.7.2 <i>Procedimentos para a Caracterização de Lignocelulósicos</i>	<i>51</i>

4.7.3	<i>Determinação da Lignina Insolúvel</i>	52
4.7.4	<i>Determinação da Lignina Solúvel</i>	53
4.7.5	<i>Determinação dos Carboidratos</i>	53
4.7.6	<i>Determinação de Cinzas Estruturais</i>	55
4.7.7	<i>Redução de Massa</i>	55
4.8	AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA (ACV)	56
4.8.1	<i>Definição do Objetivo e Escopo</i>	56
4.8.2	<i>Inventário</i>	58
4.8.3	<i>Avaliação dos Impactos Ambientais</i>	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	TORREFAÇÃO	62
5.2	ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR	63
5.3	TEOR DE UMIDADE	68
5.4	TEOR DE CINZAS TOTAIS	69
5.5	PODER CALORÍFICO	70
5.6	TAXA DE ENERGIA BIOMASSA	72
5.7	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS BIOMASSAS	73
5.8	CARACTERIZAÇÃO DE LIGNOCELULÓSICOS	81
5.8.1	<i>Hemicelulose</i>	82
5.8.2	<i>Celulose</i>	84
5.8.3	<i>Lignina</i>	85
5.8.4	<i>Ácido Acético</i>	86
5.8.5	<i>Composição</i>	88
5.9	AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA	89
5.9.1	<i>Inventário</i>	89
5.9.2	<i>Análise de Impacto Ambiental</i>	94
6	CONCLUSÃO	98
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
8	ANEXO A	108

1 INTRODUÇÃO

Os bens e serviços gerados pelo agronegócio brasileiro somaram 1,82 trilhão de reais no ano de 2020 (Jan – Out), representando cerca de 24,6% do PIB nacional do período, segundo dados da Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA, 2021). O país se destaca como o maior produtor mundial de soja e cana de açúcar, além de figurar como um dos maiores produtores de algodão, milho, arroz e café (EMBRAPA, 2020). Essa produção em larga escala, entretanto, acaba por gerar um volume expressivo de resíduos agrícolas, como é o caso do bagaço de cana de açúcar (BCA). De acordo com estimativas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) na safra de 2020/2021 foram produzidas 609 milhões de toneladas de cana de açúcar (IBGE, 2022). Levando em consideração os dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2019) de que cerca de 30% desse total é composta pelo BCA, estima-se que cerca de 183 milhões de toneladas desse resíduo agrícola foram gerados nessa safra.

Com uma quantidade tão substancial de resíduos, é essencial garantir que estes sejam dispostos de forma adequada, evitando impactos negativos ao meio ambiente. Historicamente, esses resíduos eram queimados, enviados a aterros sanitários ou dispostos em lixões (FOLETTTO et al., 2005). Entretanto, os preceitos da sustentabilidade tem sido cada vez mais importantes para a gestão e manejo de toda a cadeia produtiva industrial, sendo cada vez exigidos não apenas pelos clientes, mas pela própria legislação. O exemplo mais pungente disso é a Política Nacional de Resíduos Sólidos - PRNS (BRASIL, 2017), que estabelece ferramentas e diretrizes para a gestão dos resíduos.

Nesse contexto, uma das possibilidades mais interessantes da PNRS está na consolidação legal da recuperação energética como alternativa ambientalmente adequada para o descarte desses resíduos. Essa já é uma realidade no agronegócio brasileiro que se firmou principalmente após a instituição do Programa Brasileiro do Álcool (PROALCOOL), criado em 1975 com o objetivo de incentivar a produção e adoção de álcool combustível

(ANDRADE, 2007). Nesse período o conceito de cogeração de energia, ou seja, a produção de duas modalidades de energia ao mesmo tempo, nesse caso, energia mecânica e térmica foi introduzido no país e tem sido aprimorado até os dias atuais. Esse cenário é particularmente expressivo na indústria sucroalcooleira brasileira, na qual o BCA é utilizado como insumo do processo, permitindo que essa indústria gere energia para alimentar o seu próprio processo produtivo. Dessa maneira, parte das usinas se tornaram energeticamente autossuficientes.

Atualmente, no Brasil, existem 578 usinas movidas a biomassa, sendo que destas 409 utilizam BCA como combustível e apenas duas usam o BCA como fonte de energia, segundo dados de 2021 da Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel). Em linhas gerais, apenas as usinas de cogeração de BCA possuem uma capacidade de geração instalada de 11,903 milhões de kW, o que corresponde a 6,75% da matriz energética brasileira (ANEEL, 2021).

Em meio à evolução tecnológica constante, se faz importante avaliar outros processos térmicos que possam maximizar a geração de energia e que, ao mesmo tempo, mitiguem os principais impactos ambientais da atualidade. Neste contexto, a torrefação se apresenta como uma alternativa interessante. Trata-se de um processo térmico que ocorre a relativa baixa temperatura (200 a 300°C) cujo objetivo é secar o resíduo ao mesmo tempo em que quebra as fibras de que o compõe (BASU, 2013a). O presente trabalho busca avaliar o impacto ambiental da torrefação do BCA na estrutura lignocelulósica deste resíduo, avaliando suas vantagens como pré-tratamento por meio da avaliação do ciclo de vida (ACV) quando acrescentada esta etapa em uma planta padrão de cogeração de energia.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o impacto na geração de energia do processo de pré-tratamento da torrefação na estrutura e composição do bagaço de cana de açúcar (BCA), além de analisar seu impacto ambiental se adicionado a uma planta de cogeração de energia.

2.1 Objetivos Específicos

Para que se possa atingir o objetivo principal deste trabalho, propõe-se os seguintes objetivos específicos:

- 1- Mensurar o teor de lignocelulósicos e a composição elementar das amostras de BCA *in natura*;
- 2- Realizar torrefação do BCA em 4 cenários distintos de temperatura e tempo de residência: 230°C por 30 min, 230°C por 45 min, 280°C por 30 min, 280°C por 45 min.
- 3- Caracterizar o teor de lignocelulósicos de BCA após torrefação para os 4 cenários propostos, a fim de observar como a estrutura e a composição elementar CHON de cada biomassa foi alterada pelo tratamento térmico;
- 4- Realizar análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras de BCA *in natura* e após torrefação para avaliar a decomposição térmica das biomassas e melhor compreender como cada cenário de torrefação afeta seu comportamento térmico;

- 5- Avaliar os dados obtidos e fazer análise comparativa entre os cenários de torrefação, a fim de determinar aquele que maximizaria a densificação de energia a partir daquele insumo;
- 6- Realizar uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) teórica e comparativa o impacto ambiental causado pela adição de uma unidade de torrefação em um sistema de cogeração de energia padrão que trabalhe em cada um dos cenários propostos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Geração de Energia a Partir de Resíduos Agroindustriais

A utilização de resíduos agroindustriais para a geração de energia é ao mesmo tempo a solução de duas questões ambientais: a disposição desses resíduos gerados em grande quantidade e a geração de energia a partir de insumos renováveis. De acordo com Basu (2013), o processo de geração de energia pode ser praticado a partir de duas principais rotas: bioquímica ou termoquímica. Independentemente da metodologia empregada as duas rotas buscam transformar a biomassa em produtos menos volumosos, de alta densidade energética e que sejam mais facilmente transportados. Objetiva-se, portanto, converter a biomassa sólida em produtos gasosos ou líquidos.

A rota de transformação bioquímica envolve a transformação dos resíduos por meio de fermentação, digestão aeróbia e digestão anaeróbia (BASU, 2013a). A produção de etanol combustível é o exemplo mais característico da conversão bioquímica. Essa rota foge ao escopo do presente trabalho e não será largamente discutida neste trabalho. A seguir é apresentada a rota termoquímica em linhas gerais.

3.1.1 Metodologias de Conversão Termoquímica

A rota termoquímica pode ser definida genericamente como a transformação química de um material através da sua exposição a calor. São quatro os principais processos termoquímicos: a combustão, a torrefação, a pirólise e a gaseificação (BASU, 2013a). A Tabela 1 mostra um comparativo entre essas metodologias em termos de condições de ocorrência e necessidade ou não de secagem. No que se refere à geração de energia a partir

de biomassa, os processos termoquímicos visam transformar a biomassa em gases ou líquidos que podem ser utilizados diretamente, como no caso da combustão, ou ser sintetizados em outros produtos, como é o caso da gaseificação. Nesta revisão, será dado um enfoque maior o processo que mais se relaciona com o contexto a ser estudado: a combustão. A torrefação será abordada não como processo de geração de energia, mas como um processo de valorização do insumo.

Tabela 1. Comparativo entre os principais processos de conversão termoquímica

Processo	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Secagem prévia
Torrefação	200 – 300	0,1	Necessária
Pirólise	300 – 600	0,1 – 0,5	Necessária
Gaseificação	500 – 1300	$\geq 0,1$	Necessária
Combustão	700 – 1400	$\geq 0,1$	Não essencial, mas pode ajudar

Fonte: Modificado de Basu (2013)

A rota termoquímica se estabelece como mais abrangente em termos de utilização de resíduos, uma vez que é capaz de utilizar como insumo uma maior variedade de biomassas (BASU, 2013).

A combustão é provavelmente a forma mais antiga de obtenção de energia a partir da biomassa e é utilizada pela humanidade desde a descoberta do fogo. Em termos técnicos, pode ser definida como uma reação exotérmica de oxidação de um combustível, produzindo majoritariamente dióxido de carbono (CO_2) e água. Para que ela ocorra, é necessário que exista um combustível, um oxidante e uma energia de ativação que dará início à reação (MORAN e SHAPIRO, 2006). Estes formam o chamado triângulo do fogo. O combustível é o material inflamável que será degradado durante a reação como, por exemplo: madeira, gasolina, gás de cozinha, biomassa, etc. Já o oxidante, também chamado de comburente, tem por função se associar ao combustível para que a combustão ocorra, sendo comum que este possua oxigênio em sua composição. Alguns exemplos de comburentes usuais são o próprio gás oxigênio e o ar atmosférico (~21% de O_2). A combustão pode ocorrer num amplo

intervalo de temperatura entre 700 e 1400°C, não necessita que o sistema esteja submetido a altas pressões para ocorrer e pode ser otimizada por menores teores de umidade no combustível.

Já a gaseificação é tida como a oxidação parcial do combustível, o que ocorre numa atmosfera que possui apenas cerca de 30% do oxigênio estequiométrico - aquele que promoveria a oxidação completa. Ela é tida como um processo intermediário à combustão, cujo principal objetivo é a geração do gás de síntese (*syngas*), mais importante produto do processo. Diretamente a partir do gaseificador, é produzido o chamado gás de gaseificação (*producer gas*), um gás com alta concentração relativa de N₂ e CO₂. O *syngas* é produzido pelo tratamento do gás de gaseificação, em condições específicas e é de uma qualidade superior. Ele nada mais é do que uma mistura de gases, predominantemente H₂ e CO que pode posteriormente ser usado como combustível em uma variada gama de processos térmicos, como a própria combustão. Algumas de suas vantagens em relação ao processo tradicional de combustão é que o gás de síntese pode ser mais facilmente transportado do que a maioria dos combustíveis sólidos, apresentam maior fator H/C, geram menor quantidade de NO_x, SO_x e material particulado (BASU, 2013a). A gaseificação pode acontecer a uma temperatura de 500 a 1300°C, não necessita de pressão e exige que o seu combustível passe por processo de secagem para garantir que a umidade naturalmente presente no material não afete os resultados do processo.

A pirólise, ao contrário dos outros processos, ocorre na ausência de oxigênio, ou em concentrações menores do que 20% do oxigênio estequiométrico, e a temperaturas mais baixas (330-600°C). Neste caso, não há reações de oxidação, mas reações de quebras térmicas nas quais grandes moléculas de hidrocarbonetos são quebradas em moléculas menores. A pirólise pode gerar dois produtos principais: o bio-óleo e o biochar. O primeiro é gerado durante a chamada pirólise rápida a temperaturas moderadas (450-600°C), sendo considerado um petróleo vegetal por ser uma mistura complexa de compostos orgânicos. O bio-óleo pode ser usado como substituto do petróleo e do carvão mineral, embora ainda existam diversas limitações técnicas em seu uso em diversos contextos. Já o biochar é produzido durante a pirólise lenta (carbonização) a temperaturas relativamente baixas (330-450°C). Devido a sua grande quantidade de poros, ele é empregado como carvão ativado ou até na agricultura para remediação de solos contaminados (BASU, 2013a). A pirólise é o único processo dos já mencionados que necessita de pressão para ocorrer. Além disso, para sua ocorrência, é necessário que o material seja previamente seco.

A torrefação é o quarto processo pertencente à rota termoquímica e se caracteriza como um processo de pré-tratamento. Como se trata de um dos assuntos principais deste trabalho, será explicado em detalhes mais à diante.

3.1.1.1 Usinas de Cogeração de Bioenergia

Segundo Seiffert (2011), o conceito de cogeração de energia está em utilizar uma forma de energia para a geração de mais de uma modalidade de energia. No caso da cogeração a partir do bagaço de cana de açúcar (BCA), na maioria dos casos, a biomassa é queimada e sua energia é transformada em energia térmica e mecânica. Esta é transformada através de uma turbina em energia elétrica. A Figura 1 mostra um exemplo de funcionamento de usina sucroalcooleira. Tem-se o processo produtivo principal que envolve o plantio, colheita e processamento da cana de açúcar até o produto final, sendo ele açúcar ou etanol combustível. Em paralelo, é possível observar a cogeração de energia utilizando como combustível resíduos da cana. O bagaço é colocado em uma caldeira que gera vapor de alta pressão. Esse vapor passa por uma turbina que aciona um gerador elétrico e gera, então, energia elétrica. Essa energia é utilizada para abastecer a própria usina além de poder ser enviado para a rede caso haja excedentes.

De acordo com a publicação da Conab (2019), das 369 usinas sucroalcooleiras brasileiras que existiam em 2019, cerca de 200 enviavam energia para o Sistema Interligado Nacional (SIN). Além disso, segundo relatório anual da União de Cana-de-Açúcar (UNICA, 2020), a bioeletricidade enviada para o SIN em 2019 foi da ordem de 22,5 terawatts-hora (TWh), o que seria o necessário para abastecer 11,6 milhões de residências durante o ano.

É notável, portanto, a crescente importância do uso de biocombustíveis para a geração de energia no cenário atual em que há uma busca cada vez maior por fontes limpas e renováveis de energia. Faz-se interessante o estudo de tecnologias que maximizem a eficiência do processo através do pré-tratamento dessa biomassa. No presente trabalho, o impacto da torrefação para valorização do insumo será estudado.

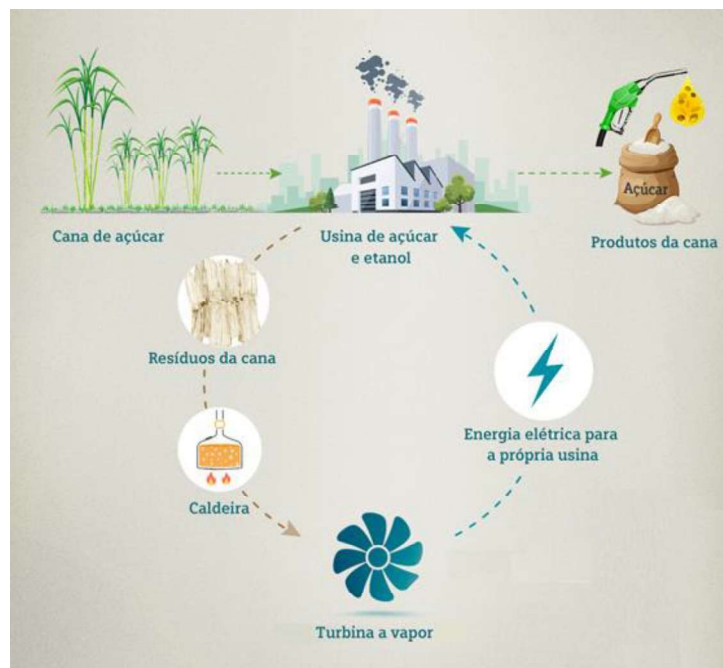


Figura 1. Esquemático do sistema de uma usina sucroalcooleira com cogeração de energia a partir de bagaço de cana de açúcar (Fonte: Modificado de Siemens (2018))

3.2 Torrefação

Segundo Prabir Basu (2013), a torrefação pode ser definida como:

“Processo termoquímico que ocorre em uma atmosfera inerte ou rarefeita em oxigênio onde a biomassa é lentamente aquecida em uma faixa de temperatura específica e retida por um tempo de retenção específico que resulta na degradação quase completa do teor de hemicelulose enquanto a massa e a energia gerada pelo produto sólido são maximizadas”

(BASU, 2013, p. 87, tradução nossa)

O processo é comumente definido como uma “pirólise leve” que ocorre em baixas temperaturas (200 - 300°C) a uma lenta taxa de aquecimento (<50 °C/min) (CAHYANTI et al., 2020). O objetivo principal da torrefação é aumentar a densidade energética da biomassa ao aumentar o seu teor de carbono ao mesmo tempo em que diminuiu o seu teor de oxigênio

e hidrogênio (BASU, 2013). Esse processo libera hidrocarbonetos, hidrogênio, oxigênio e carbono na forma de água, dióxido de carbono e monóxido de carbono (PACH et al., 2002).

O processo de torrefação ocorre em 5 fases principais: aquecimento, secagem, pós-secagem, torrefação e resfriamento (NHUCHHEN et al., 2014, p.12), conforme pode ser observado na Figura 2. O processo se inicia com o aquecimento da biomassa da temperatura ambiente ao primeiro patamar de temperatura que é estabelecida em 105 °C, no qual a umidade superficial é removida. A secagem é considerada uma das etapas mais importantes, uma vez que nela são quebradas as interações do tipo ligação de hidrogênio, além de diversas ligações do tipo C-O e C-C (TUMULURU et al., 2011). Ela é seguida da fase de pós-secagem na qual a temperatura é crescente e são retirados hidrocarbonetos leves e umidade intrínseca, aquela que independe das interferências ambientais. A etapa seguinte é a de torrefação propriamente dita, que corresponde ao segundo patamar de temperatura, onde a biomassa permanece na chamada Temperatura de torrefação (T_{tor}) durante o tempo chamado de Tempo de residência (t_r).

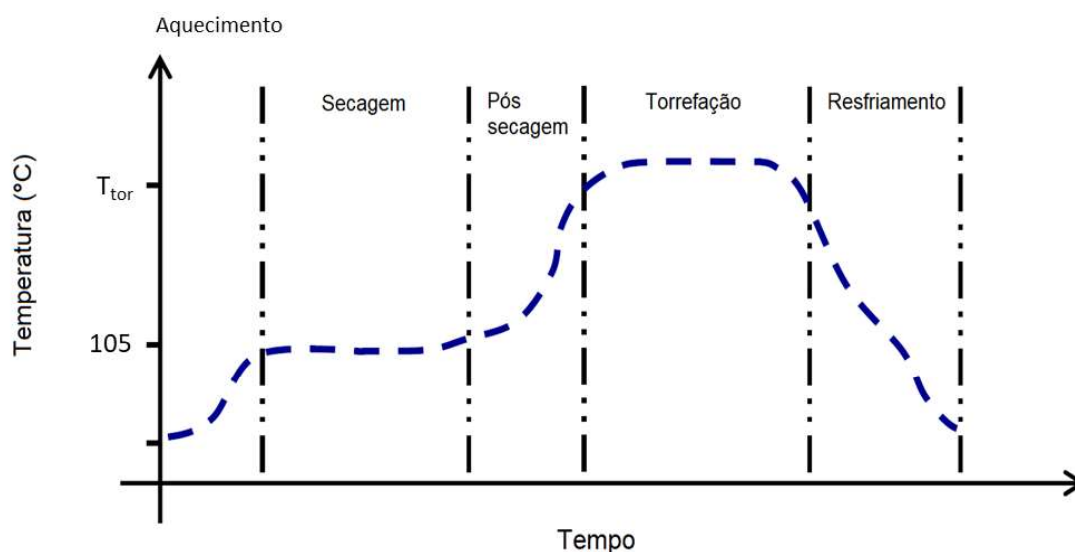


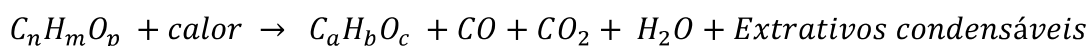
Figura 2. Esquemático das fases do processo de torrefação de acordo com a temperatura ao longo do tempo. (Fonte: Modificado de NHUCHHEN et al., 2014, p.14)

Na etapa de torrefação dita há dois principais processos envolvidos: despolimerização e devolatilização. Por fim, a temperatura retorna à temperatura ambiente durante a fase de resfriamento (BASU, 2013a).

A despolimerização se caracteriza como a quebra total ou parcial de um polímero em oligômeros, ou seja, unidade menores. Já a devolatilização é o processo de remoção do

oxigênio e substâncias voláteis da biomassa. Importante notar que a temperatura relativamente baixa permite promover apenas que estes processos ocorram de forma parcial, uma vez que para que eles se completassem seria necessárias altas temperaturas (NHUCHHEN et al., 2014).

Genericamente, Basu (2008) definiu a reação de torrefação como:



Logo, percebe-se que quando submetida às condições de torrefação a biomassa gera produtos gasosos: monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de água e gases condensáveis, além de oligômeros. Os extrativos condensáveis são produtos gasosos da decomposição térmica da biomassa que são líquidos a temperatura ambiente, tais quais lipídios como terpenos e ceras; e compostos orgânicos como álcoois e furanos (NHUCHHEN e colab., 2014). A denominação “produtos condensáveis” abarca os extrativos condensáveis e água.

Importante notar que esta equação desconsidera diversos outros possíveis componentes da biomassa, como enxofre, sílica, etc. Porém, ela é uma boa aliada na compreensão do processo como um todo, além de ser a base do balanço energético da reação. O balanço energético pode ser definido, em linhas gerais, como a aplicação da primeira lei da termodinâmica a uma reação, ou seja, análise do fluxo de entrada e saída de energia de um sistema. Ele é essencial para avaliar a viabilidade ou não de um empreendimento que objetiva geração de energia, além de fornecer informações cruciais para o design da planta, ou seja, do maquinário, câmaras, sistema de controle e afins. Embora este seja uma análise bastante interessante no que se refere ao processo de torrefação aqui estudado, este não é um dos objetivos do presente trabalho. O estudo de balanço de energia foi, entretanto, realizado por outros integrantes da cooperação internacional Brasil-Chile, Projeto FAPESP N° 2018/08419-4.

No que tange ao escopo deste trabalho, a torrefação será abordada como método de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica e, para que se possa compreender seu impacto e porque o seu emprego seria positivo, é necessário entender a estrutura celular da biomassa, além de compreender sua composição estrutural e a relação que estes componentes possuem sobre os parâmetros termodinâmicos.

3.2.1 Componentes da Biomassa Vegetal

A biomassa vegetal pode ser dividida em dois grupos: lignocelulósicos e não-lignocelulósicos. Este é usado, primariamente, para fins alimentares, como por exemplo: arroz, milho, café, feijão; e não serão tratadas neste estudo. Já a categoria de biomassa lignocelulósica é a parte fibrosa da planta, que não é digerida pelos seres humanos, e é considerada um resíduo agrícola, como é o caso do bagaço de cana de açúcar. Eles são compostos majoritariamente por três polímeros estruturais: celulose, hemicelulose e o polímero aromático lignina (NHUCHHEN et al., 2014). Estes polímeros compõe a estrutura da parede celular e são os responsáveis pela rigidez das camadas externas da planta.

Cada um desses componentes possui um papel na estrutura da parede celular. A Figura 3 ilustra como esses polímeros constituem a parede celular vegetal. A celulose constitui a base estrutural da parede celular, enquanto a hemicelulose forma a parede secundária da célula e envolve a estrutura cristalina celulósica. Já a lignina age como uma cola entre os componentes adjacentes, mantendo as células ligadas umas às outras e promovendo a integração com outros elementos da estrutura da planta, como traqueídes, células mortas que conduzem água e sais minerais.

A celulose é o componente estrutural mais conhecido da parede celular, ele pode ser caracterizado como um polímero de cadeia longa de fórmula genérica $(C_6H_{10}O_5)_n$. A celulose se organiza em uma estrutura cristalina forte que é responsável pelo esqueleto da maior parte das plantas e por isso é insolúvel em água e resistente a hidrólise (BASU, 2013a). De acordo com Van De Velden et al. (2010), a decomposição térmica da celulose em ambiente inerte ocorre em três diferentes etapas: (1) fragmentação em carbonilas, álcoois e ácidos; (2) despolimerização em levoglucosan e (3) desidratação gerando carvão, gases e água.

Já a hemicelulose apresenta uma cadeia ramificada amorfa que possui baixa rigidez e baixo grau de polimerização, ou seja, um baixo número de unidades poliméricas na cadeia. Ela é representada pela fórmula genérica $(C_5H_8O_4)_n$, porém sua composição varia consideravelmente com o tipo de planta que ela integra (KLASS, 1998). Devido à sua estrutura menos rígida do que a da celulose, a hemicelulose é facilmente hidrolisada por diluentes ácidos ou básicos (BASU, 2008). Ainda por esta razão, ela apresenta menor estabilidade térmica e devolatiliza mais facilmente (EL-SAYED et al., 2018).

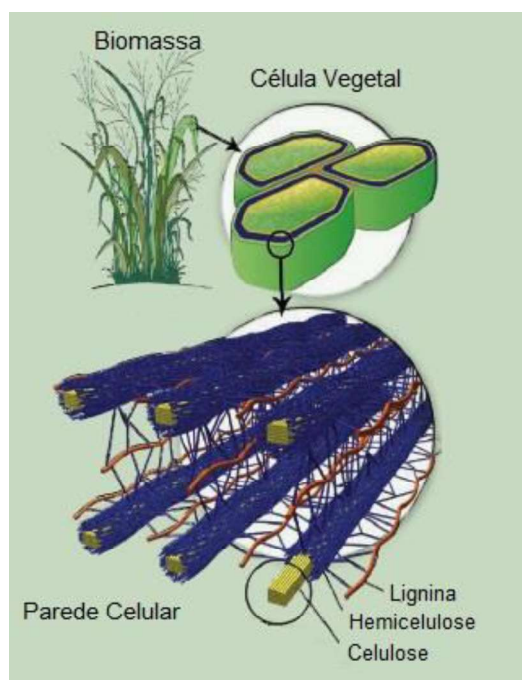


Figura 3. Componentes da estrutura da parede celular (Fonte: Yarris, 2010)

A lignina é um polímero de cadeia complexa altamente ramificada. Ela não possui uma fórmula geral única, mas a pode ser representada por: $C_9H_{10}O_2$, $C_{10}H_{12}O_3$, $C_{11}H_{14}O_4$ (MAMVURA e DANHA, 2020). Ela é composta principalmente por anéis de benzeno e fenilpropano. De maneira geral, ela é altamente insolúvel mesmo em soluções de ácido sulfúrico, porém, devido a sua estrutura diversificada parte dela solubiliza enquanto outra não, a depender da estrutura celular da qual faz parte. Esta é a razão pela qual os métodos de análise mensuram a lignina solúvel e insolúvel (KLASS, 1998). Devido à presença de anéis fenólicos, a lignina é considerada termicamente mais estável do que os outros componentes e sua decomposição ocorre em uma ampla faixa de temperatura de 170°C a 900°C (EL-SAYED et al., 2018).

Além desses constituintes estruturais, as plantas são compostas também por cinzas e extrativos. Os extrativos são substâncias presentes nos tecidos vegetais tais como óleos, proteínas, amidos e açúcares livres. Eles podem ser extraídos por meio de tratamentos sucessivos com solvente, normalmente etanol anidro.

Já as cinzas constituem os componentes inorgânicos da biomassa vegetal e são obtidas por tratamentos térmicos como calcinação, gaseificação, combustão. As cinzas são comumente compostas por sílica, alumínio, ferro e cálcio. A quantidade de cinzas encontradas na biomassa pode ser pequena, mas é essencial que seja levada em conta tanto

em termos de balanço energético da torrefação quanto em termos de design do sistema (BASU, 2013a).

A umidade é um dos principais componentes da biomassa vegetal e ela é considerada como duas modalidades: a umidade superficial, que é variável de acordo com as condições ambientais da biomassa, e a umidade intrínseca que é inerente aos tecidos vegetais e constituem aquela amostra, ou seja, a água que compõe as células e os sistemas vegetais (BASU, 2013a). Quando um insumo passa pelo processo de secagem, a umidade superficial é eliminada, sendo este o parâmetro a que se refere a informação de umidade de uma biomassa. O bagaço de cana (BCA), por exemplo, possui uma umidade em torno de 5 a 10%.

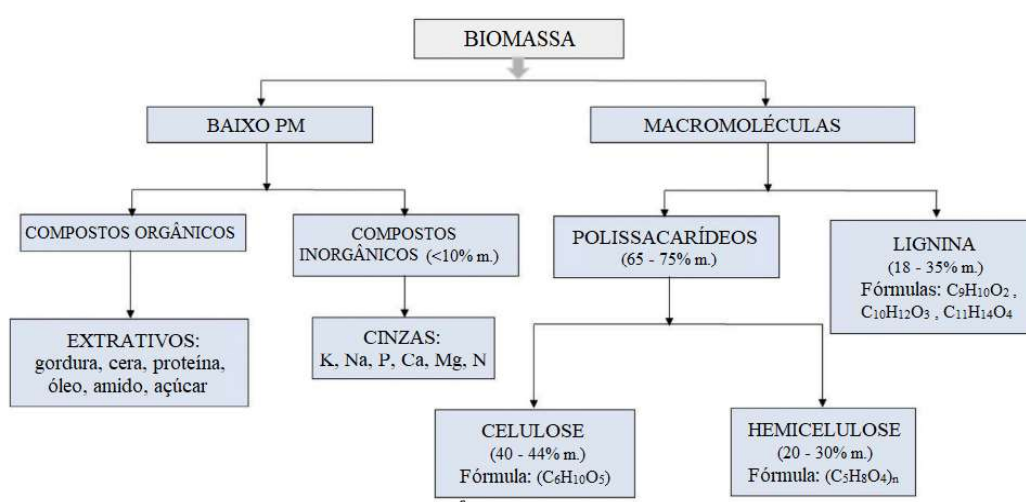


Figura 4. Componentes da Biomassa. PM – Peso Molecular e %m é a porcentagem da massa da biomassa que a substância compõe. (Fonte: Modificado de Mamvura e Danha (2020))

A Figura 4 mostra um organograma que ilustra a composição genérica da biomassa, conforme já detalhado anteriormente. A imagem traz também informações a respeito da porcentagem média que cada componente representa da massa total de determinada biomassa.

3.2.2 Efeitos da Torrefação na Composição da Biomassa

A torrefação afeta diretamente esses componentes lignocelulósicos da biomassa vegetal. Durante o processo, grande parte da hemicelulose é degradada, podendo haver

também a degradação dos outros componentes poliméricos. Essa degradação faz com que a fibra se quebre e, posteriormente se rearranje em estruturas menores (BASU, 2008). Como resultado, a biomassa perde parte da sua massa e aumenta sua densidade energética, facilitando seu transporte e armazenamento. Além disso, a eficiência de combustão e gaseificação aumenta com a diminuição das razões O/C e H/C da biomassa (PRINS et al., 2006), uma redução que pode ser proporcionada pela torrefação.

No que se refere a torrefação, a temperatura e o tempo de residência ideais dependem do tipo de biomassa em questão, uma vez que cada um apresenta um tipo de estrutura fibrosa. De acordo com Basu (2018), genericamente, sem a presença de catalisadores a despolimerização da hemicelulose durante a torrefação se inicia a 170 °C. Sua devolatilização se dá um pouco antes dos 250°C e próximo aos 300°C ela atinge graus severos.

A degradação térmica da lignina se dá de uma maneira um pouco distinta dos outros dois componentes, uma vez que sua decomposição ocorre em uma ampla faixa de temperatura. Ela se inicia com o amolecimento da lignina, chamada de transição vítrea, na qual a lignina se torna viscosa, por volta dos 150°C. Sua despolimerização se inicia próximo aos 170°C, já a devolatilização branda ocorre a partir dos 250°C e a severa ocorre em temperatura maiores a 300°C. Estes processos seguem até próximo a 900°C, quando a lignina é completamente degradada.

Já a celulose, inicia a sua despolimerização próximo aos 215°C e sua devolatilização aos 270°C (CHEN e KUO, 2011a)(SHANKAR e colab., 2012) . Em temperaturas superiores a 300°C, a quebra térmica da celulose é tão acelerada que ocorre a formação de fuligem, algo não desejável em um processo pré-tratamento.

A Figura 5 exibe uma compilação das alterações estruturais e químicas em cada um dos componentes da biomassa, assim como a estrutura vegetal em si; de acordo com a temperatura. Os fenômenos citados na figura já foram aqui definidos, porém, a figura traz uma dimensão da temperatura em que ocorrem, além de deixar ainda mais claro como cada componente se decompõe termicamente. As temperaturas de 230°C e 280°C estão destacadas na imagem, uma vez que correspondem às temperaturas em que os testes de torrefação do presente trabalho foram feitos. Eles correspondem a modalidades de torrefação consideradas leves e moderadas, respectivamente. A imagem é importante para compreender mais à frente os resultados obtidos.

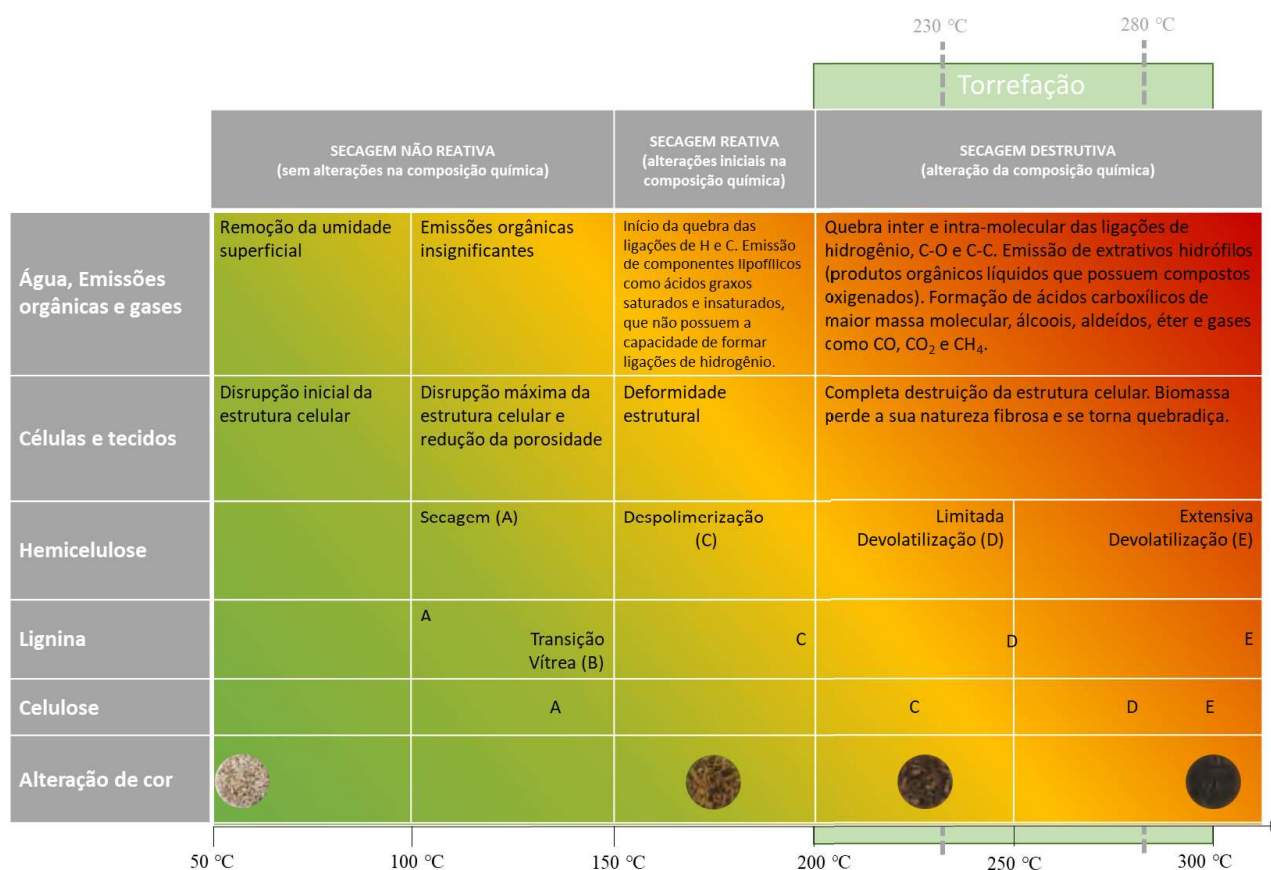


Figura 5. Alterações estruturais, químicas e de coloração da biomassa a diferentes temperaturas. (Fonte: Modificado de Shankar e colab., 2012))

Além da temperatura, o tempo de residência é um parâmetro de teste que varia de acordo com o tamanho das partículas e a própria temperatura de torrefação, porém ele figura entre 5 minutos a 2 horas (NHUCHHEN et al., 2014).

3.2.3 Parâmetros Importantes da Biomassa Vegetal

Cada tipo de biomassa reage de uma forma às condições de torrefação, logo, é essencial conhecer em detalhes as características daquelas que serão estudadas, além de trabalhos que tenham se proposto a analisar parâmetros semelhantes aos aqui investigados. A seguir são apresentados os parâmetros importantes a serem avaliados para cada biomassa.

3.2.3.1 Composição

A torrefação é um processo termoquímico, conforme já explicado. Para este tipo de análise, é interessante considerar os insumos como sendo formados apenas por alguns elementos: carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S). Estes são os componentes em maior quantidade em compostos orgânicos e formam a maior parte da biomassa vegetal (BASU, 2013a). Logo, na análise elementar a amostra é considerada como:

$$\%C + \%H + \%O + \%N + \%S = 100\%$$

Sendo %C, %H, %O, %N e %S a porcentagem em massa do carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre na amostra. De maneira geral, a quantidade de enxofre na biomassa é muito pequena ou mesmo zero. Esta avaliação é chamada de análise elementar e é essencial para observar a eficiência do processo a partir da alteração da razão O/C e H/C, por exemplo (NHUCHHEN et al., 2014). A análise elementar (AE) é uma análise quantitativa que mensura esses elementos que compõem a amostra.

As razões O/C e H/C são bons indicativos do poder calorífico de um combustível. De acordo com Basu (2008), quando há um aumento destes valores, há uma diminuição no valor do poder calorífico superior. Uma análise comparativa em relação aos diversos tipos de combustíveis e suas razões H/C e O/C é oferecida pelo diagrama de Van Krevelen, conforme mostrado na Figura 6. Importante notar que, em linhas gerais, quanto mais à esquerda (O/C próximo a 0) e da zona em que H/C próximo a 1, maior os valores de poder caloríficos deste combustível.

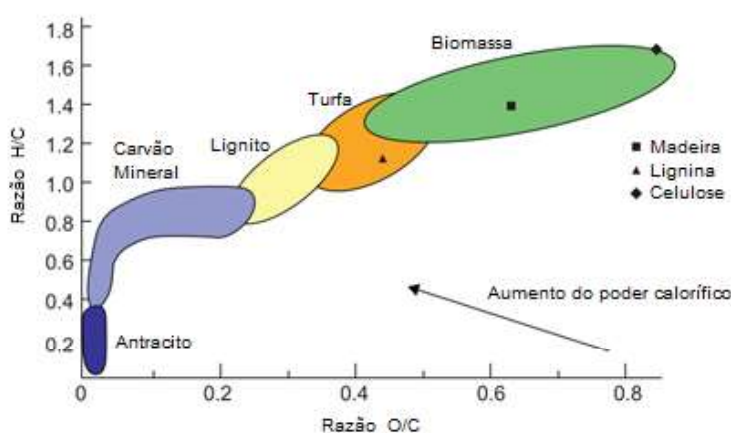


Figura 6. Diagrama de Van Krevelen relacionando as razões O/C e H/C com o tipo de combustível. (Fonte: Modificado de Jones et al, 2006 *apud* Basu, 2008)

Como é possível notar, de maneira geral, a biomassa possui altos valores de H/C e O/C. Combustíveis que armazenam maior quantidade de energia comumente possuem maior idade geológica, como é o caso dos combustíveis fósseis ou antracito (uma modalidade de carvão mineral). O que é esperado é que a torrefação seja capaz de reduzir estas razões, aumentando, assim, a energia armazenada nas biomassas avaliadas.

O cálculo destas razões deve levar em consideração quantidade em mols de cada um destes elementos na biomassa analisada (BASU, 2008). Dessa forma, é possível calcular estas razões a partir da (I):

$$X/C = \frac{\left(\%X/MM_x\right)}{\left(\%C/MM_c\right)} \quad (I)$$

Onde:

X/C – Razão molar da quantidade do elemento X em relação à quantidade de C presentes na biomassa

$\%X$ – Porcentagem do elemento X na biomassa (%)

MM_x – Massa Molar do elemento X (g/mol)

$\%C$ – Porcentagem de Carbono na biomassa (%)

MM_c – Massa Molar do Carbono = 12g/mol

3.2.3.2 Poder Calorífico

O poder calorífico (PC) é, por definição, a quantidade de energia por unidade de massa liberada na oxidação de um determinado insumo. Existem dois tipos de PC: o poder calorífico superior e o inferior. Esse dado é essencial para a avaliação de qualquer tipo de combustível utilizado em qualquer processo termoquímico, uma vez que fornece o potencial de energia que poderia ser obtida a partir daquele combustível. Estes índices denotam a densidade energética do combustível (BASU, 2013).

O poder calorífico superior (PCS) é o poder calorífico do combustível após sua combustão e após o resfriamento de seus produtos até a temperatura ambiente. De maneira geral, ele considera o calor latente de vaporização da água.

Já o poder calorífico inferior (PCI) é definido com a quantidade de calor liberado pela completa combustão subtraída do calor de vaporização da água. Ele é medido pois em um queimador, os gases de exaustão raramente são resfriados à temperatura ambiente, o que faz necessária essa consideração. É possível também calcular o PCI através do PCS conforme a seguinte equação:

$$PCI = PCS - c_{vapor} \left(\frac{9H}{100} - \frac{M}{100} \right) \quad (II)$$

Onde:

%H – Porcentagem de hidrogênio no combustível (%)

M – Umidade da amostra de biomassa (%)

c_{vapor} – Calor latente de vaporização da água = 2256 kJ/kg

PCI – Poder calorífico inferior (kJ/kg)

PCS – Poder calorífico superior (kJ/kg)

Neste trabalho, o PCI e PCS serão calculados a partir dos componentes elementares, segundo equação unificada de Channiwala and Parikh (2002):

$$PCS = 349,1\%C + 1178,3 \%H + 100,5 \%S - 103,4 \%O - 15,1 \%N - 21,1 \text{ Cinzas} \quad (III)$$

PCS – Poder Calorífico Superior [kJ/kg]

%C – Porcentagem de carbono no combustível (%)

%H – Porcentagem de hidrogênio no combustível (%)

%S – Porcentagem de enxofre no combustível (%)

%O – Porcentagem de oxigênio no combustível (%)

%N – Porcentagem de nitrogênio no combustível (%)

Cinzas – Porcentagem de cinzas no combustível (%)

Os valores de PCI e PCS no presente trabalho serão calculados a partir da análise elementar através das equações (II) e (III).

3.2.3.3 Taxa de Energia da Biomassa

Segundo Basu (2013), a taxa de energia da biomassa (*energy yield*) pode ser definido como a fração de energia da biomassa presente na biomassa após a torrefação. Este índice é dado pela equação (IV):

$$TE_{s/e} = \frac{m_{produto}}{m_{in\ natural}} \cdot \frac{PCI_{produto}}{PCI_{in\ natural}} \quad (IV)$$

$TE_{s/e}$ – Taxa de energia da biomassa na entrada e na saída da torrefação [un.]

$m_{in\ natural}$ – Massa da biomassa *in natura* que entra do processo da torrefação [kg]

$m_{produto}$ – Massa da biomassa torrefatada que sai do processo da torrefação [kg]

$PCI_{in\ natural}$ – Poder Calorífico Superior da biomassa *in natura* [kJ/kg]

$PCI_{produto}$ - Poder Calorífico Superior da biomassa torrefatada [kJ/kg]

A $TE_{s/e}$ é importante para compreender a real quantidade de energia que presente na biomassa após a perda de massa causada pelo processo de torrefação. Isso é importante porque, apensar de um dos objetivos mais significativo da torrefação ser a densificação energética, o PC nem sempre evidencia a real alteração energética no biocombustível. Por exemplo, supondo que o PCI de um biocombustível passe de 15 MJ/kg para 18 MJ/kg após a torrefação, acompanhado por uma perda de massa de 25%. Se um quilo de BCA que entra no torrefador geraria inicialmente 15 MJ de energia, os 750 gramas que saem gerariam um total de 13,5 MJ. Logo, apesar de se obter uma biomassa com uma densidade energética maior, a sua perda de massa acaba por diminuir a quantidade de energia total que seria potencialmente gerada. Isso ocorre devido à quebra de ligações como C-O e C-C (SHANKAR e colab., 2012), que são consideradas energeticamente pobres. Importante notar, que o processo de torrefação é endotérmico, ou seja, é consumida energia no sistema, embora esta não seja avaliada neste índice em específico. A $TE_{s/e}$ isola apenas as alterações que ocorrem na biomassa, ou seja, não se trata de uma análise do sistema energético como

um todo. Quando a torrefação gera uma degradação mais severa na biomassa, a energia perdida por estas quebras pode inviabilizar a torrefação como processo de valorização. Isto é, esta perda de energia acaba por diminuir a quantidade de energia gerada durante a cogeração. Portanto, a $TE_{s/e}$ se destaca como um índice capaz de avaliar se houve esta liberação excessiva de energia, associando o PCI e a perda de massa.

3.2.3.4 *Comportamento Termogravimétrico*

A análise termogravimétrica é importante para avaliar o comportamento térmico da biomassa, através dela é possível identificar em que ponto do processo ocorre a decomposição dos constituintes da biomassa, onde começa e termina a perda de umidade e extrativos, por exemplo (BASU, 2008). O procedimento experimental, para esta análise, pode ser realizado em atmosfera inerte (Nitrogênio, N_2 , ou Argônio, Ar) ou oxidante (mistura de O_2 e N_2), a depender do objetivo da pesquisa.

Em geral, esse estudo é feito utilizando-se uma balança termogravimétrica, cujo principal objetivo é avaliar a variação da massa de um material em função de um aumento lento e gradativo da temperatura no interior de um forno de temperatura e atmosfera controladas. Os resultados são expressos em um gráfico que mostra a perda de massa da amostra, em porcentagem, ao longo da temperatura. A Figura 7 mostra um exemplo da curva gerada pelo equipamento de medição. A curva verde representa a curva termogravimétrica (TG) e mostra a perda de massa em porcentagem ao longo da temperatura. Já a curva azul é a chamada curva termogravimétrica diferencial (DTG) que representa a variação de perda de massa em função da temperatura, ou seja, ela representa a derivada da curva TG (RODRIGUES e MARCHETO, 2009). Permitindo assim observar picos de perda de massa em função da temperatura que podem ser relacionados aos processos já citados como: perda de água, devolatilização, despolimerização e decomposição.

Conforme metodologia de Mortari (2010), a curva DTG da Figura 7 apresenta 4 fenômenos distintos (A – D), conforme identificados, à medida em que a biomassa é submetida a temperaturas maiores. Complementar à metodologia de Mortari, foi exposto por El-Sayed, El-Baz e Noseir, (2018) que a decomposição térmica de biomassa lignocelulósica pode ser dividida em 3 principais zonas: perda de umidade, devolatilização primária e devolatilização secundária.

O evento A é relativo à primeira zona, perda de umidade do material e corre a temperaturas próximas a 100°C. Os demais eventos representam as fases da degradação dos componentes da biomassa – hemicelulose, celulose e lignina.

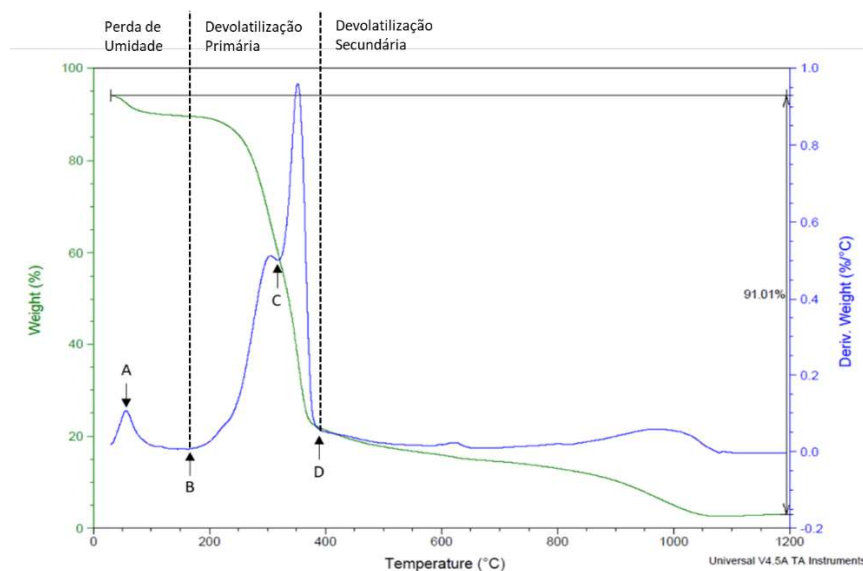


Figura 7. Curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) genéricas. (Fonte: autoria própria)

A zona de devolatilização primária é aquela relativa à decomposição majoritariamente da hemicelulose e celulose. O fenômeno B marca o início da decomposição térmica da hemicelulose, chamada especificamente de despolimerização, que se inicia a partir de cerca de 170°C, e se estende até o pico que antecede o fenômeno C, conforme pode ser observado pela curva DTG (azul). C representa o início perceptivo da decomposição da celulose, a 250°C. Importante ressaltar que durante um determinado período, não passível de ser detectado nesta análise, ocorre a decomposição simultânea de celulose e hemicelulose. Isso é perceptível pelo fato de que a curva DTG não retornar à linha de base após a finalização da decomposição da hemicelulose. Ocorre o que se chama de overlap (MORTARI et al., 2010), ou seja, os eventos se sobrepõem. Entretanto, considera-se, com base em estudos termogravimétricos destes componentes isolados, como os de Chen, Wei Hsin e Kuo (2011) que o evento dominante de B é a decomposição da hemicelulose e que o de C é a decomposição da celulose.

Além disso, deve-se considerar, conforme aponta El-Sayed, El-Baz e Noseir, (2018) que durante a zona de devolatilização primária há também degradação de parte da lignina presente na amostra. Isso porque a lignina é um composto complexo e termicamente estável

cuja decomposição se dá em uma ampla faixa de temperatura de 170°C a 900°C. Entretanto, conforme apontado, sua degradação se torna o evento dominante apenas a partir do evento D, que se inicia por volta dos 400°C e se estende até o fim do experimento.

3.3 Avaliação de Ciclo de Vida (ACV)

A geração de energia a partir da biomassa é uma contribuição significativa para o que se chama de “descarbonização da economia”, ou seja, para a redução das emissões globais de carbono na atmosfera, especialmente de dióxido de carbono (CO₂) (CHRISTOFOROU e FOKAIDES, 2016). Entretanto, para que este objetivo seja atendido, é necessário compreender quantitativamente o processo como um todo: seus impactos ambientais e vantagens e desvantagens em comparação a outros métodos de geração de energia e de disposição de resíduos.

Neste contexto, a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) tem se destacado como uma ferramenta de análise capaz de fornecer esta visão geral do processo. A ACV é atualmente um dos principais métodos de avaliação e análise do estresse ambiental relacionado com o uso dos recursos e energia e a subsequente geração de resíduos sólidos, efluentes e poluição atmosférica (GAURAV e colab., 2021). Para tanto, genericamente, esta análise compila as entradas e saídas pertinentes ao sistema produtivo de um produto e as transforma em indicadores padronizados de impacto ambiental.

No Brasil, a norma que rege a ACV é a NBR ISO 14040 (ABNT, 2014) que preconiza as etapas desta análise, bem como seus objetivos e possíveis limitações. Segundo esta norma, a ACV pode auxiliar na identificação de oportunidades de melhora nos aspectos ambientais de um produto e seu respectivo ciclo de vida, na tomada de decisões por parte de empresas, indústrias e organizações, no marketing de um determinado produto e na seleção de índices ambientais pertinentes para a avaliação ambiental periódica de um produto. Para que estes possam ser atendidos, é necessário que esta avaliação seja estruturada de forma a garantir a compreensão do sistema como um todo e dados de entrada e saídas retirados de fontes confiáveis. Logo, a norma estabelece que a estrutura metodológica da ACV considera a definição de um objetivo e escopo, a análise de inventário, avaliação do impacto ambiental e a interpretação dos resultados. A Figura 8 exhibe como a metodologia é concebida.

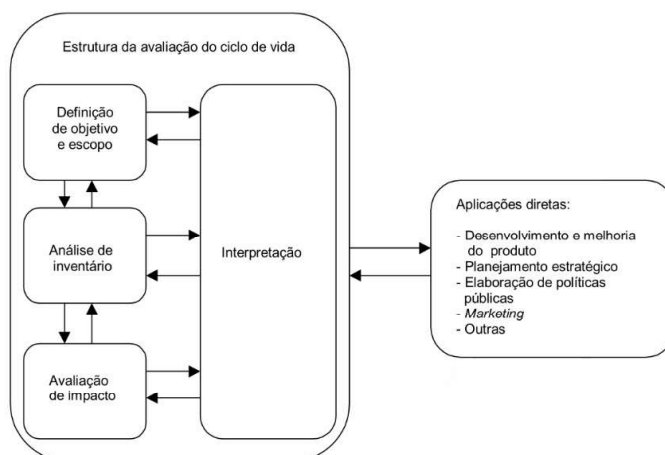


Figura 8. Estrutura metodológica de uma ACV.
(Fonte: ABNT, 2014)

3.3.1 **Objetivo e Escopo**

A primeira etapa de toda ACV trata do estabelecimento claro do objetivo da análise. Este deve ser claramente expresso, assim como a aplicação pretendida para o estudo e o seu público-alvo. O objetivo irá guiar a análise para que esta condiga com aquilo que se propõe (ABNT, 2014).

Já o escopo da avaliação diz respeito a uma descrição detalhada e preliminar do que se pretende estudar. Aqui é de fato definido e descrito o produto e as etapas de seu processo produtivo. Devem ser aqui delimitas as fronteiras do sistema em questão bem como as suposições, limitações, as unidades funcionais de análise e a metodologia a ser utilizada para padronização dos indicadores de impacto ambiental.

3.3.1.1 **Fronteiras do Sistema**

Nesta fase de uma ACV, é necessário que se apresente um diagrama do sistema a ser estudado para que se possa visualizar claramente o fluxo de energia e material. Deve-se apresentar cada etapa do processo com a indicação de suas respectivas entradas e saídas (ABNT, 2014).

As fronteiras do sistema delimitam a parte do ciclo de vida de um produto em que a análise irá se ater. Existem quatro diferentes formas de delimitar um sistema: do berço ao

túmulo, do berço ao portão, do portão ao portão e do portão ao túmulo (ČUČEK e colab., 2015). A Figura 9 ilustra graficamente as diferenças entre estas possibilidades de delimitação. Genericamente, o ciclo de vida de um produto inclui as fases de extração da matéria-prima, todas as etapas produtivas, sua vida útil enquanto está sendo utilizado e o seu descarte e disposição final, que podem ou não contemplar etapas de reuso e reciclagem (GUINÉE, J B e colab., 1993).

Neste contexto, considera-se uma delimitação “do berço ao túmulo” (do inglês “*cradle to grave*”) uma análise que considera todo esse ciclo, desde a etapa extrativista (berço) até a disposição final do produto (túmulo). Idealmente, todas as ACVs contemplariam uma análise deste tipo, porém, nem sempre isso é possível, necessário ou interessante. Para abarcar estas outras modalidades de análises, considera-se a possibilidade de fronteiras do tipo “do berço ao portão” (do inglês “*cradle to gate*”). Neste caso, a palavra portão simboliza o portão de uma indústria ou até mesmo de uma fazenda. Logo, é a análise que considera a atividade extrativista do processo até uma determinada etapa produtiva, não levando em conta o período de uso do produto e sua disposição final. A delimitação do tipo “do portão ao túmulo” (do inglês “*gate to grave*”), por sua vez, é o contrário, buscando avaliar exatamente estes estágios finais do ciclo de vida. Ela é muito utilizada em ACVs focadas no manejo de resíduos. Por último, é possível desenvolver uma ACV observando apenas uma etapa do processo - chamada de “do portão ao portão” (do inglês “*gate to gate*”), que desconsidera os impactos anteriores e posteriores à etapa industrial considerada. É especialmente utilizado por indústrias para compreender o seu processo de maneira isolada. (SINGH e colab., 2013)

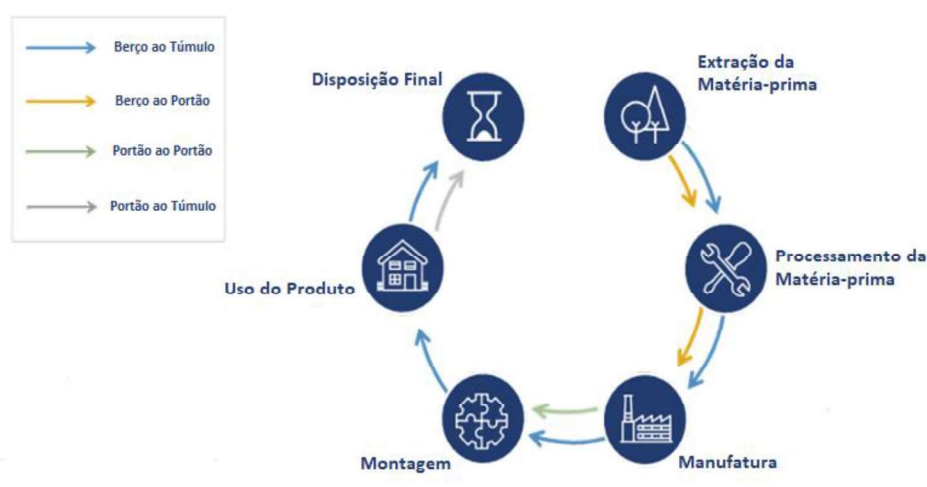


Figura 9. Ciclo de vida de um produto e as possíveis fronteiras de análise do sistema.
(Fonte: modificado de GUELPA e colab., 2020)

Nota-se, portanto, que o estabelecimento das fronteiras do sistema está intimamente ligado ao objetivo da ACV. Delimitações diferentes daquelas “do berço ao túmulo” evidentemente apresentam limitações, o que nem sempre impactam na análise que se propõe.

3.3.1.2 Unidade Funcional

É importante explicitar a unidade funcional (UF) ou unidades funcionais em relação às quais a análise será baseada. No caso da análise proposta no presente trabalho, por exemplo, os indicadores podem ser avaliados “/kWh gerado” ou “/tonelada de BCA queimado”. Importante notar que mais de uma unidade funcional pode ser adotada a fim de facilitar diferentes tipos de interpretação dos resultados (ABNT, 2014).

3.3.2 Análise de Inventário

A coleta de dados deve ser feita para cada unidade do processo que esteja incluída dentro das fronteiras do sistema. O inventário deve quantificar cada uma das substâncias que entra e sai de cada unidade (ABNT, 2014). Trata-se de uma das etapas mais importantes da análise, uma vez que a qualidade e confiabilidade dos dados influencia diretamente nos resultados obtidos (GUINÉE, Jeroen B. e colab., 2002b).

Os procedimentos utilizados para a coleta dos dados variam de acordo com o objetivo e escopo do projeto. O inventário pode ser constituído a partir de uma análise teórica do sistema, uma estratégia muito utilizada por engenheiros de processos e designers para a mensuração preliminar dos impactos ambientais da produção de um novo produto. Idealmente, os dados seriam coletados *in loco* em plantas já em funcionamento. Entretanto, esta abordagem pode ser bastante custosa em termos de tempo e recursos, o que muitas vezes dificultaria a análise e, no caso de um produto ainda em desenvolvimento, seria impossível. Além disso, é comum que se colete dados apenas da parte do processo que interessa mais ao estudo, embora as atividades anteriores a ela possam constituir até 99% do sistema inteiro (WERNET e colab., 2016). Logo, criou-se o que se chama de base de dados de Inventários de Ciclo de Vida (ICV), que são consideradas hoje a espinha dorsal de qualquer ACV. Elas oferecem um extenso repositório de substâncias, fluxos e processos certificados e revisados por empresas e entidades que garantem a qualidade dos dados. Os conjuntos de dados são utilizados como inventários genéricos que auxiliam na modelagem de atividades “de fundo”

(do inglês “*background*”) e constituem blocos que tornam a análise mais completa e representativa (WERNET e colab., 2016).

Algumas podem ser compradas ou obtidas gratuitamente a partir do *website* do OpenLCA Nexus (<https://nexus.openlca.org/databases>): *Ecoinvent*, *UVEK LCI Data*, *Agri-footprint*, *Worldsteel*, *Ökobaudat*, *LCA Commons*, *idea* e *exiobase*. Muitas destas bases de dados apresentam um enfoque maior em determinada área, como é o caso da *Agri-footprint*, que contém majoritariamente inventários relacionados à agricultura e setor alimentício; e a *Worldsteel*, que apresenta dados globais da indústria de aço. Além disso, algumas delas contém inventários específicos para uma localidade, como a *LCA Commons* que reflete o cenário norte americano e a *idea* que é própria para o contexto do Japão.

Por outro lado, a base de dados *Ecoinvent* se propõe a ser uma base de dados global e robusta que apresenta dados genéricos de atividades de fundo que facilitam o desenvolvimento de uma ACV (WERNET e colab., 2016). Sua primeira versão foi publicada em 2003 e reunia séries históricas de inventários coletados por diversos pesquisadores ao longo da década de 1990 na Suíça. Até sua versão atual, a base de dados foi expandida de forma a incluir dados de diversos outros países, tendo sido incorporados modelos de extrapolação de dados para os anos seguintes e também dados genéricos que não levam em consideração a localidade da análise. No que se refere ao Brasil, a *Ecoinvent* estabeleceu uma parceria com a Embrapa, que contribuiu com os inventários relativos à agricultura, pecuária e manejo florestal no país (FOLEGATTI-MATSUURA e PICOLI, 2018).

Além disso, para abranger o cenário brasileiro, foi criado pelo Instituto de Informação em Ciência e Tecnologia (IBICT) o Banco Nacional de Inventários de Ciclo de Vida (SICV Brasil), (disponível em: <https://sicv.acv.ibict.br/Node/>). O SICV centraliza e gerencia inventários de ciclo de vida nacionais desenvolvidos por diversos pesquisadores retratando setores da indústria nacional. Os inventários são revisados pelo instituto e, se cumprirem padrões de qualidade de dados e análise, são inclusos no SICV e disponibilizados gratuitamente online (SHIROSAKI MARÇAL DE SOUZA e colab., 2021).

3.3.3 Avaliação de Impacto Ambiental do Ciclo de Vida (AICV)

Dando seguimento à ACV, a partir das planilhas de inventário serão calculados os impactos ambientais gerados pelo processo, o que é feito de acordo com a metodologia escolhida para modelar a análise. Segundo a Comissão Europeia (2010), uma metodologia

de Avaliação de Impacto Ambiental do Ciclo de Vida (AIACV) é definida como uma coleção de modelos de caracterizações individuais de substâncias que, juntos, tratam das diferentes categorias de impactos consideradas pela metodologia. A metodologia envolve dois passos obrigatórios, conforme preconizado pela NBR ISO 14040 (ABNT, 2014): seleção de categorias de impacto e classificação.

A seleção de categorias de impacto tem por objetivo classificar diferentes ciclos naturais que podem ser negativamente ou positivamente afetados por uma atividade. Neste sentido, a comunidade científica considera que existem dois tipos complementares de categorias. Há a caracterização “*midpoint*” que considera indicadores que focam nos mecanismos, ou ciclos, ambientais afetados. E há a caracterização “*endpoint*” que avalia como o mecanismo ambiental afeta uma área de ampla de proteção, como saúde humana, ambiente natural e recursos naturais (MENDES e colab., 2015). Muitas metodologias são puramente “*midpoint*”, enquanto outras são puramente “*endpoint*”. Outras, no entanto, são consideradas mistas e utilizam os indicadores “*midpoint*” como uma análise intermediárias que especifica melhor os resultados “*endpoint*”. A Figura 10 ilustra como esse tipo misto de estrutura metodológica está organizada. O indicador “Potencial de Toxicidade Humana” (*midpoint*) está dentro da categoria mais ampla de “Saúde Humana” (WOLFOVA e colab., 2018). Dessa maneira, a metodologia busca transformar as informações específicas do inventário em um mapeamento holístico do processo avaliado.

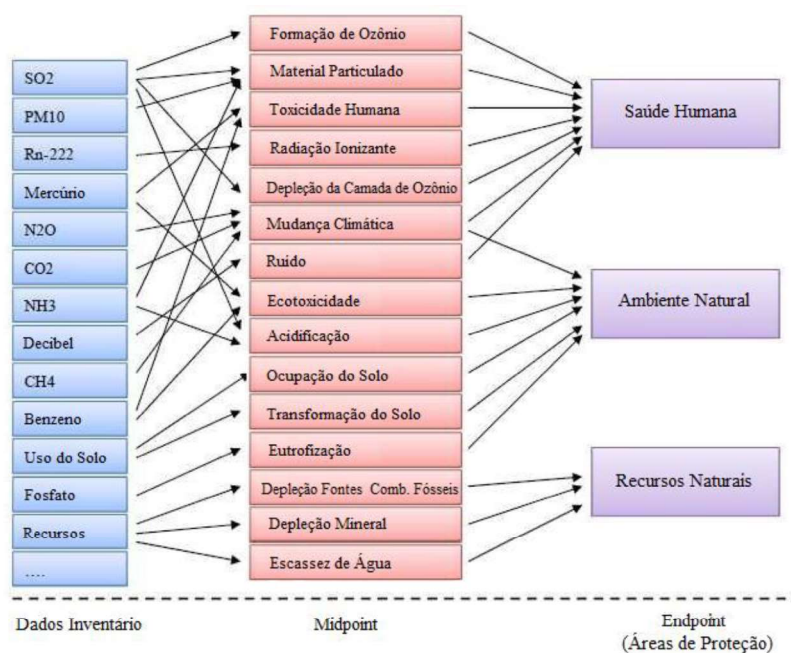


Figura 10. Lista de Categoria de Impactos “*midpoint*” e “*endpoint*”
(Fonte: WOLFOVA e colab., 2018)

Nota-se, pela imagem, que cada dado de saída do inventário apresenta um determinado potencial de impacto em um ou mais ciclos naturais. O dióxido de enxofre (SO₂), por exemplo, contribui para a formação de material particulado e ozônio troposférico, influenciando também na depleção da camada de ozônio e tem um papel significativo no fenômeno da chuva ácida (GIANNITRAPANI e colab., 2006; JAIN e colab., 2016; WOLFOVA e colab., 2018). Neste caso, a emissão de SO₂ deve, portanto, ser contabilizado na análise como uma substância que contribuiria para os quatro indicadores relativos a estes impactos. A metodologia deve, portanto, classificar como as saídas do inventário afetam o meio positiva ou negativamente.

Além disso, diversos produtos podem influenciar de maneira diferente os indicadores. No caso de gases do efeito estufa, por exemplo, o óxido nitroso (N₂O) possui um potencial de aquecimento global cerca de 298 vezes o do dióxido de carbono (FOSTER e colab., 2008). Para que isto possa ser considerado na análise, o impacto de cada emissão é quantitativamente modelado de acordo com o mecanismo ambiental avaliado em um processo chamado de “Caracterização”. Dessa maneira, estabelece-se uma unidade comum baseada no impacto de uma substância significativa para a categoria. No caso do aquecimento global, por exemplo, as emissões são mensuradas em “kg de CO₂” (EUROPEAN COMMISSION, 2010). Logo, um indicador ambiental reflete o quanto o sistema analisado afeta um determinado mecanismo ambiental, sendo ele uma compilação dos valores de todas as substâncias que influenciam este indicador.

Atualmente, existem diversas metodologias que se propõe a realizar esta análise, tais como CML 2002, *Eco-indicator 99*, *Ecological Scarcity*, EDIP, EPS 2000, *Impact 2002+*, LIME, LUCAS, ReCiPe e MEEuP (MENDES e colab., 2015). Cada uma delas possui um modelo numérico próprio para a caracterização, assim como considera seus próprios indicadores e/ou categorias de impactos. Muitas são desenvolvidas visando a análise em uma determinada localidade, como é o caso da LIME, que foi desenvolvida para o mercado japonês, assim como a LUCAS, que é melhor adaptada para o mercado canadense (MENDES e colab., 2015). No que se refere ao presente trabalho, será utilizada a metodologia CML 2002 (GUINÉE, Jeroen B. e colab., 2002b)

A CML 2002 é uma metodologia holandesa publicada em 2002 que apresenta diretrizes baseadas na ISO 14040 (ABNT, 2014), cuja versão revisada e detalhada está em seu guia oficial intitulado “Avaliação de Ciclo de Vida: Um Guia Operacional para as Normas ISO” (tradução livre de “Handbook on Life Cycle Assessment: Operational Guide to the ISO Standards”) (GUINÉE, Jeroen B. e colab., 2002a). Ela possui uma abordagem do

tipo “*midpoint*”, ou seja, baseada apenas em indicadores ambientais, e seus modelos de caracterização foram definidos por meio de uma extensa revisão das metodologias já existente. Além disso, o guia apresenta fatores de caracterização para mais de 1500 resultados (MENDES e colab., 2015). A CML 2002 retorna onze indicadores de potencial impacto ambiental básicos que compõe a análise “*CML baseline*”: oxidação fotoquímica, toxicidade humana, ecotoxicidade terrestre, aquecimento global em 100 anos, depleção de recursos abióticos, depleção de recursos abióticos fósseis, ecotoxicidade aquática de água doce, eutrofização, ecotoxicidade aquática marinha, acidificação e depleção da camada de ozônio. Além desses, é possível fazer uma análise mais detalhada chamada de “*CML non-baseline*”, que gera mais 39 indicadores (GUINÉE, Jeroen B. e colab., 2002b). Este nível maior de detalhamento pode ser necessário a depender do objetivo e escopo da ACV.

No presente trabalho, destaca-se o estudo dos seguintes indicadores (ČUČEK e colab., 2015):

- *Potencial de Acidificação (AP)* – É baseado no potencial de acidificação dos poluentes em formar íons H^+ . Danifica animais, plantas e estruturas. As principais substâncias que contribuem com este indicador são SO_2 , NO_x , HCl , NH_3 e HF . A unidade de medida é dada em massa de SO_2 equivalente.
- *Potencial de Aquecimento Global em 100 anos (GWP100)* – Representa o potencial de contribuição na mudança climática em decorrência do aumento da quantidade de gases do efeito estufa na atmosfera. Este potencial está associado ao aumento dos níveis do mar, derretimento de geleiras polares, aumento da ocorrência de enchentes e secas, alterações nos padrões de ecossistemas marinhos e terrestres, dentre outras consequências diretas e indiretas. Os poluentes mais expressivos deste indicador são o CO_2 , CH_4 , NO_x e demais chamados “gases do efeito estufa”. A unidade de medida considerada é a massa de CO_2 equivalente. Considera-se as implicações da emissão após um período de 100 anos.
- *Potencial de Eutrofização (EUP)* – A eutrofização é um fenômeno caracterizado por um aumento anormal no crescimento de plantas aquáticas. Isso se deve à presença de nutrientes como nitrogênio e fósforo nos cursos d’água, que podem ser advindos de processos de fertilização do solo e até

descarte ilegal de água negras. A eutrofização pode levar ao aumento da mortalidade de espécies de peixes e plantas, diminuição da qualidade da água com alteração do odor, sabor e coloração da água e o declínio da biodiversidade do ecossistema aquático como um todo. E unidade medida é expressa em massa de fosfato (PO_4^{3-}) equivalente.

- *Potencial de Toxicidade Humana (HTP)* – Está relacionado ao efeito de substâncias tóxicas à saúde humana. Abarca uma grande quantidade de substâncias que podem contribuir para o desenvolvimento de doenças crônicas, câncer e outros efeitos negativos à saúde em um período de tempo infinito. A unidade de medida é dada em massa de 1,4-diclorobenzeno equivalente.

O guia oficial da metodologia CML 2002 (GUINÉE, Jeroen B. e colab., 2002b) fornece uma lista completa das substâncias que contribuem para cada indicador, além dos fatores de caracterização considerados nos cálculos.

3.4 Estado da Arte

3.4.1 *Estudos sobre Torrefação de Bagaço de Cana de Açúcar*

Diversos estudos similares ao aqui proposto já foram realizados, principalmente levando em conta a importância do BCA no Brasil como combustível das usinas de cogeração de energia. A seguir é apresentado, de forma resumida, os resultados de diversos artigos já publicado sobre o tema.

O que já foi discutido até o momento diz respeito à teoria relativa à torrefação. Entretanto, é importante ter como base os resultados quantitativos a fim de ser capaz de comparar os resultados obtidos por este trabalho, além de compreender as limitações da análise e como as diferenças nas matrizes de diferentes BCAs, nos parâmetros de torrefação e no método utilizado afetam os resultados.

Anukan e colaboradores (2016) fizeram um trabalho de revisão de estudos relacionados a processos de pré-tratamentos do BCA para seu uso como combustível para. Nesse trabalho ele reuniu o resultado de alguns estudos de composição elementar do BCA *in natura*. Estes resultados são os primeiros 4 estudos mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Composição elementar, em porcentagem, do BCA segundo quatro diferentes autores.

C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Referência
44,1	5,7	47,7	0,2	2,3	ANUKAM, 2013
43,77	6,83	47,46	-	-	ISLAM, 2003
44,1	5,26	44,4	0,19	-	JORAPUR, 1997
46,37	6,29	46,79	0,55	-	MANATURA, 2020
48,64	5,87	42,85	0,16	0,04	MILES, 1995

(Fonte: Modificado de Anukam (2016))

Junto aos resultados coletados por ele, estão exibidos dois resultados encontrados por outros estudos a respeito da composição elementar do BCA *in natura*. Nota-se, portanto, que os elementos mais presentes na biomassa são o carbono e o oxigênio, como uma menor quantidade do hidrogênio e apenas traços de nitrogênio. Na maior parte dos testes, o enxofre é considerado zero ou apenas não analisado.

Tabela 3. Composição Elementar *in natura* e após torrefação a duas temperaturas.

Parâmetro	<i>In natura</i>	225 °C	275 °C
C (%)	23,7	44,01	60,66
H (%)	3,0	6,43	3,42
N (%)	-	0,25	0,42
S (%)	-	0,03	0,07
O (%)	22,8	45,82	27,97
(por diferença)			

(Fonte: Daniyanto e colab. (2015))

É importante também observar quais são as alterações promovidas pela torrefação na composição elementar do BCA. Daniyanto e colaboradores (2015) fizeram um estudo da torrefação do BCA como pré-tratamento para gaseificação. Os resultados obtidos mostram que há um aumento na porcentagem de carbono, o que resulta da diminuição da porcentagem de oxigênio. Além disso, há uma diminuição na porcentagem de hidrogênio. Os resultados

para o BCA *in natura* foram obtidos a partir da biomassa úmida, ou seja, com cerca de 40-50% de umidade, o que afeta diretamente nos resultados. Logo, não é possível comparar os resultados após a torrefação, com estes.

Além da composição elementar, se faz importante avaliar a composição lignocelulósica. Os resultados obtidos por três autores diferentes estão dispostos na Tabela 4.

O estudo de Chaluvadi (2019) mostrou a influência da torrefação na redução do volume da biomassa no contexto da produção de etanol combustível. O autor não fez a mesma análise após a torrefação para que pudesse haver comparação.

Tabela 4. Composição lignocelulósica do BCA (Fonte: autoria própria)

Componente	(CHALUVADI e colab., 2019)	(CHEN e colab., 2011)	(KANWAL e colab., 2019a)
Hemicelulose (%)	26,3	25,97	26,3
Celulose (%)	41,5	52,45	36,9
Lignina (%)	23,5	12,72	19,2
Outros* (%)	8,7	7,85	12,7

*Outros: cinzas, extrativos e a umidade da amostra.

As diferenças nos resultados obtidos podem ser relativas aos diferentes métodos experimentais. Chaluvadi e seus colaboradores (2019) fizeram seus testes segundo o protocolo da NRE. Já Kanwal (2019), realizou os testes de acordo com a norma Tappi. Chen e colaboradores (2011), por sua vez, seguiram os protocolos de Lancaster (A17730) and TCI (L0045) para as análises da celulose e lignina, respectivamente. Logo, as diferenças consideráveis entre os resultados de celulose e lignina, por exemplo, podem ser explicadas pela diferença entre os métodos experimentais empregados. Uma vez que estas análises não se envolvem a torrefação, não possível comparar estes resultados com aqueles após este processo.

O estudo de Kanwal (2019), entretanto, mostrou tanto a composição elementar quanto a de lignocelulósicos anterior e posterior à torrefação. Os autores realizaram medições em condições de temperatura e tempo de residência além dos aqui mostrados, entretanto, foram selecionados os valores de temperatura de torrefação que mais se alinham às propostos neste trabalho. O trabalho expõe dados que seguem o esperado pela teoria, ou

seja, degradação da hemicelulose a temperatura de 225°C e início de maior degradação da celulose a 275°C. Além disso, observa-se uma diminuição percentual no teor de oxigênio da amostra após torrefação, em relação à amostra *in natura*, acompanhado pela também diminuição de hidrogênio.

Tabela 5. Composição elementar e lignocelulósica do BCA antes e depois da torrefação

Parâmetro	In natura	Torrefação a 225 °C		Torrefação a 275 °C	
		30 min	45 min	30 min	45 min
Análise de Lignocelulósicos					
Hemicelulose (%)	25,3	22,2	21,9	17,6	16,1
Celulose (%)	36,9	34,8	33,2	25,9	22,2
Lignina (%)	19,2	26,6	28,8	40,3	45,8
Extrativos (%)	12,7	11,3	10,95	9,9	9,3
Análise Elementar					
C (%)	32,5	36,2	36,9	48,3	49,6
H (%)	5,01	4,97	4,88	3,8	3,6
N (%)	0,38	0,36	0,35	0,27	0,25
S (%)	0,56	0,52	0,5	0,35	0,3
O (%) (por diferença)	61,55	57,95	57,37	47,28	46,25

(Fonte: KANWAL et al., 2019)

3.4.2 Estudos de ACV da Geração de Energia a Partir de Biomassa

Diversos estudos se propuseram a realizar uma Avaliação do Ciclo de Vida da geração de energia a partir de diferentes tipos de biomassa. Poucos, entretanto, focaram seus esforços em avaliar como a torrefação interfere nos impactos ambientais causados pelo processo. Estão aqui descritos trabalhos que de ACV da geração de energia a partir do BCA e também ACVs que incluem a torrefação como parte de seus sistemas de cogeração.

A Tabela 6 exhibe quatro diferentes estudos cujo principal objetivo era fazer uma ACV da geração de energia a partir do BCA. Estes estudos, apesar de suas diferenças e particularidades consideraram os seguintes passos para este processo: produção da cana de

açúcar, moagem da cana e caldeira de combustão. Os resultados apresentados representam os índices obtidos para os processos de combustão. Importante notar que os estudos consideram unidade funcionais distintas, o que deve ser levado em conta ao comparar os impactos.

Tabela 6. Estudos de ACV da geração de energia a partir do BCA. (Fonte: Autoria própria)

	(GUERRA e colab., 2014)	(LOPES SILVA e colab., 2014)	(MOHAMMADI e colab., 2020)	(MACHIN e colab., 2021)
ANÁLISE				
Objetivo	Cogeração de energia levando em consideração diferentes sistemas de combustão	Sistema padrão de cogeração	Comparativo da combustão, gaseificação e digestão anaeróbia	Comparação de cogeração, cogeração parcial e gaseificação
Fronteiras	Berço ao Portão	Berço ao Portão	Berço ao Portão	Berço ao Portão
Metodologia	ReCiPe	EDIP	CML baseline	CML baseline
Software	Engineering Equation Solver	SimaPro	SimaPro	OpenLCA
Dados	-	Secundários (SimaPro + literatura)	Primários + Secundários (Ecoinvent e literatura)	Modelagem teórica + Secundários (Ecoinvent)
Unidade Funcional (UF)	MWh	MWh	kWh	kWh
País	Brasil	Brasil	Irã	Brasil
RESULTADOS				
GWP (kg de CO₂ eq / UF)	$1,17 \times 10^{+3}$	$1,17 \times 10^2$	0,2	0,22
AP (kg de SO₂ eq / UF)	$2,24 \times 10^{+1}$	$9,523 \times 10^{-1}$	6×10^{-4}	$1,3 \times 10^{-3}$
EUP (kg PO₄ de eq / UF)	$2,54 \times 10^{-2}$	4,916	1×10^{-4}	4×10^{-4}
HTP (kg de 1,4 DB eq / UF)	$4,71 \times 10^{+1}$	-	1×10^{-2}	$1,7 \times 10^{-3}$

Guerra e colaboradores (2014) realizaram um estudo de ACV considerando um cenário em que o BCA era produto de uma destilaria de etanol e não da produção de açúcar. Além disso, a análise foca em comparar diversas configurações do sistema de cogeração. Os

índices dispostos da Tabela 6 se referem ao sistema convencional de cogeração por um ciclo a vapor. O estudo concluiu que as etapas do processo que mais tem potencial de impacto ambiental são as relativas ao envio da energia para a rede elétrica nacional e à produção da cana de açúcar. Além disso, o trabalho finaliza traçando uma correlação entre a otimização da eficiência do sistema “padrão” com uma melhora nos índices do impacto ambiental.

Já Lopes Silva e colaboradores (2014) se propuseram a estudar um sistema de cogeração considerado padrão dentro do cenário brasileiro a fim de servir de auxílio para a tomada de decisão à indústria sucroalcooleira e entidades governamentais. O trabalho fez uma longa revisão da literatura que inclui a apresentação de diversos artigos de ACV dos produtos da cana de açúcar, como o etanol, açúcar e eletricidade produzida a partir do BCA e/ou etanol. O ACV apresentado deixa claro que está isolando o processo que envolve o BCA, mas que este sistema pode estar situado dentro de uma destilaria de etanol. Como conclusão, o artigo afirma que os principais impactos ambientais do processo são em relação à toxicidade humana pelo solo, eutrofização e potencial de formação de ozônio troposférico. Sugere-se algumas possíveis alterações para a diminuição destes índices como a eliminação do processo de queima da palha de cana para preparação do solo; alteração do tipo de fertilizante empregado e adequação da quantidade utiliza; e também a redução do consumo de material abiótico usada na construção do sistema de envio da energia para a rede nacional.

Mohammadi e colaboradores (2020) fizeram um estudo de ACV para comparar três sistemas de geração de energia a partir de BCA no cenário iraniano: combustão, gaseificação e digestão anaeróbia. Concluiu-se que o maior potencial de emissão de gases do efeito estufa está ligado à etapa de geração de energia nos três sistemas. Além disso, a combustão apresentou os melhores resultados em relação aos índices de potencial de aquecimento global e potencial de formação de ozônio troposférico. Já os potenciais de acidificação e eutrofização foram menores para a gaseificação, enquanto o potencial de toxicidade humana encontrado foi mais baixo no processo de digestão anaeróbia.

Machin e colaboradores (2021) avaliaram o ciclo de vida de três diferentes processos de geração de energia a partir do BCA: combustão, gaseificação e um sistema de ciclo combinado de combustão e gaseificação. É apresentado o processo mais complexo dentre as quatro ACVs, uma vez que, neste estudo, é apresentado um estágio de secagem seguido de torrefação e moagem. Além disso, o inventário foi construído não apenas a partir de bases de dados e dados primários, mas também de uma modelagem termodinâmica teórica. Concluiu-se que não houve grande diferença em termos de impacto ambiental no que se

refere à combustão e ao sistema de ciclo combinado, enquanto a gaseificação apresentou impactos maiores.

Expandindo esta compilação de estudos, é importante citar o trabalho de revisão sistemática de ACVs feito por Khatri e Pandit (2022), que analisaram usos alternativos do BCA. Eles utilizaram dados de um total de 49 estudos que trataram de 6 tipos de uso alternativo de BCA, sendo um deles a geração de energia a partir da queima deste resíduo. Do total de artigos considerados, 5 abarcavam a geração de energia a partir do BCA no cenário brasileiro (CARVALHO e colab., 2019; CAVALETT e colab., 2012; GUERRA e colab., 2014; LOPES SILVA e colab., 2014; SEABRA e colab., 2011).

Seabra e colaboradores (2011) desenvolveram um estudo para avaliar o ciclo de vida dos produtos da cana de açúcar como um todo, no qual o estudo da geração de energia a partir do BCA é contabilizado como um “crédito” para os processos. São comparadas as emissões de gases do efeito estufa tanto do ciclo de vida da produção do açúcar quanto do etanol anidro e hidratado. Para que se considere o “crédito” a partir da geração de bioenergia, faz-se a comparação com as plantas de geração a óleo, especialmente o diesel, a fonte de energia mais comum para a indústria sucroalcooleira no Brasil. Os autores concluem que a bioenergia vinda do BCA colabora com a diminuição dos impactos ambientais de toda a cadeia dos produtos da cana. Trata-se, portanto, de uma vantagem comparativa em relação a produtos similares, como o açúcar de beterraba.

Cavalett e colaboradores (2012), por sua vez, fizeram um estudo comparativo avaliando o ciclo de vida de diferentes configurações de biorrefinarias de etanol de primeira geração. Se insere neste contexto a geração de energia a partir do BCA, embora os índices de impacto ambiental desta etapa do processo não sejam claramente explicitados. Logo, não é possível avaliar mais detalhadamente os resultados.

Carvalho e colaboradores (2019) realizaram o tipo de análise preconizada no relatório do “Painel Intergovernamental de Mudança Climática” (IPCC – do inglês “*Intergovernmental Panel on Climate Change*”), que retorna apenas um valor de índice chamado de “Pegada Ecológica”. O estudo obteve um resultado de 0,227 kg de CO₂ eq / kWh elétrico gerado, bastante similar aos resultados de GWP mostrados na Tabela 6. Os autores compararam este valor com o da pegada ecológica da geração de energia em uma termelétrica a diesel, de 1,06 kg de CO₂ eq / kWh. Concluiu-se, portanto, que a geração de energia a partir do BCA possui impactos ambientais substancialmente menores do que os de uma termelétrica a diesel, que também pode ser utilizada como fonte de energia para a

indústria sucroalcooleira. Os autores ainda sugerem que estudos de ACV mais detalhados sejam feitos no sentido de aprimorar e otimizar o processo de geração de bioenergia.

Nota-se, portanto, que há uma quantidade considerável de estudos que se dedicaram a compreender os impactos ambientais da bioenergia gerada a partir do BCA. Entretanto, o mesmo não é uma realidade para estudos que focam na ACV da torrefação ou de um processo de geração de energia que envolva a torrefação. Alguns poucos estudos foram encontrados e, embora não tratem do BCA, serviram de modelo para a ACV do presente trabalho.

Thengane e colaboradores (2020) avaliaram o ciclo de vida do processo de torrefação da casca de arroz em meio inerte e meio oxidativo em uma abordagem do tipo “do berço ao portão”. O sistema proposto por eles, exibido na Figura 11, era constituído pelos estágios de colheita do arroz; secagem seguida de moagem, na qual a casca é separada do arroz integral. Quatro diferentes configurações foram consideradas para a torrefação: meio inerte a 240 °C por 30 minutos (Caso 1) e a 300 °C por 30 minutos (Caso 2), meio parcialmente oxidativo a 240 °C por 30 minutos (Caso 3), e a 300 °C por 30 minutos (Caso 4). A casca de arroz torrefatada segue para a trituração e, então, para um processo chamado de “peletização”, onde ela seria prensada.

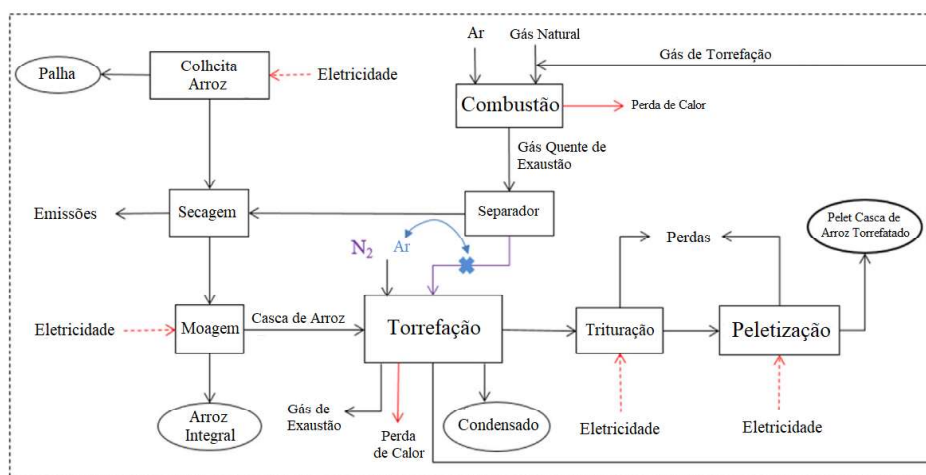


Figura 11. Fronteiras de um processo de torrefação de casca de arroz. (Fonte: Modificado de THENGANE (2020))

A análise considerou dados secundários da literatura combinados a dados da Ecoinvent para constituir o inventário. Utilizou-se o software *OpenLCA* para aplicar a metodologia TRACI 2.1. O estudo concluiu que os impactos ambientais da torrefação

parcialmente oxidativa à maior temperatura (Caso 4) foram menores em relação aos outros casos, principalmente em relação à torrefação em ambiente inerte.

Os autores fazer também um estudo de caso avaliando as emissões da geração de energia a partir dos pellets em uma turbina a vapor. São considerados alguns possíveis cenários logísticos. O estudo finaliza afirmando que a quantidade de eletricidade que o processo utiliza daquela gerada a partir da biomassa é crucial para a diminuição do impacto da tecnologia de cogeração.

Christoforou e Fokaides (2016) se propuseram a quantificar os impactos ambientais causados por diferentes configurações de processos de torrefação do caroço de azeitonas. Empregou-se a metodologia CML *baseline* por meio do software GaBi. Além das diferentes configurações, considerou-se a possibilidade de a torrefação ocorrer no mesmo local da produção das azeitonas ou ocorrer em uma outra localidade a 100 km de distância. A Figura 12 apresenta uma das configurações avaliadas no trabalho, similar àquela apresentada pelo estudo de Thengane e colaboradores (2020). Ambos apresentaram uma etapa de secagem anterior à torrefação, o que, segundo concluiu Christoforou, é importante para melhorar todo o sistema de torrefação em termos de consumo de energia e densificação da energia da biomassa. Por esta razão, uma configuração semelhante foi adotada na ACV do BCA realizada no presente trabalho.

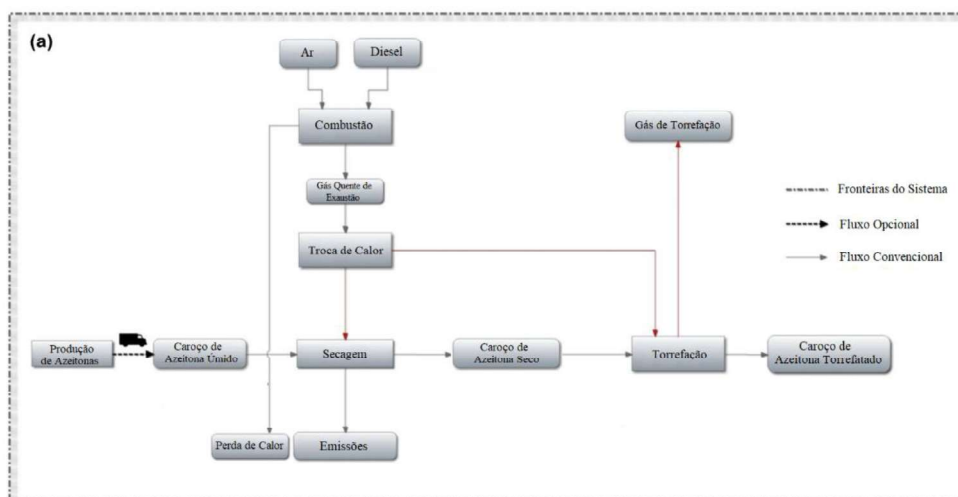


Figura 12. Fronteiras de um sistema de torrefação do caroço da azeitona.
(Fonte: Modificado de CHRISTOFOROU (2016))

4 MATERIAIS E MÉTODO

Este estudo é parte integrante do projeto “Valorização de resíduos agroindustriais utilizando processamento termoquímico para a geração de energia” - FAPESP Processo N° 2018/08419-4 e integra uma cooperação internacional entre a Universidad de Concepción (UdeC), em Concepción no Chile; a FEG-Unesp, de Guaratinguetá e o Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), em São José dos Campos. O processo de torrefação do bagaço de cana de açúcar (BCA) foi realizado em torrefador de leito fluidizado na UdeC pela equipe chilena. Posteriormente, o resíduo *in natura* e pós torrefação foram analisados a fim de determinar a composição elementar e lignocelulósica e o comportamento termogravimétrico. Comparou-se os resultados obtidos a fim de compreender o impacto da torrefação nos parâmetros avaliados.

Foi usado o BCA fornecido pela Usina Açucareira Ester S.A., Cosmópolis, SP. Essas amostras, aproximadamente 10 kg de cada, foram secas ao sol por uma semana, todos os dias sendo remexidas com o intuito de retirar a umidade superficial. Em seguida, essas amostras foram moídas em moinho de facas, como o da figura 7 (b), até atingir uma granulometria de 20 mesh ($\cong 0,841$ mm), para realização dos testes.

A seguir, está detalhada a metodologia utilizada para a análise termogravimétrica e caracterização elementar e de lignocelulósicos do BCA. Além disso, está descrita no Item 4.8 a maneira como foi estruturada e desenvolvida a avaliação ambiental de ciclo de vida, que busca compreender os impactos ambientais causados pela torrefação em uma planta de cogeração padrão.

4.1 Moagem

Os protocolos analíticos empregados, descritos mais adiante, exigem que a amostra possua uma granulometria de 20 mesh ($\sim 0,841\text{mm}$), logo, o resíduo deve ser tratado para que atinja essa exigência. Para tanto, foi utilizado o protocolo do Laboratório Nacional de Energia Renováveis dos EUA (NREL – *National Renewable Energy Laboratory*) no documento “Preparação de Amostras para Análise de Composição” (“*Preparation of Samples for Compositional Analysis*”) (HAMES et al., 2008).

A moagem foi feita no moinho de facas da marca Marconi do Laboratório de Biocombustíveis – FEG/UNESP, Guaratinguetá – SP, conforme pode ser visto na Figura 13.

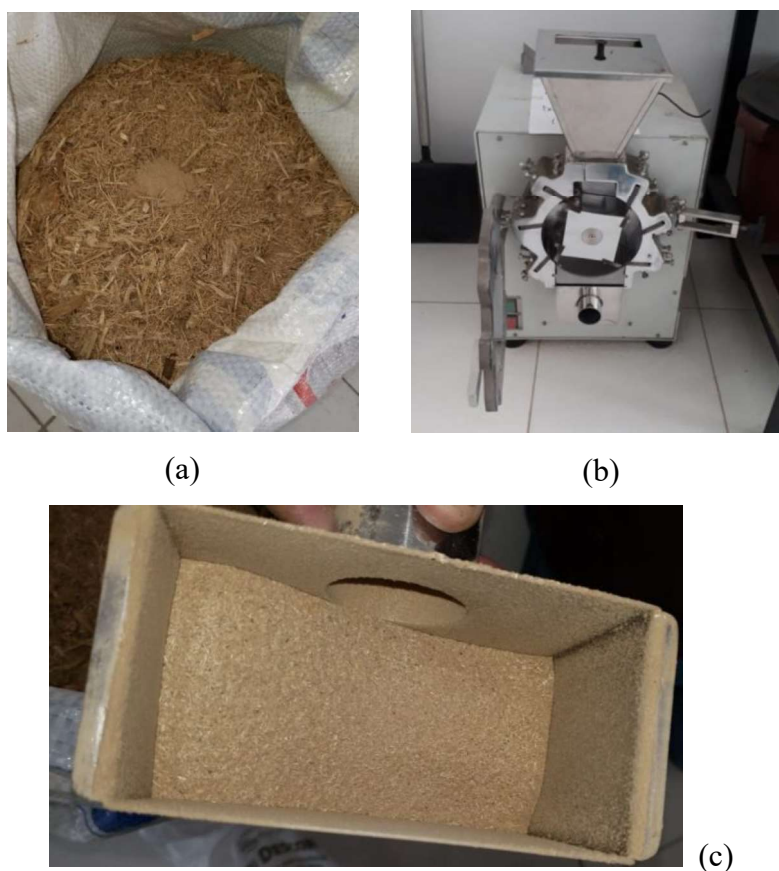


Figura 13. (a) Bagaço de Cana de Açúcar integral; (b) Moinho de facas; (c) BCA moído a 20 mesh.

4.2 Processo de Torrefação

O processo de torrefação foi realizado em torrefador de leito fluidizado instalado na Universidad de Concepción (UdC), exibido na Figura 14. Anteriormente ao início do processo de torrefação, deve-se fazer a programação do equipamento (Figura 14 (a)) de maneira semelhante ao exibido na Figura 2. Considerou-se rampas de aquecimento e

resfriamento de $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$. A primeira rampa correspondeu à etapa de secagem, na qual a amostra permaneceu 10 minutos a 105°C . Já a segunda rampa foi relativa à etapa de torrefação, na qual a amostra foi exposta à temperatura de torrefação pelo período correspondente ao tempo de residência. Considerando o período de aquecimento e resfriamento e o patamar da fase de secagem, o procedimento dura um total de duas horas. Foram torrefatadas 35 gramas da amostra por vez.



(a)



(b)



(c)

Figura 14. (a) Equipamento completo de torrefação, (b) Torrefador desmontado, (c) Momento de inserção da biomassa na torre de aquecimento do torrefador.

Conforme as considerações feitas no item 3.2.1, foram utilizados para a temperatura e o tempo de residência os cenários expostos na Tabela 7. A massa das amostras foi aferida antes e depois da torrefação para observar a perda de massa causada pelo processo. A fim de manter a aleatoriedade das análises e resultados, a numeração das amostras foi distribuída

de maneira arbitrária. Importante notar que cada processo de torrefação foi feito em duplicata para observar se há replicabilidade dos resultados obtidos.

Tabela 7. Cenários utilizados para torrefação e numeração dada

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de Residência (min)
<i>In natura</i>	-	-
1	230	30
9		
4	230	45
7		
2	280	30
8		
5	280	45
6		

4.3 Análise Química Elementar

A Análise Química Elementar foi conduzida na Divisão de Materiais (AMR) dentro do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IEA) do Departamento De Ciência E Tecnologia Aeroespacial (DCTA). Utilizou-se para os ensaios o equipamento analisador CHNS/O - *Series II PerkinElmer*, mostrado na Figura 15 - (b) a (d). Durante os testes, as amostras foram moídas manualmente e peneiradas para atingir a granulometria de 120 mesh (~0,125mm) exigida pelo equipamento, conforme ilustrado na já citada Figura 15 (a). Além disso, as amostras que representam um mesmo cenário foram misturadas para que fosse obtida a quantidade de 500mg de biomassa necessária para análises. As porcentagens de enxofre nas amostras não foram obtidas pois a coluna de enxofre estava fora de funcionamento, o que não impacta nas análises, uma vez que o teor de enxofre na biomassa é muito pequena ou mesmo zero (NHUCHHEN et al., 2014).



(a)



(b)

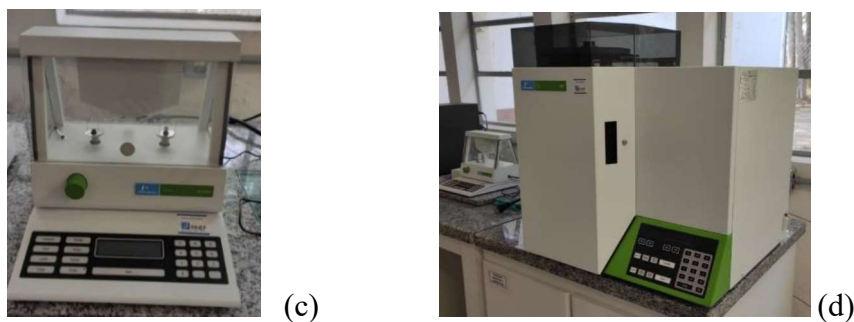


Figura 15. (a) Moagem manual e peneiramento da amostra. (b) a (d) Equipamento analisador CHNS/O - *Series II* PerkinElmer.

4.4 Determinação do Teor de Umidade

Os teores de umidade das amostras *in natura* e torrefatadas foram mensurados em balança determinadora de umidade (Marca Marte, modelo ID-200) (Figura 16) em triplicata. Para tanto, colocou-se uma grama (1g.) do resíduo no cadinho, mostrado na Figura 16, de maneira uniformemente distribuída. A balança, então, aquece o material por radiação infravermelho a 105°C por um período de 30 min. Ao final, o instrumento retorna a porcentagem de sólidos totais da amostra.



Figura 16. Balança determinadora de umidade Marte ID-200

4.5 Determinação do Teor de Cinzas Totais

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a metodologia exposta no protocolo de “Determinação de Cinzas em Biomassa” (*Determination of Ash in Biomass*) do NREL (SLUITER e HAMES et al., 2008).

Os cadinhos de porcelana devem, inicialmente, ser calcinados a uma temperatura de 575°C por 4 horas e então resfriados em um dessecador por uma hora. Em seguida, eles foram identificados e pesados. Para este procedimento, a umidade da amostra deve ser igual ou inferior a 15%, caso contrário ela deve ser seca em estufa até atingir este valor. Adicionou-se, então, de 0,5 a 2 g de amostra em cada cadinho. Estes foram colocados no forno mufla microprocessado Quimis Q318S, com rampas e patamares programados conforme mostrado a Figura 17. Partindo da temperatura ambiente em que as amostras se encontram, programa-se que a temperatura seja elevada até 105°C, onde é mantida por 12 min. Em seguida, eleva-se a temperatura a uma taxa de 10°C /min até que atinja 250°C, permanecendo nesse patamar por 30 min. Há uma nova elevação de temperatura, dessa vez a 20°C /min até atingir 575°C, onde ficará por 180 min. Por fim, a temperatura retorna aos 105°C e deve permanecer neste patamar até a retirada das amostras. Elas foram, então, resfriadas em um dessecador e, em seguida, pesadas.

De acordo com a NREL (SLUITER e HAMES et al., 2008), a partir dos dados coletados, a percentagem de cinzas totais contidas na amostra analisada pode ser calculada de acordo com a (V):

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{(m_{\text{cadinho+cinzas}} - m_{\text{cadinho}})}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (\text{V})$$

Onde:

$m_{\text{cadinho+cinzas}}$ = massa do conjunto de cadinho com a amostra [g]

m_{cadinho} = massa do cadinho vazio [g]

m_{amostra} = massa da amostra seca [g]

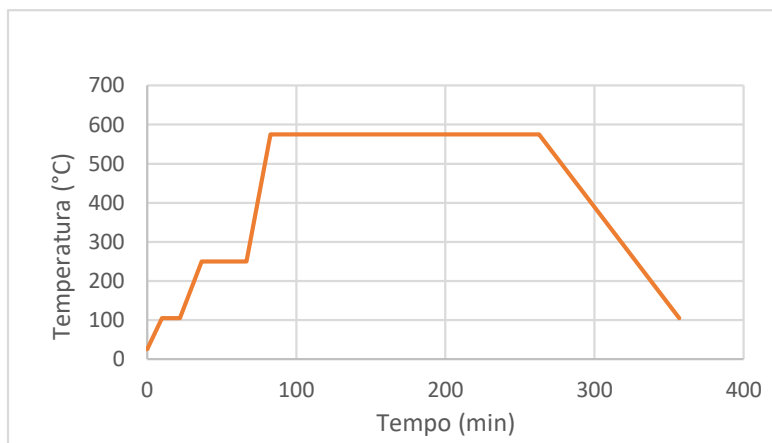


Figura 17. Curva de Temperatura do procedimento de determinação de cinzas.

(Fonte: Desenvolvida pelo autor)

4.6 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) e termogravimétricas diferenciais (DTG) buscam mensurar a variação de massa da biomassa conforme o aumento progressivo da temperatura em atmosfera inerte ou oxidante. Estabeleceu-se que estas serão realizadas em atmosfera inerte de N₂ em duplicata. O equipamento utilizado foi a balança termogravimétrica Q600 SDT da TA Instruments, disponível no Departamento de Química e Energia - DQE da FEG/Unesp de Guaratinguetá, mostrado na Figura 18. Balança termogravimétrica Q600 SDT disponível no Laboratório LC3 O software utilizado para análise dos resultados foi o TA Universal Analysis®.

Inicialmente, é pesado aproximadamente 5 mg do material em um cadinho de alumina de 90 L (5x5 mm) que, em seguida, é inserido no equipamento. A temperatura é, então, elevada desde a temperatura ambiente até 1200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Simultaneamente, o software acoplado ao equipamento gera a curva da massa do material em função da temperatura (curva de TGA). Posteriormente, é possível gerar também a curva de variação da derivada da massa do material pela temperatura (curva de DTG). As análises foram feitas pela equipe de técnicos do Laboratório de Combustão e

Captura de CO₂ (LC3) do Departamento de Química e Energia – DQE da FEG/UNESP Guaratinguetá.



Figura 18. Balança termogravimétrica Q600 SDT disponível no Laboratório LC3

4.7 Caracterização Química de Lignocelulósicos

Para avaliar o teor de lignocelulósicos das amostras antes e depois do , adotou-se para os testes de caracterização química de lignocelulósicos a metodologia proposta pela NREL em seus relatórios de Procedimento Analítico Laboratorial (“*Laboratory Analytical Procedure*”) (SLUITER et al, 2008).

Para facilitar o entendimento dessa metodologia, está apresentado na Figura 19 um fluxograma simplificado do método.

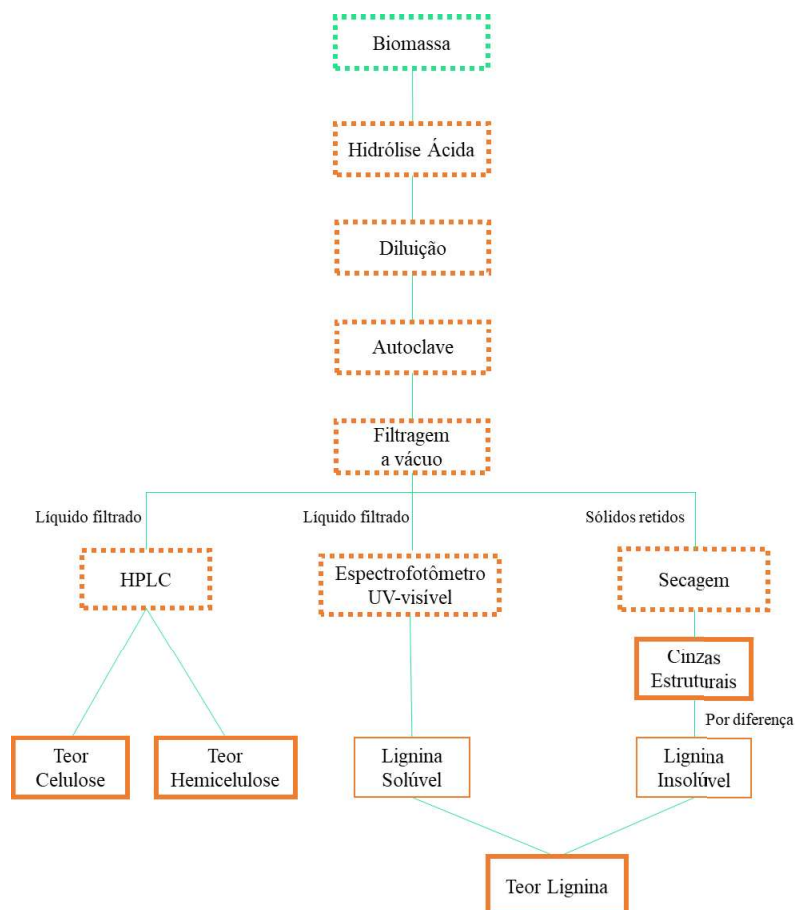


Figura 19. Fluxograma simplificado do método de determinação dos componentes lignocelulósicos.

(Fonte: Autoria própria)

De forma resumida, a metodologia se baseia em submeter a biomassa a um processo de hidrólise ácida seguida de uma diluição. A solução é então colocada em autoclave, que acelera a reação química. O resultado final obtido é filtrado a vácuo. O líquido filtrado é utilizado para a determinação da lignina solúvel e carboidratos (celulose e hemicelulose). A lignina solúvel é determinada através de um espectrofotômetro de UV-visível, enquanto a celulose e hemicelulose são determinadas pela quantificação dos açúcares solúveis, que compõem a fração chamada de “carboidratos”, e por meio de cromatografia líquida de alta performance (*High-performance Liquid Chromatography* – HPLC). A lignina insolúvel é determinada a partir do material retido na filtragem e do valor de cinzas estruturais, também encontrado com base nos sólidos retidos.

4.7.1 **Determinação dos Extrativos da amostra *in natura***

A determinação dos extrativos dos resíduos é um procedimento necessário apenas para a biomassa *in natura*, uma vez que se assume que o processo de torrefação é capaz de degradar todos os extrativos presentes na amostra *in natura*. Dessa forma, a determinação dos extrativos foi feita com base no protocolo de “Determinação de Extrativos de Biomassa” (*Determination of Extractives in Biomass*) do NREL (SLUITER et al., 2008a). Segundo o documento, os extrativos da biomassa devem ser retirados pela submersão sucessiva em solvente podendo este ser álcool anidro ou água.

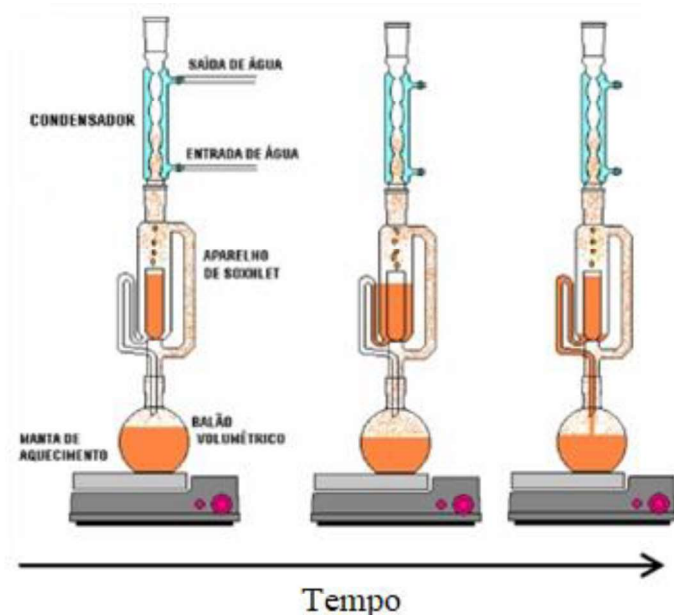
O equipamento deve estar acoplado a um balão de fundo redondo preenchido com 600 ml de álcool anidro e pérolas de vidro. Estas pérolas impedem que borbulhas de álcool espirrem para o interior do equipamento Soxhlet. Todo o conjunto é apoiado em uma manta de aquecimento que deve ser ajustada à temperatura de 70°C. No topo, deve-se acoplar um condensador, que impedirá o escape de gases para o ambiente. O resultado está apresentado na Figura 20 (a).

Nesse sistema, o álcool irá borbulhar, entrando em estado gasoso e seguindo até o compartimento do Soxhlet. O condensador mantém a temperatura devido à passagem de água, logo, o gás entra em contato com a parede fria de vidro do condensador e retorna ao estado líquido. A ideia é que ele goteje sobre o cartucho e se acumule no compartimento. A medida em que o cartucho é lentamente submergido no líquido, ele libera os extrativos contidos na amostra de biomassa. Quando o álcool atinge o nível do sifão, ele retorna ao balão e o processo de inicia novamente. A Figura 20 (b) representa um esquemático do que ocorre durante esse processo.

Segundo o protocolo da NREL, o ciclo deve prosseguir por 24 horas após a primeira sifonação. Deve-se, então, aguardar o completo resfriamento do sistema, retirar cuidadosamente os cartuchos ainda embebidos em álcool e deixá-los para secar em temperatura ambiente. A quantificação dos extrativos deve ser calculada de acordo com as Equações (VI) e (VII).



(a)



(b)

Figura 20. (a) Conjunto utilizado na determinação dos extrativos da biomassa; (b) Esquemático do funcionamento do extrator Soxhlet (Fonte: autoria própria)

$$m_{\text{amostra seca}} = \frac{(m_{\text{cartucho+amostra}} - m_{\text{cartucho}}) \times (\% \text{ Sólidos Totais})}{100} \quad (\text{VI})$$

$$\% \text{ Extrativos} = \frac{(m_{\text{balão+pérolas+extrativos}} - m_{\text{balão+pérolas}})}{m_{\text{amostra seca}}} \times 100 \quad (\text{VII})$$

Onde:

$m_{\text{amostra seca}}$ = Massa da amostra seca [g]

$m_{\text{cartucho+amostra}}$ = Massa do cartucho com a amostra dentro [g]

m_{cartucho} = Massa do cartucho vazio [g]

$\% \text{ Sólidos Totais}$ = Porcentagem de sólidos totais na amostra [%]

$\% \text{ Extrativos}$ = Porcentagem de extrativos na amostra [%]

$m_{\text{balão+pérolas+extrativos}}$ = massa do conjunto formado por balão, pérolas de vidro e extrativos, ao final do experimento após evaporação do álcool [g]

$m_{\text{balão+pérolas}}$ = massa do conjunto formado pelo balão e pérolas de vidro [g]

4.7.2 Procedimentos para a Caracterização de Lignocelulósicos

O processo inicial usado para a caracterização química de lignocelulósicos é realizado em duas etapas seguidas: a hidrólise ácida concentrada e a hidrólise ácida diluída. Os procedimentos foram feitos em triplicata segundo protocolo “Determinação de Carboidratos Estruturais e Lignina em Biomassa” (*Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*) da NREL (SLUITER, A. et al., 2012). Inicialmente, deve-se colocar em cada tubo de ensaio 0,3 g de biomassa seca, ou seja, com teor de umidade igual ou inferior a 10%. Para as amostras *in natura*, deve-se utilizar a biomassa após determinação de extrativos. Para as demais amostras, é importante apenas se atentar ao teor de umidade. Caso este seja maior que 10%, a amostra deve ser colocada em estufa a 105°C até a estabilização da massa.

4.7.2.1 Hidrólise Ácida

Em seguida, é adicionado 3 ml de solução de ácido sulfúrico a 72% (v/v) previamente preparado aos tubos de ensaio. O conjunto é colocado em banho termostático a 30 por 60 minutos. Nesse período, é necessário mexer a mistura por 15 segundos, a cada 5 minutos; homogeneizando o conjunto e garantindo melhor reação da biomassa com o ácido.

4.7.2.2 Diluição

Ao final desse intervalo, a reação deve ser interrompida pela adição de 84 ml de água destilada em cada tubo. O hidrolisado deve, então, ser transferido para frascos Erlenmeyers, vedados com alumínio e incubados em autoclave por 60 minutos a 121 em uma pressão de 1,05 bar.

Ao serem retirados do equipamento, os hidrolisados devem ser filtrados em cadinhos de vidro tipo Gooch com placa porosa n3. Esses cadinhos devem ser previamente secos em estufa a 105 por 4 horas e, em seguida, pesados. A filtragem deve ser realizada a vácuo, em sistema similar ao retratado na Figura 21. Os sólidos retidos serão utilizados para a determinação da lignina insolúvel e cinzas estruturais, conforme descrito nos itens 2.3.5 e 2.3.8, respectivamente. Já o hidrolisado filtrado deve ser armazenado em frascos plásticos

para a determinação imediata da lignina solúvel (item 4.7.4) e congelado para posterior determinação dos carboidratos (item 4.7.5).



Figura 21. Conjunto de filtragem a vácuo do hidrolisado

4.7.3 ***Determinação da Lignina Insolúvel***

Após a filtragem do material hidrolisado, os resíduos sólidos retidos devem ser lavados abundantemente com água destilada, de maneira a neutralizar o seu pH e remover resíduos ácidos. O material deve, então, ser colocado em estufa a 105°C até a estabilização da massa. Em seguida, o conjunto é, então, pesado. É possível determinar a porcentagem de lignina insolúvel a partir dos dados coletados até esta etapa da análise e também da massa seca de cinzas estruturais presentes no resíduo retido, conforme a equação (VIII) (SLUITER et al, 2012):

$$\% \text{ Lignina Insolúvel} = \frac{(m_{\text{Gooch+filtro+amostra}} - m_{\text{Gooch+filtro}} - m_{\text{cinzas e}})}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (\text{VIII})$$

Onde:

$m_{\text{Gooch+filtro+amostra}}$ = massa final do conjunto Gooch + Filtro + amostra seca [g]

$m_{\text{Gooch+filtro}}$ = massa do conjunto Gooch + Filtro [g]

$m_{\text{cinzas e}}$ = massa de cinzas estruturais [g] - ver item 2.3.8

m_{amostra} = massa da amostra seca [g]

4.7.4 **Determinação da Lignina Solúvel**

Do hidrolisado filtrado, foi retirado um volume de 1 ml para a determinação imediata da lignina solúvel. Para esse procedimento, utilizou-se um espectrofotômetro de UV-visível (SHIMADZU UV-1280). Para o BCA, o comprimento de onda utilizado foi de 240 nm, conforme indicado pela norma NREL (SLUITER et al., 2012). O líquido foi diluído a proporção de 1:4 em água destilada. A solução foi colocada em uma cubeta de quartzo que foi posicionada no interior do equipamento.

Antes de iniciar as medições, foi necessário calibrar a linha base do equipamento, ou seja, ajustar o equipamento antes da leitura para garantir um comprimento de onda estável e de longa duração. Isso é feito usando apenas água destilada ao invés da solução. Com base nos dados coletados, foi possível calcular a porcentagem de lignina solúvel na amostra pela Equação (IX) (SLUITER et al., 2012):

$$\% \text{ Lignina Solúvel} = \frac{(UV_{abs} \times V_{filtrado} \times Diluição)}{\epsilon \times m_{amostra} \times \text{Caminho ótico}} \times 100 \quad (IX)$$

UV_{abs} - média das absorbâncias em UV-visível para a amostra no comprimento de onda adequado [nm]

$V_{filtrado}$ - volume filtrado de 87 [ml] (3 ml de H₂SO₄ + 84 ml de H₂O)

$Diluição$ - fator de diluição = 5 [un.]

ϵ - Absortividade da biomassa no comprimento de onda específico = 25 [L/g.cm]

$m_{amostra}$ - massa da amostra seca [g]

Caminho ótico - 1 [cm]

4.7.5 **Determinação dos Carboidratos**

A determinação dos carboidratos presentes na amostra foi feita por meio de cromatografia líquida de alta performance (*High-performance Liquid Chromatography* – HPLC) utilizando uma coluna Aminex HPX 87H (300x7,8mm, BioRad) num detector de índice de refração Shimadzu RID-6A. Importante ressaltar que na categoria de “carboidratos”,

considera-se a celulose e hemicelulose. Logo, o procedimento aqui descrito é necessário para a determinação dos teores destes dois componentes da biomassa vegetal.

Inicialmente, é necessário preparar a chamada fase móvel do equipamento, ou seja, o eluente com o qual a amostra irá interagir e que acabará por promover a separação dos componentes da amostra. Essa fase móvel nada mais é do que uma solução de ácido sulfúrico 0,005 M que deve ser filtrada a vácuo em membrana de éster de celulose (Milipore) e em seguida deve ser desgaseificada em banho de ultrassom por 30 minutos.

Antes de ser inserida no equipamento, o hidrolisado filtrado deve ser filtrado uma vez mais em filtro Sep-Pack C18 (Milipore). Deve-se injetar no equipamento 20 mL do líquido obtido, sendo usado um fluxo de eluente de 0,6 ml/min.

Os resultados da análise são gerados automaticamente pelo software do equipamento, que utiliza curvas de calibração previamente elaboradas com base em amostras padrão dos açúcares e ácidos orgânicos para determinar as porcentagens de cada um desses componentes presentes no hidrolisado filtrado. O equipamento presente no Laboratório de Biocombustíveis – FEG/UNESP - Guaratinguetá é capaz de determinar os níveis de celobiose e glicose, alguns dos componentes da celulose; e os níveis de xilose, arabinose e ácido acético, alguns dos componentes da hemicelulose. Segundo protocolo da NREL (SLUITER et al., 2012), a porcentagem de carboidratos na amostra é calculada por meio das Equações (X) e (XI). Importante notar que os componentes hidroximetilfurfural (HMF), ácido fórmico e furfural não são determinados pelo equipamento e devem, portanto, ser supostos como zero nos cálculos.

$$\%Cl = 0,95(\%Cb) + 0,9(\%G) + 1,29(\%HMF) + 3,09(\%AF) \quad (X)$$

$$\%H = 0,88 (\%Xi) + 0,88 (\%A) + 1,38 (\%F) + 0,72 (\%AA) \quad (XI)$$

Onde:

$\%Cl$ = percentagem total de celulose na amostra [%]

$\%Cb$ = percentagem de celobiose na amostra [%]

$\%G$ = percentagem de glicose na amostra [%]

$\%HMF$ = percentagem de hidroximetilfurfural na amostra [%]

$\%AF$ = percentagem de ácido fórmico na amostra [%]
 $\%H$ = percentagem total de hemicelulose na amostra [%]
 $\%Xi$ = percentagem de xilose na amostra [%]
 $\%A$ = percentagem de arabinose na amostra [%]
 $\%F$ = percentagem de furfural na amostra [%]
 $\%AA$ = percentagem de ácido acético na amostra [%]

4.7.6 **Determinação de Cinzas Estruturais**

As cinzas estruturais são aquelas ainda presentes na amostra mesmo após a hidrólise e filtragem da amostra. Ela é obtida a partir do resíduo coletado após a determinação da lignina insolúvel (item 4.7.3). Este resíduo passa, então, pelo mesmo procedimento utilizado para a determinação do teor de cinzas totais da biomassa (item 4.5), sendo também empregada a Equação (V).

4.7.7 **Redução de Massa**

O teor dos componentes são valores em porcentagem relativos à massa seca de cada uma das amostras. Logo, para avaliar a redução em massa seca de cada um dos componentes lignocelulósicos em comparação à biomassa *in natura*, utilizou-se a equação (XXIII).

$$Redução_m = \frac{Teor_{in}^A - ((1 - Perda\ Massa_c) \times Teor_c^A)}{Teor_{in}^A} \times 100$$

(XXIII)

Onde:

$Redução_m$ = Redução percentual da massa do componente [%]

$Teor_{in}^A$ = Teor do componente no BCA *in natura* [un.]

$Perda\ Massa_c$ = Perda de massa na torrefação do cenário “c” [%]

$Teor_c^A$ = Teor do componente A no cenário “c” [un.]

4.8 Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)

Conforme já descrito, a ACV é composta dos seguintes passos: Definição do Objetivo e Escopo, Construção e Análise de Inventário; e Avaliação de Impacto Ambiental. A maneira como cada uma destas etapas foram planejadas e executadas para o estudo do impacto ambiental da inclusão de uma unidade de torrefação em uma planta padrão de cogeração está descrita neste capítulo.

4.8.1 Definição do Objetivo e Escopo

O objetivo deste estudo é avaliar os impactos ambientais associados à torrefação do BCA em 4 condições diferentes, como processo de valorização de biocombustível, inserida um sistema de cogeração de energia. Comparou-se os cinco cenários teóricos:

In natura: Sistema de cogeração de energia sem a etapa de torrefação;

Cenário I: Sistema de cogeração de energia com torrefação em meio inerte a 230°C por 30 minutos;

Cenário II: Sistema de cogeração de energia com torrefação em meio inerte a 230°C por 45 minutos;

Cenário III: Sistema de cogeração de energia com torrefação em meio inerte a 280°C por 30 minutos;

Cenário IV: Sistema de cogeração de energia com torrefação em meio inerte a 280°C por 45 minutos.

Para garantir a validade da comparação, o mesmo sistema foi replicado em cada um dos casos, sendo alteradas apenas as condições de operação da torrefação. Logo, foi empregada uma análise do tipo “do berço ao portão” (*cradle to gate*) para avaliar o impacto ambiental dos diferentes estágios dos sistemas teóricos propostos.

Supôs-se um sistema simplificado àquele apresentado por Pedroso et. Al. (2017). A Figura 22 mostra as fronteiras do Cenário1, no qual se considera o processo de cogeração de energia sem a etapa de torrefação. Ele abarca as etapas de Produção da Cana de Açúcar, a partir do qual é gerada não apenas a cana de açúcar, mas o BCA, produto no qual este estudo enfoca. Após ser produzido, o BCA segue para os estágios de secagem e moagem e, então, é enviado para a caldeira de cogeração.

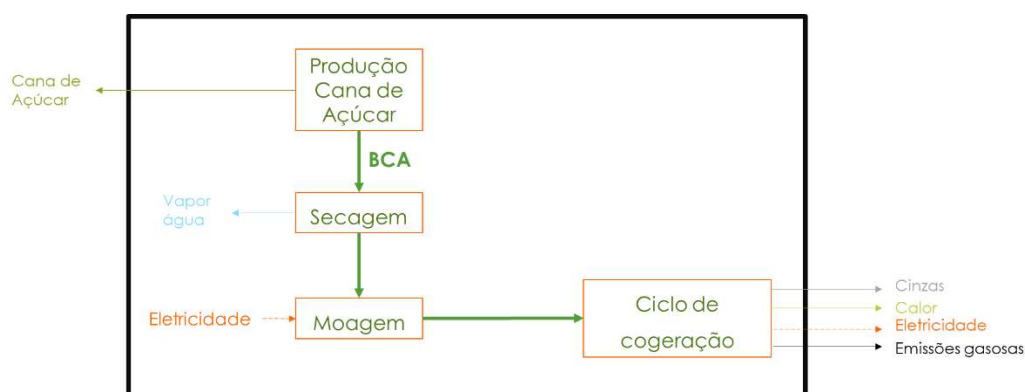


Figura 22. Fronteiras do sistema de cogeração de energia a partir do BCA sem a etapa de torrefação. (Fonte: Autoria própria)

A Figura 23 exibe as fronteiras consideradas para os Cenários 1, 2, 3 e 4. Esta configuração é semelhante à anterior, porém, considera a torrefação como processo de pré-tratamento da biomassa.

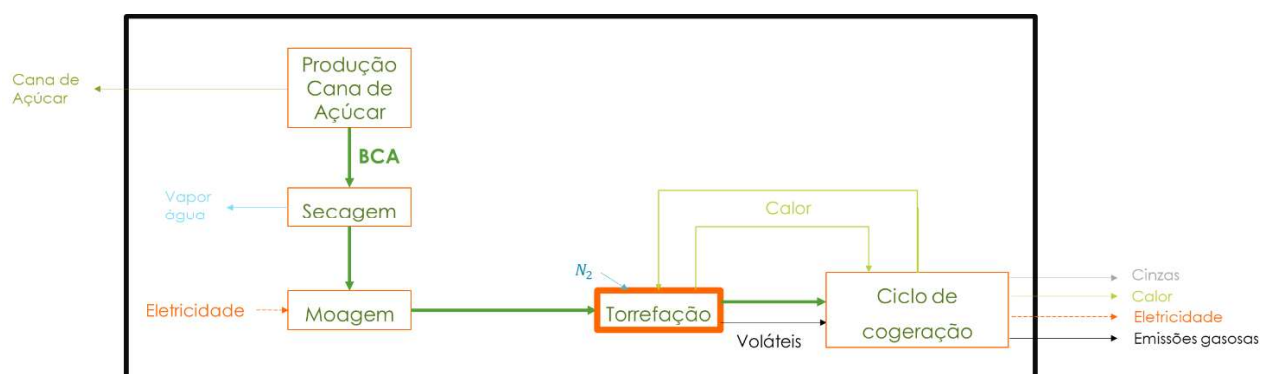


Figura 23. Fronteiras do sistema de cogeração de energia a partir do BCA com etapa de torrefação. (Fonte: Autoria própria)

4.8.1.1 Unidade Funcional

Uma vez que a torrefação impacta na quantidade de energia gerada pelo sistema, adotou-se o kWh elétrico como Unidade Funcional da ACV.

4.8.1.2 Cobertura Geográfica

A cobertura geográfica do estudo foi estabelecida como sendo o sudeste do Brasil. Logo, o BCA foi originário do estado de São Paulo e a tecnologia de torrefação é considerada usual e atual. Os ICVs retirados de bancos de dados foram construídos a partir de dados do estado de São Paulo e sudeste brasileiro.

4.8.1.3 Cobertura Temporal

Considerou-se como representatividade temporal o ano de 2020, em que foi realizada a torrefação do BCA. Já no que se refere aos inventários de dados secundários, os dados de produção de Cana de Açúcar foram obtidos em 2012, enquanto que o conjunto de dados do Ciclo de Cogeração foi obtido em 2017 e extrapolados para o ano de 2020.

Considera-se que os dados obtidos possuem uma validade relativa aos anos futuros próximos, nos quais acredita-se que a mesma tecnologia será empregada para este sistema.

4.8.2 Inventário

A partir dos sistemas exibidos, foi possível estudar cada um dos processos de forma a quantificar suas entradas e saídas. Para esta fase do estudo, foram considerados os dados experimentais encontrados até o momento, da literatura de bancos de dados próprios para ACV (CAPOSCIUTTI e colab., 2018; MACHIN e colab., 2021; PEDROSO e colab., 2017; SHIROSAKI MARÇAL DE SOUZA e colab., 2021; WERNET e colab., 2016) e um estudo energético do processo aqui proposto (ANEXO A).

4.8.2.1 Produção da Cana de Açúcar

O inventário relativo à produção da Cana de Açúcar foi retirado do Banco Nacional de Inventários do Ciclo de Vida (SICV Brasil) sob o nome de “*Sugarcane Production*”, relativo, especificamente, ao estado de São Paulo, desenvolvido por Matsuura e Picolli (2018).

Este conjunto de dados faz uma análise do berço ao portão (*cradle to gate*) que avalia as emissões, resíduos e produtos relativos à produção de 1 kg de cana de açúcar fresca. É

explicitado que que todas as entradas e saídas foram obtidas pela média de seus valores em cada fase da produção, considerando uma série histórica da indústria sucroalcooleira até o ano de 2012.

Este conjunto de dados avalia as atividades que ocorrem após a colheita e transporte da safra anterior, incluindo em suas entradas a quantidade de fertilizante para preparar o solo para o plantio da nova safra, bem como a quantidade de fertilizante residual da safra anterior. Foi também incluída a quantidade de defensivos agrícolas utilizados durante o cultivo e o residual que permanece no solo. As mudas usadas no plantio foram retiradas do total de cana de açúcar produzidas. Além disso, o inventário considera todas as operações de maquinário e emissões em campo. Algumas operações são realizadas manualmente e outras são mecanizadas, as proporções adotadas refletem a média regional do estado de São Paulo.

Importante notar que o inventário considera a saída de bagaço como tendo um teor de umidade de 50% (PEDROSO e colab., 2017), um valor importante para os cálculos do processo seguinte de Secagem.

4.8.2.2 Secagem

A etapa de Secagem prevê a entrada do BCA com um teor de umidade de 50% e sua saída com a umidade medida experimentalmente neste estudo, ou seja, de 11,2%. Considera-se que o aquecimento será feito naturalmente ao dispor o material para ser seco ao sol. Não foi considerada a infraestrutura necessária para esta etapa do sistema.

4.8.2.3 Moagem

Adotou-se um moinho com as mesmas características daquele proposto por Pedroso et. al. (2017). O valor da energia consumida foi deduzido da energia total produzida. Considerou-se que não houve perda de material, conforme o balanço de massa também apresentado por Pedroso. Na ACV não foi incluída a infraestrutura necessária para a moagem.

4.8.2.4 Torrefação

O inventário relativo à torrefação foi estudado e modelado por um pesquisador Felipe de Carvalho da cooperação internacional Brasil-Chile, Projeto FAPESP N° 2018/08419-4. O estudo termodinâmico da torrefação, seus produtos sólidos e gasosos feito pode ser encontrado no Anexo A. A partir destes valores, foi possível fazer a modelagem do sistema a fim de quantificar os impactos ambientais dos cinco cenários considerados.

4.8.2.5 Ciclo de Cogeração de Energia

O inventário do ciclo de Cogeração de Energia foi obtido a partir do banco de dados de ACV global *Ecoinvent* em sua versão 3.7.1 (Ecoinvent, 2021). O inventário utilizado está cadastrado no banco de dados como “*Power co-generation unit, BCA | 6400kW thermal | electricity, high voltage | BR - South-eastern grid*”.

Segundo a descrição dada pelo *Ecoinvent*, o inventário foi desenvolvido pelo pesquisador De Souza Junior (2017) e se propõe a avaliar a geração de calor e trabalho a partir do BCA em uma unidade de cogeração de energia. Os dados obtidos em 2017 foram extrapolados para o ano de 2020, ano de publicação da versão 3.7.1. da base de dados Ecoinvent.

As emissões gasosas foram alteradas manualmente do inventário original para aquelas encontradas a partir do estudo desenvolvido por Machín e colaboradores (2021). No que tange a geração de calor e trabalho, adotou-se uma eficiência de 87%, considerada conservadora segundo Caposciutti e colaboradores (2018). A quantidade de energia térmica e elétrica geradas foram quantificadas com base nos resultados experimentais obtidos a partir da análise elementar e poder calorífico dos quatro cenários. Uma descrição detalhada dos cálculos relativos à energia gerada no processo se encontra no ANEXO A. Dessa forma, os valores foram manualmente alterados no inventário.

4.8.3 Avaliação dos Impactos Ambientais

Para realizar a avaliação dos impactos ambientais, utilizou-se o software livre e gratuito *OpenLCA*, além da base de dados *Ecoinvent* em sua versão 3.7.1 (Ecoinvent, 2021). A licença educacional da base de dados pode ser obtida de maneira gratuita pela universidade

por instituições de ensino superior de países que integram a Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico (OCDE). Logo, a base de dados foi obtida gratuitamente por meio da Unesp. Foi aplicada a metodologia de avaliação CML 2001 *baseline* (GUINÉE, Jeroen B. e colab., 2002a) que segue as normas preconizadas pela ISO 14040 (ABNT, 2014).

Com base nas estatísticas mostradas por Khatri e Pandit (2022), selecionou-se os indicadores de impacto ambientais a serem estudados, sendo eles: potencial de acidificação (AP), potencial de aquecimento global em 100 anos (GWP100), potencial de eutrofização (EUP) e potencial de toxicidade humana (HTP).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Torrefação

O processo de torrefação foi feito de acordo com os cenários previamente estabelecidos na Universidad de Concepción (UdC), Chile. Foram usadas temperaturas relativas à torrefação leve (230 °C) e torrefação severa (280 °C), conforme definição dada por Chen e Kuo (2011). Foram selecionados tempos de residência intermediários, conforme mostrado por Kanwal et al. (2019), cujo custo-benefício industrial foi suposto mais alto do que aquele dos tempos de resistência mais altos. Dados a respeito da perda de massa de cada amostra durante o processo foram coletadas e estão expostas na Tabela 8.

Tabela 8. Perda de massa para os diferentes cenários estudados obtidos com a torrefação do BCA

Cenário	Temp (°C)	t resid. (min)	Amostra	Perda de Massa (%)	Perda de Massa Média (%)	σ - Desvio Padrão
I	230	30	1	13,49	13,25	$\pm 0,34$
			9	13,01		
II	230	45	4	17,84	15,68	$\pm 3,05$
			7	13,52		
III	280	30	2	25,20	24,99	$\pm 0,30$
			8	24,78		
IV	280	45	5	27,03	25,80	$\pm 1,75$
			6	24,56		

(Fonte: Autoria própria)

Ao observar os dados, fica notável os maiores valores de desvio padrão entre as amostras 4 e 7 ($\sigma = \pm 3,05$) e também entre as amostras 5 e 6 ($\sigma = \pm 1,75$). Estes resultados mostram que os cenários com o maior tempo de residência (30 min) apresentam uma faixa maior de perda de massa. Logo, depreende-se que o tempo de residência de 45 min proporciona maior incerteza relativa à perda de massa quando comparado ao de 30 minutos, independente da temperatura avaliada.

A Figura 24 ilustra a evolução visual da coloração das amostras de BCA in natura e após os processos de torrefação. Pode-se verificar como a aparência das amostras se altera conforme a severidade do processo de torrefação, tornando-se mais escuras com o aumento da temperatura e do tempo de residência. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da temperatura que colabora com o início da decomposição dos principais componentes do material lignocelulósico.

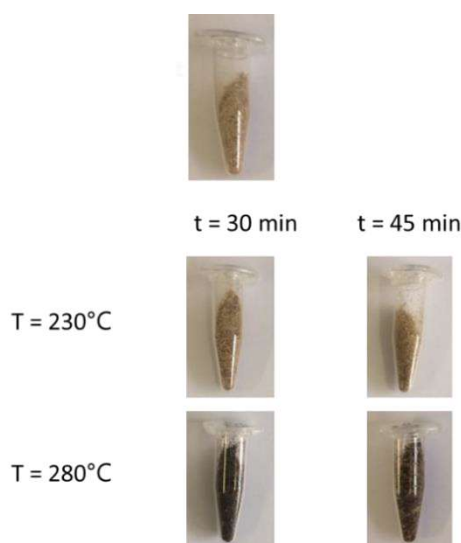


Figura 24. Evolução da coloração do BCA ao longo das condições de torrefação (Autoria própria).

5.2 Análise Química Elementar

Os resultados da análise elementar estão expostos na Tabela 9. Apenas os valores para os elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram fornecidos pelo equipamento, os valores relativos ao oxigênio (O) foram obtidos por diferença, considerando que a soma dos teores deve ser igual a 100%. Como é possível notar, houve uma tendência

de aumento nos teores de carbono e hidrogênio da biomassa com o aumento da temperatura de torrefação. Da mesma maneira se pode observar uma diminuição nos teores de oxigênio e nitrogênio.

Tabela 9. Composição elementar do BCA

Propriedades	In Natura	Torrefação 230°C		Torrefação 280°C	
		30min Cen. I	45min Cen. II	30min Cen. III	45min Cen. IV
C (%)	41,45	47,07	46,9	48,2	49,53
H (%)	5,51	6,02	6,02	6,08	5,94
O (%)*	52,53	46,58	46,80	45,43	44,52
N (%)	0,51	0,33	0,28	0,29	0,01
* calculado por diferença				(Autoria própria)	

Conforme discutido por Park (2013), a diminuição do teor de oxigênio no insumo pode ser explicado devido às reações de desidratação às quais a biomassa é submetida ao processo de torrefação. Durante estas reações, ocorre a liberação de vapor de água e compostos orgânicos voláteis, cuja devolatilização se dá principalmente na forma dos gases CO e CO₂. Da mesma forma, a queda do teor de hidrogênio acompanha a liberação de vapor de água de compostos voláteis. Entretanto, como há uma perda inicial de oxigênio superior à de hidrogênio, o teor relativo de hidrogênio na biomassa aumenta, embora seu valor absoluto tenha sido reduzido. O mesmo ocorre com o carbono, cujo teor aumenta com o aumento da temperatura e tempo de residência. Nota-se uma diminuição no teor de hidrogênio na biomassa torrefatada no cenário IV (T = 280°C, t = 45min.) em comparação aos valores obtidos nos outros cenários. Esse resultado representa o início da queda do teor de hidrogênio da biomassa devido à liberação de hidrocarbonetos leves, como metano (CH₄) e etano (C₂H₆), liberados apenas em temperatura mais altas (ARIAS et al., 2008). Apesar de o mesmo não ter sido observado nas condições do cenário III, cuja torrefação se deu à mesma temperatura, supõe-se que o tempo de residência mais longo propiciou as condições para a formação destes compostos, refletindo na diminuição do teor de hidrogênio em comparação aos outros cenários.

Em comparação com os resultados da amostra *in natura*, avaliando cenários em que a torrefação foi feita à 230°C, nota-se que o teor de carbono para ambos os tempos de residência permaneceu bastante próximo. Levando em consideração que o erro do analisador CHNS/O - *Series II PerkinElmer* é de $\pm 0,3\%$, segundo informações do manual do fabricante (PERKINELMER, 2011) é possível afirmar que não houve alteração nos valores. O mesmo pode ser dito dos teores de hidrogênio, que se mostraram iguais e dos teores de nitrogênio que permaneceram praticamente inalterados em ambos os tempos de residência.

As mudanças nos teores de carbono foram mais significativas entre um tempo de residência e outro para a torrefação realizada a 280°C. Nota-se que para o tempo de residência 45 minutos há um leve aumento no teor de carbono e uma discreta diminuição no teor de hidrogênio, resultante do início da liberação de hidrocarbonetos leves, conforme já mencionado. Devido a esta alteração, os teores de oxigênio apresentaram um leve aumento, embora este seja apenas relativo e não indique uma alteração significativa. Interessante notar que o houve também uma alteração nos valores de nitrogênio na amostra do cenário IV, indicando que a temperatura superior a um tempo de residência maior gerou uma degradação quase que completa deste elemento, cujos teores não haviam sido consideravelmente alterados até então.

Em relação à biomassa *in natura*, as mudanças elementares foram mais significativas na biomassa torrefatada a 280°C, resultado que se mostra de acordo com a literatura, uma vez que temperatura mais altas tendem a causar maior degradação da biomassa. Em comparação aos resultados obtidos por Kanwal (2019), Manatura (2020) e Daniyanto (2015), considerando a variabilidade natural do bagaço de cana, bem como diferenças nos cenários de torrefação propostos, nota-se que houve uma grande semelhança entre os dados, o que indica a confiabilidade dos resultados aqui apresentados.

Os valores de O/C e H/C foram calculados a partir da equação (I) e estão expostos na Tabela 10, bem a variação percentual dos valores encontrados. Estas razões representam parâmetros importantes para avaliar o impacto da torrefação nos insumos. Pensando na geração de energia, é desejável que um combustível possua maior teor relativo de carbono, ou seja, quanto menor as razões O/C e H/C, melhor será sua queima. Os valores de H/C e O/C para cada cenário de torrefação bem como para o BCA não torrefatado foram plotados em gráfico de pontos do tipo O/C x H/C, exibido na Figura 25.

Tabela 10. Valores calculados das razões O/C e H/C e variações

Propriedades	In Natura	Torrefação 230°C		Torrefação 280°C	
		30min Cen. I	45min Cen. II	30min Cen. III	45min Cen. IV
O/C	0,951	0,742	0,748	0,707	0,674
H/C	1,596	1,535	1,540	1,514	1,439
Diminuição O/C (%)	-	21,91	21,26	25,62	29,07
Diminuição H/C (%)	-	3,86	3,51	5,18	9,85

(Fonte: Autoria própria)

Observa-se a partir da Figura 25 como a diminuição das razões de oxigênio e hidrogênio em relação ao carbono, o que demonstra um aumento na energia armazenada do BCA como combustível. Uma comparação gráfica entre dos valores encontrados e aqueles mostrados no Diagrama de Van Krevelen (Figura 6) confirma que eles se encontram na zona demarcada como “biomassa”. Nota-se que apenas o BCA *in natura* apresenta um valor fora da zona de “biomassa”, se localizando à direita, indicando que esta amostra específica de BCA apresenta baixa performance como combustível. Dessa maneira, os resultados obtidos sugerem que a torrefação alterou a composição química da biomassa de forma a possibilitar maior geração de energia a partir de sua gaseificação.

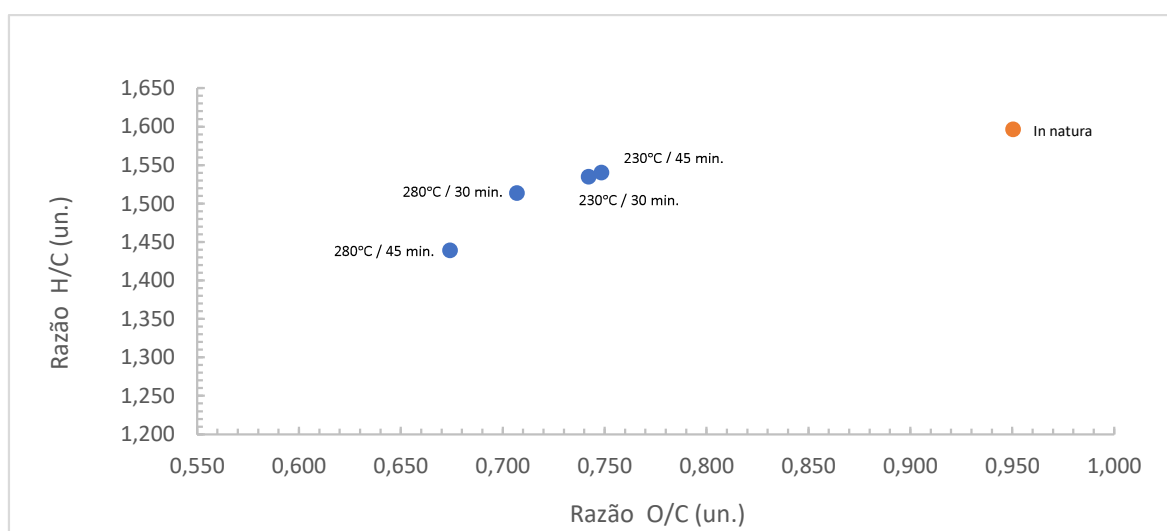


Figura 25. Gráfico de pontos O/C x H/C de cada um dos cenários I, II, III e IV propostos (Fonte: Autoria própria)

O valor da razão O/C do BCA torrefatado em 230°C por 30 minutos (Cenário I) diminuiu em 21,91% em relação à amostra *in natura*. Já no caso da torrefação a 230°C por 45 minutos (Cenário II) houve uma diminuição de 21,26% em relação ao BCA não torrefatado, um valor inferior ao do cenário I. Porém, conforme as considerações feitas nos resultados obtidos a partir da análise química elementar, assumiu-se que não houve alteração nos teores de carbono, e, por conseguinte, nos teores de oxigênio. Isto pode ser confirmado a partir da Figura 25.

Já no que se refere às amostras torrefatadas em 280°C por 30 minutos (Cenário III), o valor da razão O/C em relação ao BCA *in natura* sofreu uma diminuição de 25,62% e as amostras do Cenário IV (280°C por 45 minutos), de 29,07%. Logo, é visível que houve uma diminuição progressiva da razão O/C com a temperatura e o tempo de residência.

Em se tratando da razão H/C, é possível notar que a ordem da diminuição dos valores fora, substancialmente menores às de O/C. No que se refere ao Cenário I, a diminuição em comparação à razão da biomassa *in natura* foi de 3,86%, enquanto que a do cenário II foi de 3,51%. Novamente, a diminuição da razão no Cenário II foi menor do que a do Cenário I, entretanto, levando em consideração a margem estatística de erro, é possível afirmar que não houve alteração nos valores. Portanto, considera-se que a razão H/C permaneceu a mesma para os dois casos, assim como diminuição em relação ao BCA *in natura*. Já a redução da razão H/C das amostras torrefatadas a 280°C foi de 5,18% e 9,85% para o Cenário III (30 minutos de torrefação) e Cenário IV (45 minutos de torrefação), respectivamente. Portanto, é possível notar que houve uma diminuição gradual da razão H/C com o aumento da temperatura de torrefação. No caso dos Cenários III e IV, o aumento do tempo de residência causou uma diminuição considerável nesta razão.

Avaliando os quatro cenários, é possível notar que as maiores diminuições das razões H/C e O/C ocorreram nas amostras torrefatadas a 280°C, em que o aumento do tempo de residência foi o fator mais importante no que se refere à queda dessas razões. Logo, concluiu-se que no que diz respeito às razões H/C e O/C houve uma diminuição considerável apenas nas amostras torrefatadas a 280°C, enquanto aquelas pré-tratadas a 230°C não mostraram alterações consideráveis. Essa conclusão mostra que torrefações executadas a maiores temperaturas apresentam maior impacto na densificação energética do biocombustível. Este aspecto será posteriormente analisado neste trabalho.

5.3 Teor de Umidade

O teor de umidade de cada amostra foi mensurado nos estágios iniciais da análise de composição lignocelulósica e estão expostos na Tabela 11. Uma vez que se passaram meses entre a torrefação das amostras e as análises, a biomassa absorveu umidade superficial do ambiente. A umidade intrínseca é suposta constante durante este período, sendo apenas alterada durante o processo de torrefação. As amostras foram mantidas no mesmo ambiente nas mesmas condições durante todo este período. Desta maneira, as variações observadas entre a umidade das amostras em relação à amostra *in natura* são consideradas um indicativo do impacto do processo de torrefação sobre cada uma das amostras.

Tabela 11. Teor de Umidade das amostras de BCA

	Amostra	Umidade (%)	Média Umidade (%)	σ - Desvio Padrão	Diminuição (%)
	In natura	11,2	11,2	-	-
Cenário I (T= 230°C , t=30min)	1	7,50	7,40	$\pm 0,14$	33,9
	9	7,30			
Cenário II (T= 230°C , t=45min)	4	6,60	6,90	$\pm 0,42$	38,4
	7	7,20			
Cenário III (T= 280°C , t=30min)	2	6,70	6,25	$\pm 0,64$	44,2
	8	5,80			
Cenário IV (T= 280°C , t=45min)	5	5,40	5,80	$\pm 0,57$	48,2
	6	6,20			

(Fonte: Autoria própria)

Analisando os valores obtidos para o Cenário I (T= 230°C , t=30min), observa-se que houve uma diminuição percentual média de 33,9% em relação à umidade das amostras *in natura*. Já no caso das amostras do Cenário II (T= 230°C , t=45min), tem-se uma diminuição de 38,4% na umidade, em relação às amostras *in natura*. Além disso, é notável que o desvio padrão deste cenário ($\sigma = \pm 0,42$) é consideravelmente maior do que o do primeiro ($\sigma = \pm 0,14$). Esses valores confirmam a suposição teórica de que um aumento no tempo de retenção aumentaria a perda de umidade da biomassa.

O Cenário III (T= 230°C , t=45min) apresentou uma umidade média de 6,25% da massa das amostras, um resultado 44,2% menor em relação ao BCA *in natura* com um

desvio padrão $\sigma = \pm 0,64$. Já as amostras do Cenário IV retornaram um valor médio de teor de umidade de 5,8%, o que representa uma diminuição de 48,2% em relação ao mesmo valor da biomassa não torrefatada, com um desvio padrão $\sigma = \pm 0,57$. Nota-se, dessa maneira, que a umidade média obtida decresceu progressivamente tanto com o aumento da temperatura quanto com o tempo de residência.

5.4 Teor de Cinzas Totais

O percentual de cinzas totais nas amostras foi aferido em conjunto com os experimentos de caracterização. Segundo a teoria apresentada, a torrefação teria aumentado o teor de cinzas (CONAG et. al., 2017; KANWAL et al., 2019). Os resultados obtidos na análise elementar corroboram com esta hipótese, uma vez que houve um aumento do teor de carbono no BCA torrefatado. Os testes de cada amostra foram feitos em triplicata e os valores mostrados na Tabela 12 são relativos à média dos resultados obtidos.

Tabela 12. Teor de cinzas totais médio das amostras de BCA

	Amostra	Cinzas (%)	Média Cinzas (%)	σ - Desvio Padrão	Aumento (%)
	In natura	3,33	3,33	$\pm 0,27$	-
Cenário I	1	3,52	3,49	$\pm 0,22$	4,96
(T= 230°C , t=30min)	9	3,47			
Cenário II	4	3,67	3,71	$\pm 0,07$	11,32
(T= 230°C , t=45min)	7	3,75			
Cenário III	2	4,10	4,02	$\pm 0,14$	20,83
(T= 280°C , t=30min)	8	3,95			
Cenário IV	5	4,51	4,64	$\pm 0,19$	39,20
(T= 280°C , t=45min)	6	4,76			

(Fonte: Autoria própria)

O Cenário I (T= 230°C , t=30min) apresentou um teor de cinzas de 3,49%, indicando um aumento de 4,96% em relação ao do BCA não tratado. Já as amostras do Cenário II (T= 230°C , t=45min) mostraram um percentual de cinzas totais de 3,71%, o que representa um aumento neste teor de cerca de 11,32% em comparação à biomassa *in natura*, com um desvio

padrão $\sigma = \pm 0,07$. Estes resultados estão de acordo com o estudo de Chen e Kuo (2011), segundo o qual a torrefação a 230°C promove apenas a liberação de voláteis e umidade da biomassa. Levando em consideração os resultados obtidos, nota-se que o tempo de residência maior acarretou em um aumento maior na quantidade de cinzas totais da biomassa.

As amostras torrefatadas à 280°C mostraram um aumento ainda maior no teor de cinzas totais. As amostras do Cenário III (T= 280°C, t=30min) retornaram uma porcentagem média de cinzas totais de 4,02%, representando um aumento de 20,83% em relação à biomassa não tratada, com um desvio padrão $\sigma = \pm 0,14$. No Cenário IV (T= 280°C, t=45min) o teor médio de cinzas totais encontrado foi de 4,63%, caracterizando um aumento de cerca de 39,2% em comparação ao BCA *in natura*. Nota-se que os resultados mais significativos em relação a este aumento foram vistos nas condições do Cenário IV. De acordo com o estudo de Chen e Kuo (2011), à 280°C, além da liberação de voláteis e umidade, há também a degradação dos componentes orgânicos lignocelulósicos. Esta maior degradação resultaria maior teor de cinzas totais, o que será mais detalhadamente analisado pelos testes de caracterização de lignocelulósicos.

Concluiu-se que o aumento na temperatura de torrefação, bem como o tempo de residência contribuem para o aumento do teor de cinzas totais. Fato que está de acordo com resultados de Chen e Kuo (2011a), Conag e colaboradores (2017) e Kanwal e colaboradores (2019).

5.5 Poder Calorífico

A partir das análises elementar, de teor de cinzas totais e de umidade foi possível calcular o poder calorífico superior e inferior de acordo com as equações (II) e (III). Estes valores refletem a energia armazenada na biomassa e que poderia ser utilizada, potencialmente, para a geração de bioenergia. A Tabela 13 mostra os valores calculados de poder calorífico superior e inferior, bem como uma síntese do aumento desses valores em relação ao valor do BCA *in natura*.

Nota-se que o PCS de 15,45 MJ/kg calculado do BCA *in natura* é cerca de 15% mais baixo do que alguns valores encontrados nos estudos de Anukam (2013) e Kanwal et al. (2019), embora se aproxime muito do valor de 15,44 MJ/kg encontrado por Pimchui et al. (2010). Os valores encontrados para o BCA torrefatado, como é possível perceber, houve

uma tendência de aumento do PCS em função da severidade da torrefação. Segundo estudo de Conag (2017), os valores de PCS após torrefação a temperaturas maiores a 275°C estariam na faixa de 20,2 – 26,5 MJ/kg. Dessa maneira, os valores crescentes de PCS tanto em termos de temperatura de torrefação quanto em tempo de residência se mostraram próximos do esperado.

Tabela 13. Valores calculados de poder calorífico inferior (PCI) e superior (PCS).

Propriedades	In Natura	Torrefação 230°C		Torrefação 280°C	
		30min Cen. I	45min Cen. II	30min Cen. III	45min Cen. IV
PCS (MJ/kg)	15,45	18,63	18,54	19,19	19,69
PCI (MJ/kg)	14,59	17,57	17,47	18,10	18,61
Aumento PCS (%)	-	20,52	19,95	24,18	27,38
Aumento PCI (%)	-	20,45	19,77	24,06	27,58

(Fonte: Autoria própria)

No que se refere aos Cenários I (T= 230°C , t=30min) e II (T= 230°C , t=45min), nota-se um leve declínio no poder calorífico em decorrência do erro do analisador que se notou na análise elementar. De maneira geral, que a composição elementar não foi alterada, havendo apenas a eliminação de voláteis e umidade. Considera-se, portanto, que não existiu alteração significativa no PCS entre os cenários I e II. Em relação ao PCS do BCA *in natura*, o PCS dos Cenários I e II representava um aumento em torno de 20%. Já o aumento do PCS dos insumos torrefatados a 280°C foi mais alto, sendo o do Cenário III de 24,18% e o do Cenário IV de 27,58%.

Observa-se, portanto, que os resultados obtidos são coerentes com aqueles da literatura. Nota-se que houve um aumento na energia armazenada na biomassa após a torrefação. As amostras torrefatadas a 280°C mostraram PCS cerca de 3% superior ao das amostras a 230°C. Logo, em uma avaliação preliminar, fica clara a densificação energética que ocorreu nestes cenários, especialmente no que diz respeito ao Cenário IV.

5.6 Taxa de Energia Biomassa

O PCI foi associado à perda de massa causada pela torrefação por meio da $TE_{s/e}$, ou seja, a taxa que avalia a energia de saída da biomassa em relação à energia presente na biomassa *in natura* que entra no processo. Os valores de massa de entrada e saída, assim como a $TE_{s/e}$ estão dispostos na Tabela 14.

Importante notar que esta taxa isola a biomassa do processo, logo, não reflete o balanço energético da totalidade do processo de torrefação, mas analisa apenas as alterações energéticas do BCA.

Tabela 14. Massas de entrada e saída, e da $TE_{s/e}$ após a torrefação.

Cenário	Massa média inicial (g)	Massa média final (g)	$TE_{s/e}$
In Natura	-	-	-
I (T= 230°C , t=30min)	35,14	30,48	1,04
II (T= 230°C , t=45min)	35,07	29,57	1,01
III (T= 280°C , t=30min)	35,10	26,32	0,93
IV (T= 280°C , t=45min)	35,12	26,05	0,95

(Fonte: Autoria própria)

Nota-se, a partir da $TE_{s/e}$ que a torrefação a 230°C gerou uma biomassa com energia de saída maior do que a de entrada. Logo, nota-se que a densificação energética do BCA foi maior do que a perda de massa gerada pela torrefação. Houve uma diminuição da ordem de 3% na quantidade de energia presente na biomassa do Cenário I para o II. Grande parte desta variação se dá pela liberação de umidade e voláteis, maior da no cenário II, que causam maior perda de água. Já no cenário I, o mesmo ocorre, porém, em uma quantidade menor, o que impacta menos na perda de massa.

Já em relação aos casos em que a torrefação ocorre em temperatura mais elevada (280°C), nota-se que houve um decréscimo na $TE_{s/e}$, o que indica que a energia que armazenada na biomassa que deixa o processo era menor do que aquela que entrou, além de

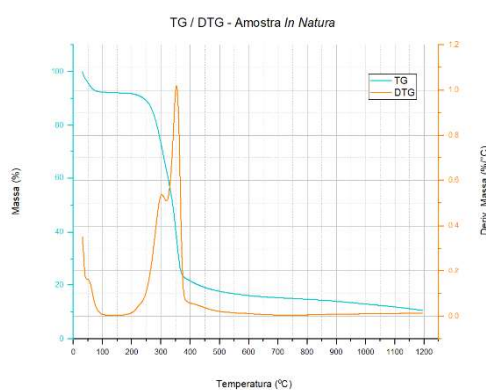
ter havido uma perda de massa maior. Entre os cenários III e IV, houve um aumento nessa energia da ordem de 8% gerado principalmente pela densificação energética maior do cenário IV e perda de massa similar à do Cenário III.

Comparando os valores obtidos para a torrefação moderada e mais severa, é possível observar que, apesar de a torrefação a 280°C apresentar um poder calorífico mais elevado, indicando maior densificação energética; ela também gerou uma perda de massa mais acentuada, o que reduziu significativamente a quantidade de energia disponível na biomassa *in natura*. Já a torrefação a 230°C, gerou uma menor perda de massa, embora valores de PCI mais baixos. Avaliando a relação entre estes dois dados, verifica-se que houve uma valorização deste insumo, que apresentou maior energia armazenada. Logo, de acordo com os valores obtidos de $TE_{s/e}$, a torrefação a menores temperaturas se mostra mais vantajosa em termos energéticos do que aquela a temperaturas mais altas.

5.7 Análises Termogravimétricas das Biomassas

A avaliação do comportamento térmico das amostras foi feita a partir das curvas TG/DTG em atmosfera inerte (N_2). Conforme discutido no item 3.2.1, a composição lignocelulósica da biomassa reflete no seu comportamento térmico. Levando em consideração os cenários propostos, foram obtidas as curvas TG/DTG de cada uma das amostras. Os testes de cada amostra foram feitos em duplicata e as curvas refeitas a partir de suas médias simples. A Figura 26 mostra as curvas obtidas para cada um dos cenários bem como para o BCA *in natura*, utilizado aqui como controle para observar as mudanças de comportamento ao longo do aumento de severidade da torrefação.

(a)



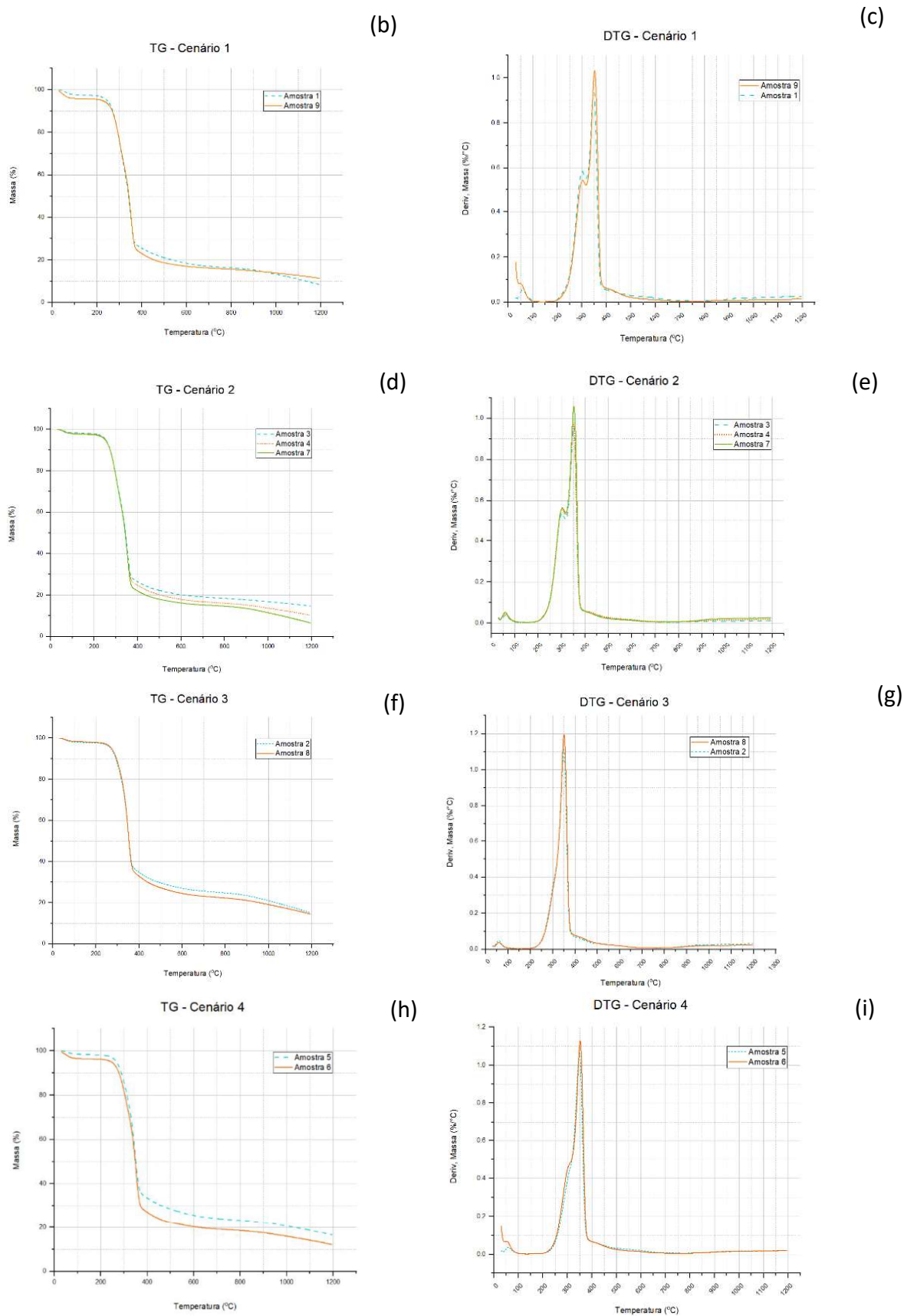


Figura 26. Curvas TG e DTG obtidas para cada cenário proposto (Autoria própria)

A Tabela 15 contém os dados mais relevantes a serem considerados na análise. Eles foram obtidos a partir das curvas por meio do software *TA Universal Analysis*, desenvolvido pela própria empresa que produz a balança termogravimétrica utilizada para este experimento. Foram observadas, principalmente os estágios de degradação térmica da biomassa, anteriormente neste trabalho chamados de A, B, C e D, citados no item 3.2.3.3, representado na Figura 7. A etapa A representa a diminuição inicial de massa relativa à perda de umidade do material e componentes voláteis. O estágio B ocorre principalmente devido à degradação da hemicelulose, seguido por C, que reflete a perda de massa devido principalmente a celulose e a partir do D à lignina. Importante notar que estes eventos se mostram como uma simplificação analítica da degradação do material, uma vez que a degradação dos três principais componentes lignocelulósicos pode ocorrer simultaneamente. Estes eventos indicam apenas o principal componente degradado naquela faixa de temperatura. Um dos indicativos de que existe esta degradação simultânea é o fato da curva DTG não retornar à linha base, num fenômeno chamado de *overlap* (MORTARI et al., 2010).

Através das curvas do Figura 26(a). É possível observar uma perda de massa inicial de 7,71% que se estende até cerca de 105°C, correspondente à perda de umidade e componentes voláteis (evento A) presentes no bagaço de cana. Em seguida, é visível a ocorrência do evento B, relativo à predominância da decomposição da hemicelulose, que representa cerca de 24,34% da massa total da amostra. Ele se inicia em 176°C, apresenta o seu pico em 302°C e decresce até 317°C. A partir desse ponto, há a decomposição acelerada da celulose, que apresenta seu pico em 353°C e tem rápido decrescimento até 382°C, representando uma perda de massa corresponde a cerca de 46,13% da amostra. Como já mencionado, a lignina é um polímero termicamente mais estável em comparação aos outros componentes lignocelulósicos e se decompõe em um intervalo relativamente alto de temperatura (NHUCHHEN; BASU e ACHARYA, 2014). Levando isso em consideração, nota-se que o evento D ocorreu até o fim do teste em 1200°C, gerando uma perda de massa de 10,71%. A massa residual ao fim do experimento foi de 10,45%.

Cada cenário de torrefação proposto é composto por duas ou mais amostras, logo, foram geradas curvas para cada uma das amostras, como exposto na Figura 26. Para refinar os dados obtidos, as curvas de cada amostra foram linearmente interpoladas a fim de gerar dados que representem o cenário como um todo.

Tabela 15. Principais dados obtidos a partir das curvas TG/DTG.

Cenário	Evento	Temperatura (°C)			Perda Massa (%)	Resíduo final (%)
		Início	Pico	Fim		
In natura	A	30	95	105	7,71	10,45
	B	176	302	318	24,34	
	C	318	353	382	44,97	
	D	382	-	742	10,71	
I (T=230°C t _r =30 min)	A	30	57	100	3,21	9,46
	B	176	302	316	23,93	
	C	316	351	386	45,28	
	D	386	-	1200	13,69	
II (T=230°C t _r =45 min)	A	30	59	108	2,55	11,07
	B	182	302	317	24,22	
	C	317	351	387	43,91	
	D	387	-	1200	12,86	
III (T=280°C t _r =30 min)	A	30	58	105	2,86	14,38
	B	198*	310*	321*	13,82	
	C	321	350	384	48,30	
	D	384	-	1200	16,71	
IV (T=280°C t _r =45 min)	A	30	56	103	2,60	13,76
	B	197*	303*	316*	17,87	
	C	316	350	388	46,19	
	D	388	-	1200	15,21	

* Temperaturas não muito nítidas, pois o evento B se torna quase imperceptível

(Fonte: Autoria própria)

No primeiro cenário escolhido, a torrefação foi feita à temperatura de 230°C com tempo de residência de 30 minutos. A partir das curvas TG/DTG, é possível notar que o evento A se inicia aos 30°C, tem seu pico de perda de massa em 57°C e se estende até os 100°C; contabilizando uma perda de massa de 3,27%, que pode ser atribuída a umidade da amostra em %. A decomposição da hemicelulose (evento B) começa em 176°C, tem seu pico em 302°C, decresce até 316°C e representa uma perda de massa de 23,93% da massa total da amostra. Logo em seguida, ocorre a degradação da celulose (evento C) no intervalo entre 316°C e 386°C, que atinge sua taxa máxima de decomposição em 351°C e soma a maior perda de material da curva (42,28%). A decomposição predominante da lignina é tida como o estágio D da curva se estende o fim do experimento, representando uma perda de 13,69%, deixando como resíduo final 9,46% da massa inicial da amostra.

O cenário II apresenta resultados bastante similares aos do cenário I. A perda de umidade (evento A) pode ser observada desde o início do experimento, atinge seu máximo em 59°C e decresce para a linha base em 108°C; gerando uma perda de material de 2,55%. O estágio B ocorre no intervalo entre 182 e 317°C, apresenta sua maior taxa de decomposição do material em 302°C e ao todo representa uma perda de massa de 14,22%. Ele é seguido pelo evento C, no qual há uma perda total de 43,91% da massa da amostra. Este se inicia em 317 °C, chega à sua máxima taxa de decomposição em 351°C e decresce até 387°C. Por fim, a decomposição da lignina se estende o fim experimento, representando uma perda de material de 12,86% e deixando como cinzas 14,38% da massa inicial.

Os cenários III e IV diferem um pouco dos dois primeiros pois não há uma definição clara do evento B nas curvas DTG, como pode ser observado na Figura 26. Isso ocorre porque a maior temperatura de torrefação (280°C) promove maior degradação da hemicelulose (CHEN e KUO, 2011). Dessa maneira, não foi possível identificar claramente o início, pico e fim do estágio de degradação da hemicelulose. Esse comportamento era desejado e demonstra que as condições de temperatura e tempo de residência utilizadas no processo de torrefação nestes dois cenários promoveram a quebra da estrutura da hemicelulose, a qual é a fração mais facilmente degradada da biomassa. Apesar disso, foram estabelecidos valores a partir de pequenas alterações perceptíveis da curva DTG.

No cenário III ($T = 280^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{res}} = 30\text{min.}$), o primeiro evento A é similar aos dos outros cenários, ocorre entre 30 e 105°C, como pico de perda de massa em 58°C, representando 2,86% da massa inicial da amostra. A degradação da hemicelulose (estágio B) não está claramente delineada, indicado que houve degradação deste componente durante o processo de torrefação. Foi possível identificar um início próximo a 198°C, um pico próximo a 310°C e o seu final em 321°C, representando uma perda de material de aproximadamente 13,82%. A decomposição da celulose (evento C) ocorre entre 321°C e 384°C e apresenta a maior taxa de perda de material dentre todos os cenários (1,2%/°C) em 350°C e corresponde a sua perda de massa corresponde a 48,30% da massa inserida no equipamento. O evento D se inicia logo após o fim da etapa C, em 384°C, e se estende até o fim do experimento (1200°C), correspondendo a uma perda de 16,71%, deixando como massa residual 14,38% da massa inicial.

Há poucas alterações significativas entre os cenários III e IV ($T = 280^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{res}} = 30\text{min.}$). A degradação inicial da amostra (evento A) foi identificada entre 30°C e 103°C, com pico em 56°C, com perda de 2,6% da massa inicial. A degradação da hemicelulose (evento B) não apresenta um delineamento preciso na curva DTG, embora esteja mais

perceptível do que a mesma etapa do cenário anterior, contrariando a expectativa teórica. Pode-se observar que esta decomposição ocorre no intervalo de temperatura de 197°C e 316°C, com pico de perda de massa em 303°C, correspondendo a perda de 17,87% da massa inicial. O evento C da decomposição térmica se inicia em 316°C e se estende até 388°C, com pico de perda de massa em 350°C, correspondendo a perda de 46,19% da massa inicial, maior perda de massa desse cenário. A etapa relativa à degradação da lignina começa em 388°C e se estende até o final do teste (1200°C), somando uma perda de massa de 15,21%. Como material residual obteve-se 13,76% da massa inicial do teste.

Ao observar os resultados como um todo, é notável que o intervalo de temperatura de cada um dos eventos se mostrou similar e independente do tratamento ou não ao qual o BCA foi submetido. Em linhas gerais, é possível notar que para a estrutura vegetal do BCA, a perda de umidade e liberação de componentes voláteis ocorre por volta do intervalo de 30 – 105°C. Apesar da ocorrência do evento B ter sido bastante afetada pela torrefação, ela ocorre no intervalo de temperatura próximo a 180 - 316°C, com picos em 302°C. Importante notar que o evento B não retorna à linha de base da curva DTG, o que indica que ocorre uma superposição dos eventos (*overlap*) B e C (MORTARI et al., 2010). Logo, a degradação da celulose começa antes do que se convencionava como início do evento C, porém, ela é o principal evento da sequência no intervalo entre 316 - 384°C, com os maiores picos de massa da curva (aproximadamente 1,1%/°C) ocorrendo a 351°C. A degradação da lignina acontece logo em seguida e o *overlap* é também visível entre os eventos C e D. De acordo com a análise gráfica, é possível dizer que a decomposição térmica da lignina se torna o principal evento da série a partir de 384°C.

No que se refere aos cenários I e II, verifica-se, que não houveram alterações significativas no comportamento térmico do BCA torrefatado em relação ao *in natura*. Conforme exposto por Chen e Kuo (2011), a torrefação até 230°C libera apenas umidade e alguns voláteis, apresentando impactos pouco significativos nos componentes lignocelulósicos. Ao comparar as curvas TG/DTG obtidas, como exposto na Figura 27(a), é possível notar a semelhança entre elas e as curvas da biomassa *in natura*. Percebe-se também a diminuição na perda inicial de massa, uma vez que a torrefação já propiciou a secagem do BCA.

As maiores diferenças foram obtidas nos cenários III e IV, conforme pode ser visto na Figura 27 (b). Nota-se que, a torrefação a 280°C promoveu, de fato, a degradação da hemicelulose, conforme esperado (CHEN e KUO, 2011). Isso pode ser confirmado pela ausência do evento B da curva DTG que corresponderia à degradação da hemicelulose. Para

ambos os cenários, este evento não chega a estar completamente ausente, porém, não se apresenta muito bem delimitado.

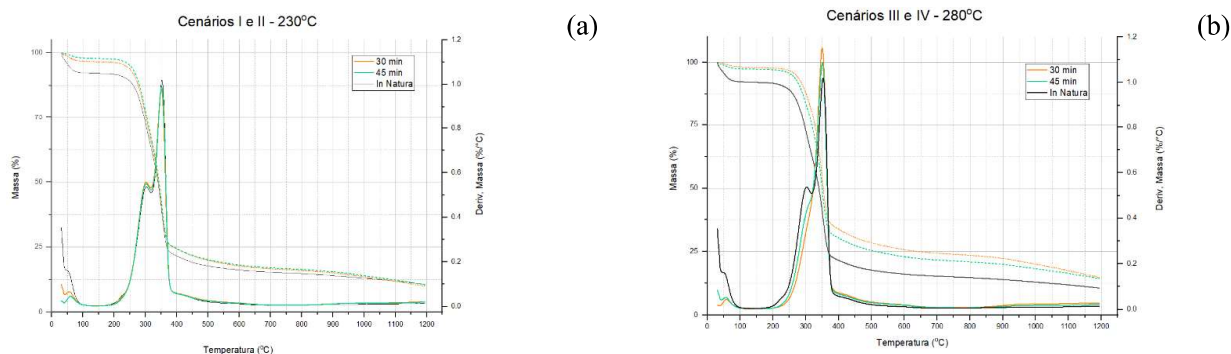


Figura 27. Comparativo entre cenários semelhantes de torrefação e BCA in natura. (Fonte: Autoria própria)

Era esperado que a maior redução se desse no cenário IV, que possui tempo de residência maior e, portanto, geraria uma degradação maior dos componentes lignocelulósicos (CHEN e KUO, 2011). Entretanto, houve uma discrepância nos resultados esperados entre os tempos de residência de 30 minutos e 45 minutos. Com base nos estudos de Chen e Kuo (2011), a expectativa era de que a curva TG de 45 minutos apresentasse uma porcentagem de perda de massa no evento B (decomposição da hemicelulose) menor do que de 30 minutos, o que não ocorreu. Segundo o estudo, quanto mais longo o tempo de residência da torrefação, maior seria a degradação da hemicelulose, mesmo em cenários de torrefação leve. Essa diferença nos resultados pode ser atribuída a utilização de quantidade muito pequena de amostra para a realização dos testes TG/DTG e a não homogeneidade da amostra, podendo ter variação na composição da biomassa dependendo da parte da amostra que se utiliza.

Analisando os intervalos de degradação de B até D, aproximadamente de 150°C até 400°C, conforme resultados da Tabela 15, o BCA *in natura* apresentou um total de hemicelulose (HC) + celulose (C) de 69,31 %, enquanto na condição do III, esse total foi 62,12 % e no evento IV, foi degradado 64,06 %, isso confirma que no evento III ocorreu maior degradação dos componentes mesmo com um tempo de residência menor.

Além disso, no que se refere à celulose, as curvas DTG destes cenários apresentaram picos mais acentuados de perda de massa durante o evento C quando comparadas à amostra *in natura*, o que indica maior teor de celulose. Isso também pode ser

explicado pela degradação da hemicelulose durante o processo de torrefação. Uma vez que esta é mais degradada do que a celulose, a biomassa torrefatada submetida ao experimento apresenta, percentualmente, um teor mais alto de celulose do que a biomassa *in natura*. Mesmo que em números absolutos a quantidade de celulose tenha diminuído. Logo, esta diferença se reflete nas curvas termogravimétricas.

Em relação à porcentagem de massa perdida em cada evento, a Figura 28 mostra um gráfico de barras comparativo da perda de massa em cada cenário. Os dados mais significativos a serem analisados são a variação da hemicelulose e celulose, os componentes lignocelulósicos mais afetados pela torrefação, principalmente em se tratando dos cenários de maior severidade de torrefação (cenários III e IV). A variação da perda de massa no evento B para os cenários I e II não foi percentualmente significativa. Já a quantidade de hemicelulose perdida nos cenários III e IV foi, respectivamente, 43,22% e 26,58% menor do que aquela perdida pela biomassa *in natura*. Comparado com a perda de massa durante o evento C, houve um aumento de apenas 0,68% na perda de celulose no cenário I e uma pequena queda de 2,36% no cenário II. Já no cenário III houve um crescimento de 7,4% e 2,71% no cenário IV.

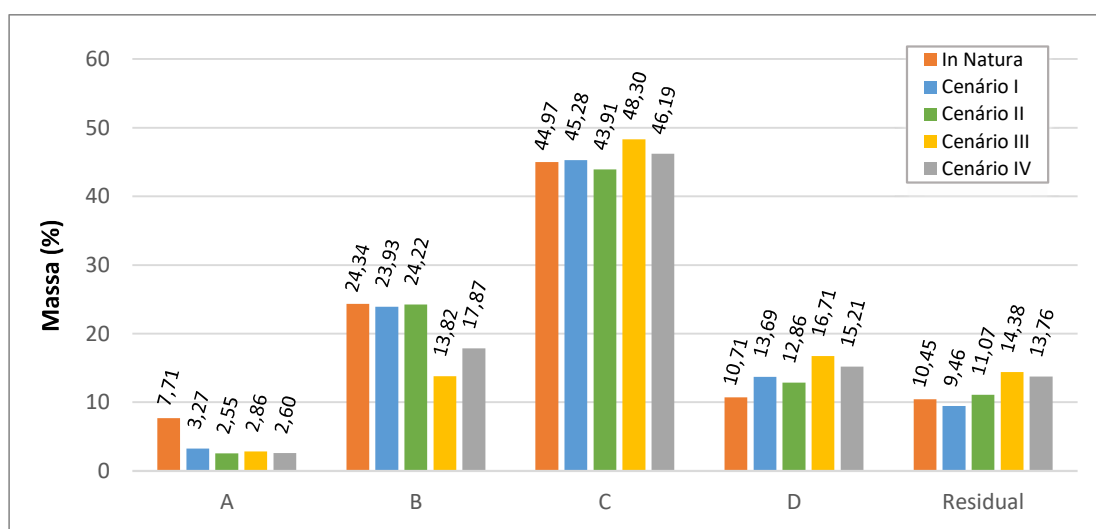


Figura 28. Comparativo de perda de massa por evento de acordo com o cenário. (Fonte: Autoria própria)

Todos os resultados obtidos são substancialmente menores do que aqueles calculados de maneira teórica por Chen e Kuo (2011). Importante levar em consideração que os valores do estudo foram estimados levando em consideração a torrefação dos componentes puros e isolados. A interação complexa entre os componentes e a própria

estrutura biológica da biomassa pode ser responsável por esta divergência, o que indica que a melhor maneira de avaliar a perda de massa relativa a cada componente lignocelulósico é melhor avaliada por meio da caracterização e não diretamente a análise termogravimétrica.

5.8 Caracterização de Lignocelulósicos

Os resultados obtidos em cada amostra na análise de composição de lignocelulósicos do BCA estão dispostos na Tabela 16. A aferição dos extrativos foram feitas apenas para as amostras *in natura*, uma vez que se considera que eles são totalmente liberados durante o processo de torrefação. Os valores estão expressos em porcentagem de massa total da amostra.

Cada um dos testes foi realizado em triplicada, ou seja, os valores de cada amostra refletem a média dos resultados obtidos. Para fazer uma análise mais detalhada dos resultados, as médias foram calculadas para cada um dos cenários para cada componente lignocelulósico.

Tabela 16. Caracterização de lignocelulósicos no BCA *in natura* e torrefatado em porcentagem de massa total da amostra seca.

Cenário	Amostra	Extrativos (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Ácido Acético (%)	Cinzas Totais (%)	Total (%)
	<i>In natura</i>	2,94	37,48	21,63	25,78	3,67	3,33	94,84
I (T= 230°C , t=30min)	1	-	37,90	24,00	24,83	3,61	3,52	93,85
	9	-	37,03	24,77	23,41	3,51	3,47	92,19
II (T= 230°C , t=45min)	4	-	37,57	24,28	20,20	3,70	3,67	89,41
	7	-	37,92	25,16	20,12	3,29	3,75	90,24
III (T= 280°C , t=30min)	2	-	39,54	29,35	16,27	3,20	4,10	92,46
	8	-	41,65	28,08	17,23	2,90	3,95	93,81
IV (T= 280°C , t=45min)	5	-	40,84	35,08	12,57	2,43	4,51	95,44
	6	-	40,56	34,38	11,64	2,87	4,76	94,20

(Fonte: Autoria própria)

O campo “Total” mostra a soma dos valores obtidos, o que, idealmente, deveria ser o mais próximo de 100%. Entretanto, durante o processo experimental, ocorre a perda de material, o que impede o balanço chegue a 100%. Considera-se que um resultado satisfatório é aquele em que o balanço totaliza um valor maior do 90% (SLUITER, A. e colab., 2012). Isto não foi possível apenas para a amostra 4, embora o valor total da amostra 7 esteja bem próximo ao limite de 90%. Isso indica o erro experimental associado aos resultados e tendo em vista que ambas amostras 4 e 7 representam o cenário de torrefação III, pode-se afirmar que os resultados desse cenário como um todo possuem um erro associado maior do que os outros.

5.8.1 **Hemicelulose**

A torrefação tem por objetivo densificar energeticamente a biomassa, o que é decorrente da liberação da umidade da biomassa e degradação da hemicelulose (BASU, 2013a). Logo, observar o comportamento da hemicelulose ao longo do aumento da temperatura de torrefação e do tempo de residência é importante para o presente estudo.

Os teores obtidos são percentuais e relativos à massa seca total da biomassa após torrefação, logo, não indicam que houve aumento ou diminuição quantitativa da massa em si. Para o cálculo da redução da massa de hemicelulose presente na biomassa *in natura*, utilizou-se a equação (XXIII), que também foi empregada para a análise de diminuição da massa dos outros componentes do BCA.

A Tabela 17 mostra as médias obtidas da porcentagem de hemicelulose presente no BCA *in natura* e torrefatado. Observa-se que há uma diminuição progressiva desse componente tanto ao longo do aumento da temperatura de torrefação quanto do aumento do tempo de residência.

O Cenário I ($T=230^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{min}$) apresentou uma diminuição de 18,84% da massa de hemicelulose presente na amostra, embora também tenha apresentado um desvio padrão de $\pm 2,01$. O tempo de residência maior do Cenário II ($T=230^{\circ}\text{C}$, $t=45\text{min}$) resultou em uma diminuição de 34,06% no teor de hemicelulose, consideravelmente maior do que a do Cenário I. Logo, observa-se que o tempo de residência tem uma influência importante na

degradação da hemicelulose. Além disso, o desvio padrão encontrado ($\pm 0,20$) foi cerca de 10 vezes menor do que o do primeiro cenário.

Tabela 17 Caracterização do teor de hemicelulose no BCA *in natura* e torrefatado.

Cenário	Média	σ	Redução (% massa)
In Natura	25,78	$\pm 0,033$	-
I (T= 230°C , t=30min)	24,12	$\pm 2,01$	18,84
II (T= 230°C , t=45min)	20,16	$\pm 0,20$	34,06
III (T= 280°C , t=30min)	16,75	$\pm 1,03$	51,27
IV (T= 280°C , t=45min)	12,10	$\pm 0,58$	65,17

(Fonte: Autoria própria)

No que se refere ao Cenário III, houve uma diminuição de 51,27% na massa de hemicelulose em relação à biomassa em seu estado natural seco. O desvio padrão encontrado foi de $\pm 1,03$. O de tempo de residência de 45 minutos para a mesma temperatura acabou por gerar uma queda ainda maior na massa da hemicelulose, da ordem de 65,17%.

Observa-se, portanto, que a temperatura tem uma grande influência na degradação da hemicelulose. Levando em consideração que a sua devolatilização se inicia por volta dos 225°C (PRINS e colab., 2006b), nota-se que a 230°C a hemicelulose ainda está começando a se decompor, por isso a baixa alteração no teor deste componente. Neste caso, há o início da liberação de voláteis, como o ácido acético, dióxido de carbono e monóxido de carbono e metanol (MAMVURA e DANHA, 2020). Nota-se, também, que a temperatura de torrefação mais elevada (280°C) resultou em uma degradação consideravelmente maior desse componente do que a temperatura mais branda (230°C). Isso ocorre pois a esta temperatura é quando há a maior degradação da hemicelulose, conforme explicitado por Chen e Kuo (2011a), segundo o qual a torrefação na faixa de temperatura 275 – 300 °C é aquela em que há maior perda de massa relativa a hemicelulose. O autor encontrou que, à temperatura de torrefação a 275°C por uma hora, a perda de massa da hemicelulose era de 52,6%. Logo, os valores encontrados são consistentes com a literatura.

Segundo Chen e Kuo (2011a), o tempo de residência, possui um papel importante, uma vez que permite que a reação de devolatilização ocorra por um período mais longo de tempo. Esse conceito também é válido para a temperatura mais elevada de 280°C. A torrefação por 45 minutos resultou em teores de hemicelulose menores. É possível perceber, portanto, que os resultados relativos à hemicelulose são condizentes com a teoria a respeito da torrefação.

5.8.2 *Celulose*

Os teores de celulose obtidos para cada cenário de torrefação de BCA estão exibidos na Tabela 18. Importante notar que os valores obtidos são percentuais, ou seja, eles não se referem quantitativamente à celulose, mas ao seu teor na biomassa em análise. Logo, um aumento no seu percentual no BCA não necessariamente reflete em um aumento quantitativo do componente. Nota-se que à medida em que um certo componente é degradado, como é o caso da hemicelulose, os componentes que levam um tempo maior para se degradar acabam por assumir um teor maior na biomassa.

Tabela 18 Caracterização do teor de celulose no BCA in natura e torrefatado.

Cenário	Média	σ	Redução da massa (%)
In Natura	37,55	$\pm 0,4$	-
I (T= 230°C , t=30min)	37,47	$\pm 1,39$	13,25
II (T= 230°C , t=45min)	37,75	$\pm 1,01$	15,23
III (T= 280°C , t=30min)	40,59	$\pm 1,74$	18,93
IV (T= 280°C , t=45min)	40,94	$\pm 0,814$	19,10

(Fonte: Autoria própria)

O Cenário I ($T=230^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{min}$) apresentou um valor de celulose ligeiramente menor ao do BCA *in natura*, o que, não indicou uma massa de celulose maior à da amostra sem tratamento. Ocorre, entretanto, uma redução na massa de celulose de 13,25%. Já no caso de Cenário II ($T=230^{\circ}\text{C}$, $t=45\text{ min}$), houve uma diminuição na massa do componente de 15,23% em relação ao BCA não torrefatado.

No que se refere ao Cenário III ($T=280^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{min}$), a massa de celulose do BCA reduziu em 18,93%. Já o Cenário IV ($T=280^{\circ}\text{C}$, $t=45\text{min}$), apresentou uma diminuição de 19,10%. Observa-se, portanto, que em temperaturas menores, no caso dos Cenários I e II, o tempo de residência possui uma influência maior do que nos Cenários III e IV. Essa constatação é corroborada por Chen e Kuo (2011a), que afirmou que a alteração na massa da celulose torrefatada até 275°C é linearmente proporcional à duração da torrefação.

Segundo Shankar e seus colaboradores (2012), a despolimerização da celulose se inicia próximo a 215°C , logo, a maior parte da perda de massa observada nos resultados são relacionados a este tipo de reações. Além disso, conforme exposto por Mamvura e Danha (2020), a devolatilização da celulose se inicia a 275°C , logo, nota-se que uma temperatura de torrefação de 280°C não permite que haja uma devolatilização extensiva da celulose do BCA analisado. Portanto, não houve uma alteração significativa na celulose do BCA nas condições avaliadas, conforme se esperava a partir da literatura consultada.

5.8.3 **Lignina**

A lignina, conforme discutido anteriormente, apresenta um comportamento ligeiramente diferente dos outros componentes lignocelulósicos (Tabela 19), isso porque ela se decompõe em uma faixa mais extensa de temperatura. No que se refere aos resultados obtidos, novamente, deve-se levar em consideração que os valores médios mostrados são percentuais e relativos, não indicando quantitativamente ganho ou redução na massa de lignina presente na amostra. Para tanto, foi acrescentada essa informação, novamente a partir da Equação XI.

O Cenário I ($T=230^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{min}$) mostrou uma leve redução da massa de lignina da amostra, da ordem de 2,18%. Um leve aumento na temperatura de 15 minutos (Cenário II), gerou uma redução de massa de 3,63%. Nota-se, portanto, que em comparação aos outros componentes lignocelulósicos, a lignina possui a menor redução de massa dentre eles.

Já no que se refere aos cenários de torrefação de 280°C, a torrefação de 30 minutos (Cenário III), mostrou uma redução de massa de lignina de 5,2%. Já no Cenário IV (T= 280°C, t=45min), há um salto na perda de massa chega a 19,14% da massa de lignina presente no BCA *in natura*.

Tabela 19 Caracterização do teor de lignina no BCA in natura e torrefatado.

Cenário	Média	σ	Redução Massa (%)
In Natura	21,63	$\pm 1,27$	-
I (T= 230°C , t=30min)	24,39	$\pm 1,39$	2,18
II (T= 230°C , t=45min)	24,72	$\pm 1,10$	3,63
III (T= 280°C , t=30min)	27,34	$\pm 0,91$	5,20
IV (T= 280°C , t=45min)	34,73	$\pm 1,04$	19,14

(Fonte: Autoria própria)

Conforme dito por Chen e Kuo (2011a), a lignina é resistente à decomposição térmica até cerca de 300°C, o que explica a baixa redução de massa de lignina na amostra. Os autores também afirmam que a temperaturas de torrefação menores de 300°C, quanto mais longo o tempo de residência mais pronunciada será a perda de massa da lignina. Ainda segundo Mamvura e Danha (2020), a partir de 280°C, a lignina libera fenóis, o que pode ser a razão pela qual há um aumento maior na perda de massa deste componente.

5.8.4 **Ácido Acético**

O ácido acético é um componente do BCA que é liberado como produto gasoso durante a torrefação. Trata-se do principal gás orgânico liberado durante a torrefação

(BERGMAN e colab., 2005), embora seja um componente minoritário do BCA. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 20.

Tabela 20 Caracterização do teor de ácido acético no BCA in natura e torrefatado.

Cenário	Média	σ	Redução massa AA(%)
In Natura	3,67	$\pm 0,30$	-
I (T= 230°C , t=30min)	3,56	$\pm 0,16$	15,85
II (T= 230°C , t=45min)	3,49	$\pm 0,50$	19,82
III (T= 280°C , t=30min)	3,05	$\pm 0,22$	37,67
IV (T= 280°C , t=45min)	2,64	$\pm 0,27$	46,62

(Fonte: Autoria própria)

No Cenário I (T= 230°C , t=30min), há uma diminuição de 15,85% na massa de ácido acético presente na amostra, enquanto que no Cenário II (T= 230°C , t=45min), essa redução é de 19,82% da massa deste ácido na biomassa não torrefatada. Já no Cenário III (T= 280°C , t=30min), a diminuição é de 37,67%, ou seja, consideravelmente superior à dos outros cenários. No caso do Cenário IV, a diminuição é ainda maior, de 46,62%.

Nota-se, portanto, que a temperatura de torrefação mais baixa (230°C) gerou uma emissão mais baixa de ácido acético, o que não se alterou significativamente com o aumento do tempo de residência. Entretanto, a torrefação a 280°C gerou uma emissão consideravelmente maior deste ácido, o que foi ainda mais exacerbado pelo aumento do tempo de residência. Logo, a temperaturas mais brandas de torrefação não geram grandes alterações no teor de ácido acético, neste caso, o aumento do tempo de residência não teve grande influência na degradação do ácido acético. Segundo Mamvura e Danha (2020), a emissão de ácido acético ocorre devido à degradação da hemicelulose. Dessa maneira, sua degradação se inicia aos 225°C e apresenta uma maior perda de massa na faixa de temperatura de 275 - 300°C. Observa-se também, que a perda de massa na torrefação severa

foi sensível ao aumento de temperatura. Diante do exposto, é possível dizer que os resultados obtidos são condizentes com a literatura.

5.8.5 *Composição*

Uma vez que já foram expostos os resultados individuais obtidos para cada um dos compostos afetados durante a torrefação, é importante também os compreender como integrados entre si. O gráfico exibido na Figura 29 mostra uma compilação destes resultados. Conforme discutido, os valores obtidos representam o percentual em massa da biomassa que correspondem ao componente em questão. Este percentual não necessariamente mostra que houve perda ou ganho de massa relativo a um componente específico. A diminuição mais acentuada da hemicelulose, por exemplo, elevou o teor percentual de celulose e lignina no BCA, embora, quantitativamente, estes componentes tenham sido levemente degradados, mas numa velocidade menor.

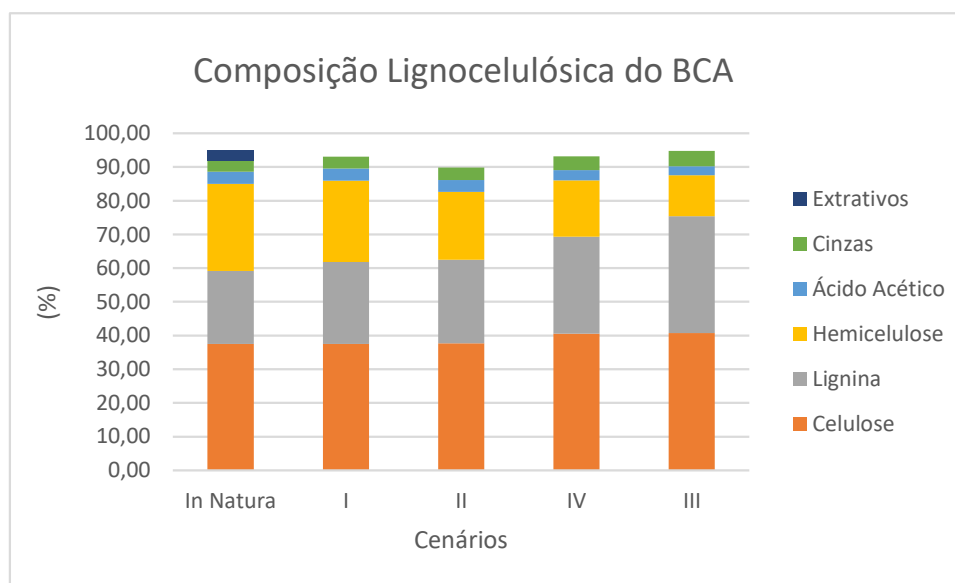


Figura 29. Composição do BCA in natura e nos cenários de torrefação propostos. (Fonte: autoria própria)

Logo, o gráfico mostra um leve aumento no teor da celulose e lignina ao longo do aumento da temperatura e do aumento do tempo de residência. Da mesma forma, há uma diminuição do teor de hemicelulose na biomassa. Inicialmente esta redução é menor (Cenários I e II) e nos dois últimos cenários se torna significativa. Em decorrência da

degradação da hemicelulose, ocorre a emissão de ácido acético na forma de gás, ou seja, há também a diminuição do teor de ácido acético. À medida em que ocorre a despolimerização da hemicelulose, em temperaturas de torrefação mais elevadas, há um aumento da quantidade de cinzas no BCA, uma vez que os produtos sólidos dos componentes lignocelulósicos após torrefação passam a fazer parte das cinzas.

Algum grau de incerteza nos resultados é indicado pelo balanço de algumas amostras estar abaixo ou muito próximo de 90% e de alguns resultados apresentarem um desvio padrão elevado. É possível observar, entretanto, que os valores e tendências obtidos com a análise estão de acordo com as teorias estudadas e os valores mostrados na literatura (CHEN e KUO, 2011a; KANWAL e colab., 2019b).

5.9 Avaliação do Ciclo de Vida

5.9.1 *Inventário*

Como já apresentado, a análise do ciclo de vida foi desenvolvida como “do berço ao portão”, sendo utilizado o software livre *OpenLCA*. Os cenários foram modelados conforme apresentado na Figura 22 e Figura 23. As etapas de “Produção de Cana de Açúcar” e “Caldeira de Cogeração” foram retiradas de bancos de dados (ECOINVENT, 2021 ; SICV, 2017). As alterações de entradas e saídas obtidas a partir do processo experimental foram alteradas manualmente. Importante destacar que cada uma destas etapas possuem o seu inventário próprio com outras entradas e saídas que não serão expostos neste trabalho, mas que podem ser consultadas em seus materiais de referência.

A Tabela 21 apresenta o inventário relativo às etapas de Produção da Cana de Açúcar, Secagem e Moagem. Considerou-se que para cada tonelada de cana de açúcar produzida, cerca de 26,8% deste material é BCA (CONAB, 2019) que sai do sistema com 50% de umidade (PEDROSO e colab., 2017). A secagem foi suposta como natural, ou seja, ao sol e transformaria a umidade do BCA de 50% para 11,2%, a umidade encontrada experimentalmente para o BCA *in natura*. A etapa de Moagem levou em consideração dados de Pedroso (2017), segundo o qual consome-se 22,27 kW/ton de BCA moído. Não se considerou perdas de material neste sistema.

Tabela 21. Inventário das etapas de Produção de Açúcar, Secagem e Moagem do processo de produção de energia a partir do BCA torrefação por kWh elétrico gerado ao final do sistema.

PRODUÇÃO CANA DE AÇÚCAR						
	<i>In natura</i>	Cenário I	Cenário II	Cenário III	Cenário IV	
ENTRADAS						
Cana de Açúcar (kg / kWh e)	5,75	5,44	5,56	6,06	6,03	
SAÍDAS						
Cana de açúcar (kg/ kWh e)	4,03	3,81	3,89	4,24	4,22	(CONAB, 2019)
BCA 50% umidade (kg / kWh e)	1,73	1,63	1,67	1,82	1,81	
SECAGEM						
ENTRADAS						
BCA 50% umidade (kg/ kWh e)	1,73	1,63	1,67	1,82	1,81	Secagem ao sol
SAÍDAS						
H ₂ O vapor (kg/ kWh e)	0,75	0,71	0,73	0,79	0,79	De 50% de umidade para 11,2% (BCA experimental)
BCA 11.2% umidade (kg/ kWh e)	0,97	0,92	0,94	1,02	1,02	
MOAGEM						
ENTRADAS						
BCA 11.2% umidade (kg/ kWh e)	0,972	0,919	0,939	1,023	1,018	
Eletricidade (kW/ kWh e)	0,0216	0,0205	0,0209	0,0228	0,0227	(PEDROSO e colab., 2017)
SAÍDAS						
BCA moído 11.2% umidade (kg/ kWh e)	0,972	0,919	0,939	1,023	1,018	Sem perda significativa de material

(Fonte: Autoria Própria)

A Tabela 22 exibe o inventário da torrefação do BCA nos quatro cenários propostos ao longo do trabalho. Levou-se em consideração que o aquecimento do sistema de torrefação seria feito por meio da recirculação do ar de combustão advindo da caldeira de cogeração. Da mesma forma, os gases leves e condensáveis gerados no processo de torrefação são enviados à caldeira de cogeração. O cálculo da energia necessária para aquecer o sistema de torrefação está discriminado no ANEXO A. Os dados experimentais de perda de massa (Item 5.1), vapor de água liberado (Item 5.3), voláteis e gases leves de torrefação (ANEXO A) foram utilizados para o cálculo do inventário.

Tabela 22. Inventário da torrefação do BCA nos quatro cenários propostos por kWh elétrico gerado ao final do sistema.

TORREFAÇÃO					
ENTRADAS					
	Cenário I	Cenário II	Cenário III	Cenário IV	Observações / Referências
BCA moído					
11.2% umidade (kg/ kWh e)	0,919	0,939	1,023	1,018	
Gás Quente					
Combustão (MJ/ kWh e)	1,16	1,21	1,55	1,86	Calculado – Anexo A
Nitrogênio (L/min)	1	1	1	1	
SAÍDAS					
BCA torrefatado (kg/ kWh e)	0,84	0,82	0,73	0,72	
H ₂ O vapor (g/ kWh e)	36,76	42,09	48,02	52,77	Dados experimentais
Voláteis (g/ kWh e)	67,23	82,82	137,19	125,33	
Gás de Torrefação (g/ kWh e)	24,84	27,45	57,86	72,69	

(Fonte: Autoria própria)

A partir dos dados relativos à geração de energia, conforme conta no ANEXO A, foi possível avaliar quantitativamente o aumento na produção de energia elétrica e calor gerados pela torrefação (Tabela 23). Os cenários de torrefação a temperatura moderada (230°C), apresentaram um aumento da produção de energia elétrica e, por conseguinte, da eficiência de geração. Isso ocorre devido ao aumento do poder calorífico (PCI) da biomassa, uma vez que houve redução da umidade da mesma e a degradação parcial da hemicelulose, conforme já discutido. Além disso, foi observado que a taxa de energia contida no BCA na saída é maior do que na entrada (Item 5.6), o que se reflete diretamente nos valores obtidos para a geração de energia no ciclo de cogeração. Nota-se que haveria um aumento de 6 e 3,5% na geração de energia elétrica a partir da torrefação a 230°C por 30 e 45 minutos, respectivamente. Entretanto, os cenários de torrefação a temperatura mais alta (280°C) mostraram uma diminuição na produção de energia elétrica da ordem de 4,95 e 4,5% a 30 e 45 minutos, respectivamente. Isso ocorre pois há uma degradação da biomassa superior à desejável.

Tabela 23. Comparação da geração de energia a partir do BCA in natura e torrefatado.

	Cenário I	Cenário II	Cenário III	Cenário IV
Aumento de produção de energia elétrica (kJ/ton BCA in)	30,57	18,89	-26,13	-23,49
Aumento de eficiência de geração (%)	5,7	3,5	-4,95	-4,5

(Fonte: Autoria Própria)

A **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** mostra o inventário do ciclo de cogeração de energia. Uma vez que os voláteis e gases leves que saem do torrefador seguem para a caldeira de torrefação, considerou-se que as emissões de gases seriam iguais às do BCA *in natura*, para os 4 casos. Os valores foram retirados de um estudo desenvolvido por pesquisadores do projeto de cooperação Brasil-Chile (FAPESP N° 2018/08419-4), apresentado no Anexo A.

Tabela 24. Inventário da geração de energia em um ciclo de cogeração a partir do BCA in natura e torrefatado por kWh elétrico gerado.

CICLO DE COGERAÇÃO						
ENTRADAS						
	In natura	Cenário I	Cenário II	Cenário III	Cenário IV	Observações / Referências
BCA (g /kWh e)	972,31	797,34	791,60	767,22	755,10	
Gás de Torrefação (g/ kWh e)	-	23,48	26,50	60,88	76,07	
Voláteis (g /kWh e)	-	63,55	79,96	144,34	131,16	
Ar (kg/kWh e)	5,59	6,07	5,95	6,09	6,01	25% de excesso de ar – Anexo A
SAÍDAS						
Resíduos Sólidos						
Cinzas (g/kWh e)	32,37	27,80	29,36	30,81	35,06	Dados experimentais
Emissões Gases						
CO ₂ (kg/kWh e)	8,44E-02	7,98E-02	8,15E-02	8,88E-02	8,84E-02	(MACHIN e colab., 2021)
CO (kg/kWh e)	4,47E-05	4,22E-05	4,32E-05	4,70E-05	4,68E-05	
CH ₄ (kg/kWh e)	5,60E-06	5,29E-06	5,41E-06	5,89E-06	5,86E-06	
SO ₂ (kg/kWh e)	2,82E-05	2,67E-05	2,72E-05	2,97E-05	2,95E-05	
NO _x (kg/kWh e)	6,81E-06	6,44E-06	6,58E-06	7,17E-06	7,13E-06	
MP <2,5 μ m (kg/kWh e)	5,90E-05	5,58E-05	5,69E-05	6,21E-05	6,17E-05	
Energia Gerada						
Calor transferido p/ Caldeira (MJ/kWh e)			12,53			Eficiência de 87% em todos os casos - Anexo A
Geração elétrica (kWh)			1			25% de eficiência no ciclo – Anexo A

(Fonte: Autoria própria)

Há um aumento do PCI, mas também uma grande diminuição na massa do biocombustível, conforme discutido no Item 5.6. Esta realidade se reflete nos resultados da ACV, conforme pode ser visto a seguir. É possível afirmar, portanto, que a torrefação severa não se mostrou energeticamente viável, uma vez que não foi capaz de aumentar a produção de energia a partir do BCA. Logo, não atua como um processo de valorização do insumo.

Considerou-se uma eficiência de 87% no ciclo de cogeração e 25% na geração de energia elétrica, como exposto no ANEXO A. Além disso, supõe-se que o processo funciona com 25% de excesso de ar. Os dados de emissão de gases foram obtidos a partir do estudo de Machín e colaboradores (MACHIN e colab., 2021).

5.9.2 *Análise de Impacto Ambiental*

A partir do inventário foram calculados os valores dos índices de impactos ambientais relativos à geração de energia em caldeira de cogeração a partir do BCA *in natura* e torrefatado (Tabela 25).

Tabela 25. Indicadores de impacto ambiental por kWh elétrico gerado (AP – Potencial de Acidificação, GWP100 – Potencial de aquecimento global em 100 anos, EUP – Potencial de Eutrofização, HTP – Potencial de toxicidade humana).

	AP (kg SO ₂ eq.)	GWP100 (kg CO ₂ eq.)	EUP (kg PO ₄ eq.)	HTP (kg 1,4 DB eq.)
In natura	0,0099	0,216	0,0054	0,0203
Cenário I	0,0098	0,211	0,0053	0,0199
Cenário II	0,0098	0,212	0,0052	0,0196
Cenário III	0,0104	0,238	0,0056	0,0195
Cenário IV	0,0103	0,224	0,0059	0,0214

(Fonte: Autoria própria)

De maneira geral, é possível notar que, para os Cenários I e II, houve uma diminuição nos valores dos índices ambientais em comparação aos Cenários III e IV. Esta tendência é uma consequência dos fatos já expostos a respeito da geração de energia elétrica nos 4 cenários (Tabela 23). Além disso, observa-se que houveram mudanças sutis nos valores, o que indica que a torrefação não altera significativamente os impactos ambientais do processo de cogeração de energia. A Figura 30 exhibe estas alterações.

Os valores de potencial de acidificação (AP) são coerentes com aqueles apresentados na Tabela 6, dando suporte aos resultados encontrados. Conduzindo uma análise mais detalhada a partir dos resultados do software *OpenLCA*, tem-se que o estágio do processo que mais apresenta um potencial de acidificação é a Produção da Cana de Açúcar, que contribui para este índice com valores da ordem de 0,006 kg SO₂ eq./kWh. Isso ocorre, principalmente, devido à amônia presente em fertilizantes, que volatiliza e é emitida para a atmosfera (SILVA e colab., 2006).

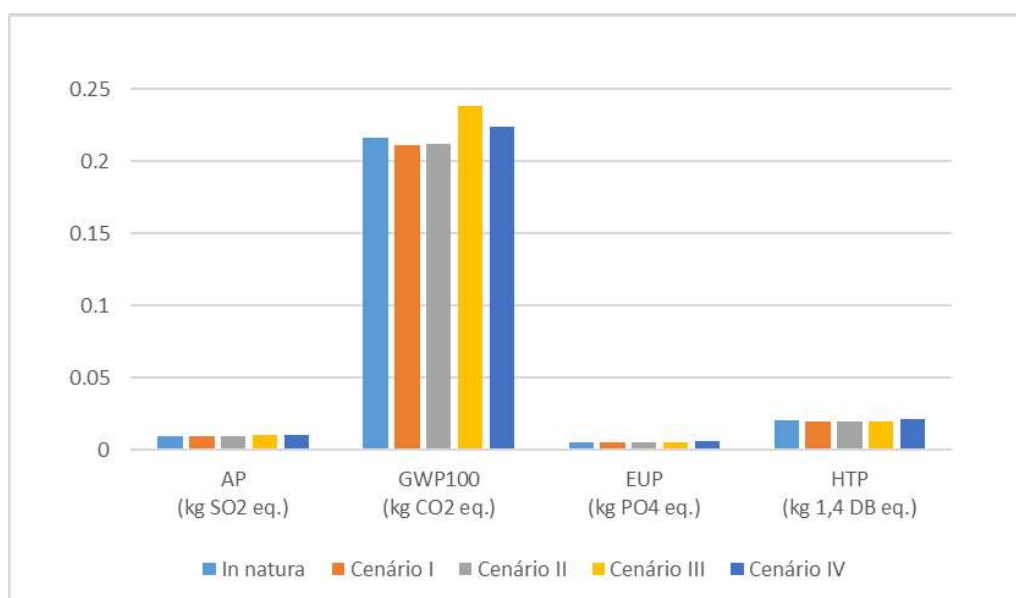


Figura 30. Resultados dos índices ambientais obtidos por kWh elétrico gerado.
(Fonte: Autoria própria)

Já potencial de eutrofização (EUP), foi majoritariamente afetado pelo estágio de produção da cana de açúcar, especialmente pela disposição de fertilizantes a base de nitrato e amônia no solo (KUYPERS e colab., 2018). Estes produtos permanecem na biomassa e acabam por ser emitidos também no processo de geração de energia. Dessa forma, a produção de cana de açúcar contribui com valores entre 0,0320 – 0,0350 kg PO₄ eq./kWh no total dos índices EUP.

No que se refere à toxicidade humana (HTP), inicialmente, notou-se que a substância que mais influenciou este índice de impacto ambiental foi um agrotóxico chamado Aldrin, presente tanto na produção da cana de açúcar quanto na cogeração de energia e, no total, é responsável pela emissão de 0,025 kg 1,4 DB eq./kWh. Este valor causou estranheza, uma vez que este inseticida foi proibido no Brasil em 1998 devido ao seu alto poder carcinogênico.

(CETESB, 2014). Logo, para adequar os valores para um sistema de cultivo que siga as orientações da Anvisa foi subtraída a contribuição desta substância do inventário. Este é o valor que está exibido na Tabela 25. Os valores obtidos são condizentes com aqueles encontrados por Mohammadi et al. (2020). Esta nova condição de estudo mostrou que a nova substância que mais contribui para com o índice é o Cromo hexavalente, presente em fertilizantes (SÁ e colab., 2017).

Desta maneira, fica evidente que a maior parte dos impactos ambientais do processo de cogeração de energia está intimamente ligada ao emprego de fertilizantes e pesticidas na etapa de produção da cana de açúcar. Esta discussão não está dentro do escopo do presente trabalho, mas evidencia uma questão a ser estudada no sentido de reduzir os impactos ambientais do agronegócio.

Levando em consideração que o uso do BCA como biocombustível está ligado à descarbonização da economia, o GWP100 é um dos índices mais significativo a serem avaliados nesta ACV. O que se observa é ele segue as mesmas tendências já mencionadas (Figura 31) - diminuição nos cenários I e II e aumento nos cenários III e IV. Comparando os valores com aqueles da literatura (Tabela 6), nota-se que eles são bastante próximos aos de Machín e colaboradores (2021); e Mohammadi e colaboradores (2020), que obtiveram os valores 0,22 kg de CO₂ eq./kWh e 0,2 kg de CO₂ eq./kWh, respectivamente. Segundo uma análise mais detalhada, notou-se que o ciclo de cogeração é o estágio do processo com maior contribuição para o aquecimento global, devido majoritariamente à emissão de CO₂ para a atmosfera. Esta etapa emite de cerca de 0,15 a 0,17 kg de CO₂ eq./kWh, a depender do cenário avaliado. Importante notar, que a quantidade de gases do efeito estufa permaneceria a mesma, sendo esta otimização a responsável pelo decréscimo do GWP100. Apesar disso, os resultados mostram que a torrefação apresentou um potencial de redução de emissões de gases do efeito estufa por kWh elétrico gerado no processo de cogeração de energia a partir do BCA. Esta redução foi fortemente influenciada pela melhoria da eficiência de geração de energia elétrica do processo, indicando uma forte relação entre a otimização energética e ambiental. Dessa forma, o Cenário I apresentou melhores resultados ambientais e energéticos, logo, se destaca como o melhor conjunto de parâmetros dentre os aqui estudados.

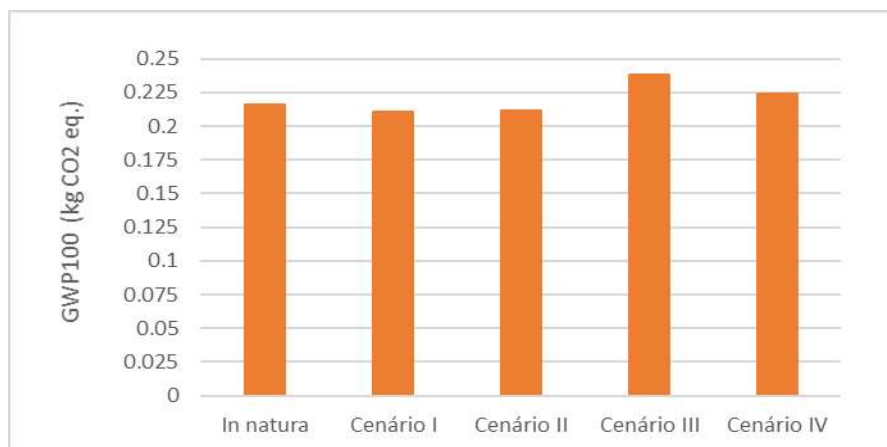


Figura 31. Resultados do impacto no aquecimento global em 100 anos (GWP100) de cada cenário proposto por kWh elétrico gerado. (Fonte: Autoria própria)

6 Conclusão

Com base na análise elementar, observou-se que não houve variação considerável na composição do BCA torrefatado em temperatura mais baixa (230°C), independentemente do tempo de residência. Em relação às amostras cuja torrefação ocorreu a 280°C, nota-se que houve uma alteração progressiva nos teores de carbono (aumento) e hidrogênio (diminuição) com o aumento do tempo de residência. Isso indica que há uma degradação mais significativa dos componentes da biomassa em temperaturas mais altas, nas quais, o tempo de residência é um fator importante a ser considerado.

Fica claro a partir dos testes de termogravimetria que as amostras torrefatadas a 230°C apresentam os três picos de perda de massa claramente delimitados, o que indica baixa degradação da hemicelulose. Estes resultados foram confirmados pela análise da caracterização de lignocelulósicos. Todas as análises desenvolvidas, portanto, corroboram para com a mesma conclusão de que a torrefação a temperaturas moderadas promoveu a liberação mais significativa de umidade e gases voláteis do BCA. Já os resultados de TG/DTG para as amostras de torrefação a 280°C apresentam uma diminuição do pico relativo à hemicelulose, o que mostra que houve uma grande decomposição deste componente, confirmado pela caracterização de lignocelulósicos.

Os resultados de PCI e PCS, a partir da composição elementar medida, mostram que houve um aumento substancial no poder calorífico da amostra, principalmente daquelas torrefatadas a 280°C. Estes resultados reforçam as conclusões já expressas. As análises de teor de umidade e cinzas se alinham também com essa hipótese. Além disso, conclui-se que houve aumento do poder calorífico, ou seja, que a torrefação atingiu o objetivo de aumentar a densidade energética do BCA. No entanto, ao avaliar a alteração do poder calorífico em relação a perda de massa durante o processo de torrefação, fica claro que o aumento maior do PCI em condições de torrefação severa ocorre às custas de maior perda de massa. Isso

diminui a quantidade de energia presente no BCA torrefatado, o que se reflete na quantidade de energia a ser potencialmente gerada em um ciclo de cogeração de energia.

Os resultados da ACV também reforçam essa realidade. A análise energética exposta no Anexo A mostra que a torrefação em menores temperaturas gera um aumento na geração de energia elétrica, enquanto em maiores temperaturas, uma diminuição. Os valores de índices de impacto ambiental encontrados mostram que devido a um aumento da quantidade de energia gerada, haveria um decréscimo na quantidade de poluentes emitidos por kWh elétrico gerado.

Por fim, a conclusão evidente reforçada por todos os testes realizados é a de que a torrefação a 230°C não foi capaz de iniciar a degradação significativa dos componentes lignocelulósicos do BCA, havendo apenas o início da degradação da hemicelulose e a liberação de umidade e voláteis. Este resultado era esperado conforme já consta na literatura a respeito do efeito da torrefação na biomassa lignocelulósica e seus componentes (ARIAS e colab., 2008; CHEN e KUO, 2011a; KANWAL e colab., 2019a; MAMVURA e DANHA, 2020). Já a torrefação a 280°C foi capaz de degradar principalmente a hemicelulose, embora frações de lignina e celulose tenham sido também afetadas. Estas alterações na composição da biomassa resultaram no aumento de seu poder calorífico. Entretanto, este aumento não se reflete na geração de energia elétrica a partir do sistema de cogeração, que evidencia que a degradação gerada pela torrefação a 230°C atuou, de fato, como um processo de valorização do insumo, o que não ocorreu a 280°C. A torrefação severa da biomassa acabou por degradar em excesso a biomassa, o que resultou não em um aumento da geração de energia elétrica, mas um decréscimo. Logo, em termos de parâmetros para a torrefação, conclui-se que este cenário é aquele que apresenta maiores vantagens energéticas e ambientais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **ABNT NBR ISO 14040 Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura**. Associação Brasileira de Normas Técnicas, p. 1–22, 2014.

ANDRADE, Ednilton Tavares De. **Programa do proálcool e o etanol no brasil**. p. 127–136, 2007.

ANUKAM, Anthony e colab. **Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 66, p. 775–801, 2016.

ANUKAM, Anthony I K E. **GASIFICATION CHARACTERISTICS OF SUGARCANE BAGASSE ANTHONY IKE ANUKAM A dissertation submitted in fulfillment of the requirements for the degree of MASTER OF SCIENCE (MSc) in the Faculty of Science and Agriculture at the University of Fort Hare**. n. January, 2013.

ARIAS, B. e colab. **Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass**. *Fuel Processing Technology*, v. 89, n. 2, p. 169–175, 2008.

BASU, Prabir. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction**. [S.l: s.n.], 2013a.

BASU, Prabir. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. 2nd. ed. New York: Elsevier, 2013b.

BERGMAN, P C a e colab. **Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations**. Energy research Centre of the Netherlands ECN ECNC05013, n. July, p. 71, 2005. Disponível em: <<http://www.ecn.nl/publications/PdfFetch.aspx?nr=ECN-C--05-013>>.

BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos. – 3. ed., reimpr. – Brasília : Câmara dos Deputados, Edições Câmara**. [S.l: s.n.], 2017.

- CAHYANTI, Margareta Novian e DODDAPANENI, Tharaka Rama Krishna C. e KIKAS, Timo. **Biomass torrefaction: An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements**. *Bioresource Technology*, v. 301, n. December 2019, p. 122737, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122737>>.
- CAPOSCIUTTI, Gianluca e colab. **Experimental investigation on the air excess and air displacement influence on early stage and complete combustion gaseous emissions of a small scale fixed bed biomass boiler**. *Applied Energy*, v. 216, n. November 2017, p. 576–587, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.125>>.
- CARVALHO, Monica e colab. **Carbon footprint of the generation of bioelectricity from sugarcane bagasse in a sugar and ethanol industry**. *International Journal of Global Warming*, v. 17, n. 3, p. 235–251, 2019.
- CAVALETT, Otávio e colab. **Environmental and economic assessment of sugarcane first generation biorefineries in Brazil**. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 14, n. 3, p. 399–410, 2012.
- CETESB. **Histórico e legislação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) no Brasil**. Centro Regional da Convenção de Estocolmo sobre POPs para a América Latina e Caribe, v. 1, p. 25, 2014. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/pops/wp-content/uploads/sites/19/2018/06/Histórico-e-legislação-de-poluente-orgânicos-persistentes-POPs-no-Brasil.pdf>>.
- CHALUVADI, Suresh e UJJWAL, Amit e SINGH, R. K. **Effect of Torrefaction Prior to Biomass Size Reduction on Ethanol Production**. *Waste and Biomass Valorization*, v. 10, n. 12, p. 3567–3577, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12649-018-0389-4>>.
- CHANNIWALA, S. A. e PARIKH, P. P. **A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels**. *Fuel*, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002.
- CHEN, Wei Hsin e KUO, Po Chih. **Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis**. *Energy*, v. 36, n. 11, p. 6451–6460, 2011a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.09.022>>.
- CHEN, Wei Hsin e KUO, Po Chih. **Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass**. *Energy*, v. 36, n. 2, p. 803–811, 2011b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.036>>.
- CHEN, Wei Hsin e TU, Yi Jian e SHEEN, Herng Kuang. **Disruption of sugarcane**

bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. Applied Energy, v. 88, n. 8, p. 2726–2734, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.02.027>>.

CHRISTOFOROU, Elias A e FOKAIDES, Paris A. **Life cycle assessment (LCA) of olive husk torrefaction.** Renewable Energy, v. 90, p. 257–266, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.022>>.

CNA, Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil. **Pib do agronegócio avança novamente em outubro.** 2021.

CONAB. **Perfil do setor do açúcar e etanol no Brasil.** Companhia Nacional de Abastecimento, v. 1, p. 1–67, 2019.

CONAG, Angelique T. e colab. **Energy densification of sugarcane bagasse through torrefaction under minimized oxidative atmosphere.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, n. 6, p. 5411–5419, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.032>>.

ČUČEK, Lidija e KLEMESŠ, Jiří Jaromír e KRAVANJA, Zdravko. **Overview of environmental footprints.** Assessing and Measuring Environmental Impact and Sustainability, p. 131–193, 2015.

DANIYANTO e colab. **Torrefaction of Indonesian sugar-cane bagasse to improve bio-syngas quality for gasification process.** Energy Procedia, v. 68, p. 157–166, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.244>>.

EL-SAYED, Saad A. e EL-BAZ, Amro A. e NOSEIR, Emad H. **Sesame and broad bean plant residue: thermogravimetric investigation and devolatilization kinetics analysis during the decomposition in an inert atmosphere.** Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, v. 40, n. 9, p. 1–18, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40430-018-1356-5>>.

EMBRAPA. **Embrapa em números.** . Brasília. DF: [s.n.], 2020. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/embrapa-em-numeros>>.

EUROPEAN COMMISSION - JOINT RESEARCH CENTRE - INSTITUTE FOR ENVIRONMENT AND SUSTAINABILITY. **International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook : Analysing of existing Environmental Impact Assessment methodologies for use in Life Cycle Assessment.** European Commission, p. 115, 2010.

FOLEGATTI-MATSUURA, Marília I. S. e PICOLI, Juliana Ferreira. **Life Cycle Inventories of Agriculture, Forestry and Animal Husbandry - Brazil.** Sustainable Recycling Industries, n. May, p. 1–143, 2018.

- FOLETTTO, Edson Luiz e colab. **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz**. Química Nova, v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005.
- FOSTER, P e colab. 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. SOLOMON, S., D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K.B. AVERYT, M. T. AND H. L. M. (EDS.). (Org.). . Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contributi ed. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2008. p. 228–237.
- GAURAV, Gaurav e colab. **Recent progress of scientific research on life cycle assessment**. Materials Today: Proceedings, v. 47, p. 3161–3170, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.208>>.
- GIANNITRAPANI, Marco e colab. **Sulphur dioxide in Europe: Statistical relationships between emissions and measured concentrations**. Atmospheric Environment, v. 40, n. 14, p. 2524–2532, 2006.
- GRANADOS, D. A. e VELÁSQUEZ, H. I. e CHEJNE, F. **Energetic and exergetic evaluation of residual biomass in a torrefaction process**. Energy, v. 74, n. C, p. 181–189, 2014.
- GUELPA, Elisa e colab. **SOCRATCES Project title : SOLar Calcium-looping integRAtion for Thermo- Chemical Energy Storage . Power cycles : schemes , models , analysis**. n. 727348, p. 1–75, 2020.
- GUERRA, João Paulo Macedo e colab. **Comparative analysis of electricity cogeneration scenarios in sugarcane production by LCA**. International Journal of Life Cycle Assessment, v. 19, n. 4, p. 814–825, 2014.
- GUINÉE, J B e UDO DE HAES, H A e HUPPES, G. **Quantitative Life Cycle Assessment of Products**. Journal of Cleaner Production, v. 1, n. 7, p. 3–13, 1993.
- GUINÉE, Jeroen B. e colab. **Life cycle assessment: An operational guide to the ISO standards**. III: Scientific background, n. May, p. 692, 2002a. Disponível em: <<http://www.gbv.de/dms/hbz/toc/ht013470560.pdf>>.
- GUINÉE, Jeroen B. e colab. **Life cycle assessment: An operational guide to the ISO standards - Part 2-b**. 2002b.
- HAMES, B e colab. **Preparation of Samples for Compositional Analysis: TP-510-42620**. . [S.l: s.n.], 2008.
- IBGE. **Indicadores IBGE - Levantamento Sistemático da Produção Agrícola, Estatística da Produção Agrícola**. Ibge, p. 148, 2022. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=72415>>.

- JAIN, Ravi K. e CUI, Zengdi e DOMEN, Jeremy K. Environmental impact of mining. *Environmental Impact of Mining and Mineral Processing*. 1. ed. Oxford, United Kingdom and Waltham, MA, USA: Butterworth-Heinemann, 2016. p. 53–157.
- KANWAL, Sumaira e colab. **Effect of torrefaction conditions on the physicochemical characterization of agricultural waste (sugarcane bagasse)**. *Waste Management*, v. 88, p. 280–290, 2019a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.053>>.
- KANWAL, Sumaira e colab. **Effect of torrefaction conditions on the physicochemical characterization of agricultural waste (sugarcane bagasse)**. *Waste Management*, v. 88, p. 280–290, 2019b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.053>>.
- KHATRI, Poonam e PANDIT, Aniruddha B. **Systematic review of life cycle assessments applied to sugarcane bagasse utilization alternatives**. *Biomass and Bioenergy*, v. 158, n. January, p. 106365, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106365>>.
- KUYPERS, Marcel M.M. e MARCHANT, Hannah K. e KARTAL, Boran. **The microbial nitrogen-cycling network**. *Nature Reviews Microbiology*, v. 16, n. 5, p. 263–276, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nrmicro.2018.9>>.
- LOPES SILVA, Diogo Aparecido e colab. **Life cycle assessment of the sugarcane bagasse electricity generation in Brazil**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, p. 532–547, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.056>>.
- MACHIN, Einara Blanco e colab. **Biomass integrated gasification-gas turbine combined cycle (BIG/GTCC) implementation in the Brazilian sugarcane industry: Economic and environmental appraisal**. *Renewable Energy*, v. 172, p. 529–540, 2021.
- MAMVURA, T. A. e DANHA, G. **Biomass torrefaction as an emerging technology to aid in energy production**. *Heliyon*, v. 6, n. 3, p. e03531, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03531>>.
- MANATURA, Kanit. **Inert torrefaction of sugarcane bagasse to improve its fuel properties**. *Case Studies in Thermal Engineering*, v. 19, n. March, p. 100623, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100623>>.
- MENDES, Natalia Crespo e BUENO, Cristiane e OMETTO, Aldo Roberto. **Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida: revisão dos principais métodos**. *Production*, v. 26, n. 1, p. 160–175, 2015.
- MILES, TR e colab. **Alkali deposits found in biomass power plants. A preliminary investigation of their extent and nature**. Report of the National Renewable Energy Laboratory, v. NREL/TZ-2-, n. TP-433-8142, 1995.

- MOHAMMADI, Fateme e colab. **Life cycle assessment (LCA) of the energetic use of bagasse in Iranian sugar industry**. *Renewable Energy*, v. 145, p. 1870–1882, 2020.
Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.023>>.
- MORAN, Michael J e SHAPIRO, Howard N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics - SI edition**. 5th. ed. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd., 2006.
- MORTARI, D. A. e colab. **Study of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Bagasse, Coal and Their Blends**. *Revista de Engenharia Térmica*, v. 9, n. 1–2, p. 81, 2010.
- NHUCHHEN, Daya e BASU, Prabir e ACHARYA, Bishnu. **A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction**. *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*, v. 2014, p. 1–56, 2014.
- NOCQUET, Timothée e colab. **Volatile species release during torrefaction of biomass and its macromolecular constituents: Part 2 - Modeling study**. *Energy*, v. 72, p. 188–194, 2014.
- PACH, M. e ZANZI, R. e BJÖRNBOM, E. **Torrefied biomass a substitute for wood and charcoal**. 6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, n. May, p. 6, 2002.
- PARK, Junyeong e colab. **Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 100, p. 199–206, 2013.
Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.024>>.
- PEDROSO, Daniel Travieso e colab. **Technical assessment of the Biomass Integrated Gasification/Gas Turbine Combined Cycle (BIG/GTCC) incorporation in the sugarcane industry**. *Renewable Energy*, v. 114, p. 464–479, 2017.
- PERKINELMER. **2400 Series II CHNS/O Elemental Analysis**. . [S.l: s.n.], 2011.
- PERRY, Robert H. e GREEN, Don W. e MALONEY, James O. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. [S.l: s.n.], 2018.
- PIMCHUAI, Anuphon e DUTTA, Animesh e BASU, Prabir. **Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties**. *Energy and Fuels*, v. 24, n. 9, p. 4638–4645, 2010.
- PRINS, Mark J. e PTASINSKI, Krzysztof J. e JANSSEN, Frans J.J.G. **More efficient biomass gasification via torrefaction**. *Energy*, v. 31, n. 15, p. 3458–3470, 2006a.
- PRINS, Mark J. e PTASINSKI, Krzysztof J. e JANSSEN, Frans J.J.G. **Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 77, n.

1, p. 28–34, 2006b.

RODRIGUES, Guilherme e MARCHETO, Otávio. **Análises Térmicas**. Caracterização de Materiais, p. 1–47, 2009. Disponível em:

<<https://pt.scribd.com/document/39600262/Apostila-termogravimetrica>>.

SÁ, Ívero e MARTINHO, Marcelo e NOGUEIRA, Ana Rita. Especiação de Cr(VI) em fertilizante orgânico por meio de microextração líquido-líquido dispersiva. 2017, Águas de Lindóia: [s.n.], 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/pops/wp-content/uploads/sites/19/2018/06/Histórico-e-legislação-de-poluentes-orgânicos-persistentes-POPs-no-Brasil.pdf>>.

SEABRA, Joaquim E. A. e colab. **Life cycle assessment of Brazilian sugarcane products: GHG emissions and energy use**. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2011.

SHANKAR, Jaya e colab. **GC Analysis of Volatiles and Other Products from Biomass Torrefaction Process**. Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications, n. March, 2012.

SHIROSAKI MARÇAL DE SOUZA, Luri e colab. **Evaluating and ranking secondary data sources to be used in the Brazilian LCA database – “SICV Brasil”**. Sustainable Production and Consumption, v. 26, p. 160–171, 2021.

SILVA, Fábio C e colab. **Manejo De N Fertilizantes Para a Cana-De-Açúcar Com Colheita Crua , No Contexto Ecológico , Por Um Modelo De Simulação**. p. 249–253, 2006.

SINGH, Anoop e PANT, Deepak e OLSEN, Sting I. **Life Cycle Assessment of Renewable Energy Sources**. 1. ed. London: Springer, 2013. v. 36.

SLUITER, A. e HAMES, B. e colab. **Determination of Ash in Biomass: TP-510-42622**. . [S.l: s.n.], 2008.

SLUITER, A. e RUIZ, R. e colab. **Determination of Extractives in Biomass: TP-510-42619**. . [S.l: s.n.], 2008.

SLUITER, A. e colab. **Determination of structural carbohydrates and lignin in Biomass: TP-510-42618**. Laboratory Analytical Procedure (LAP). [S.l: s.n.], 2012. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>>.

SLUITER, A e colab. **Determination of Extractives in Biomass: TP-510-42619**. . [S.l: s.n.], 2008.

THENGANE, Sonal K. e colab. **Life cycle assessment of rice husk torrefaction and prospects for decentralized facilities at rice mills**. Journal of Cleaner Production, v. 275,

p. 123177, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123177>>.

TUMULURU, Jaya S e colab. A Review on Biomass Torrefaction Process and Product Properties. 2011, [S.l: s.n.], 2011.

UNICA, União da Cana de Açúcar. **BIOELETRICIDADE EM NÚMEROS – setembro/2020 1**. 2020.

VAN DE VELDEN, Manon e colab. **Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction**. Renewable Energy, v. 35, n. 1, p. 232–242, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.019>>.

WERNET, Gregor e colab. **The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology**. International Journal of Life Cycle Assessment, v. 21, n. 9, p. 1218–1230, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11367-016-1087-8>>.

WOLFOVA, M. e colab. **Comparing of the external bearing wall using three cultural perspectives in the life cycle impact assessment**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 385, n. 1, 2018.

8 ANEXO A

A seguinte configuração é considerada:

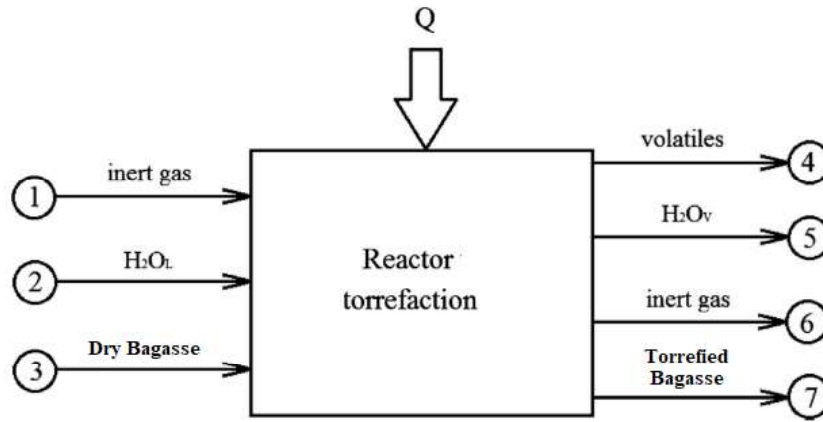
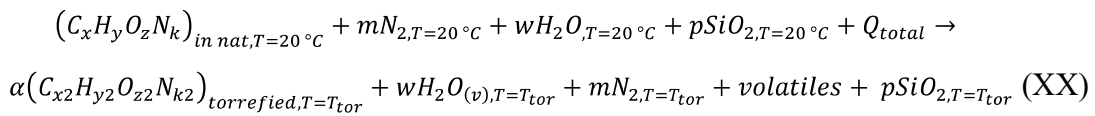


Figura A 1. Fluxo de de Massa e energia do processo de torrefação.

Calor total necessário para a torrefação (Q_{total})

O procedimento para determinar o calor necessário para a torrefação será semelhante ao apresentado por Basu (2013), a diferença é que também será considerado o calor necessário para o aquecimento do nitrogênio (gás inerte) e para que a reação ocorra. As capacidades caloríficas dos gases e espécies envolvidas foram obtidas a partir de correlações empíricas de Perry et al. (2018). O aquecimento em rampa e o tempo de residência do processo são considerados. A reação global está associada à seguinte fórmula:



A energia total necessária para o processo é dada pela soma de todos os calores envolvidos:

$$Q_{total} = Q_{inerts} + Q_{biomass} + Q_{rel,volatiles}$$

Onde,

Q_{total} = Energia total requerida na torrefação

Q_{inerts} = energia necessária para aquecer os inertes

$Q_{biomass}$ = energia necessária para aquecer a biomassa

$Q_{rel,volatiles}$ = energia necessária para liberação dos voláteis

Calor necessário para o nitrogênio usado para fluidização e aquecimento das cinzas (Q_{inerts})

Antes de atingir a temperatura de residência ($T = T_{tor}$), o controle de aquecimento foi ajustado para aumentar a temperatura a uma taxa constante de 5°C/min. O período de rampa de temperatura ($t_{ramp1} + t_{ramp2}$) corresponde a 42 min e 52 min para as temperaturas de torrefação de 230 e 280 °C. O número de N_2 mols usados na rampa foi de 0.0536 ± 0.0054 mols por grama de biomassa para $T_{tor} = 230$ °C e 0.0663 mols por grama de biomassa para $T_{tor} = 280$ °C ($m_{nitrogen,ramp}$).

Durante a torrefação ($T = T_{tor}$), número de mols de nitrogênio utilizado para que a fluidização ocorrer foi de 0.0381 ± 0.0038 mols N_2 por grama de bagaço para o tempo de residência de 30 min e 0.0572 ± 0.00572 mols de N_2 para o tempo de residência de 45 min ($m_{nitrogen,res}$). O calor necessário para aumentar a temperatura do nitrogênio e das cinzas de $T_o \rightarrow T_{tor}$ será estimado como $Q_{inertes} = \int cp(T)dT$. Considera-se que as cinzas são constituídas de SiO_2 , consideram-se aquecidas apenas durante a fase de rampa. O calor necessário para a reação é a soma do calor necessário para a rampa e o calor necessário durante o tempo de residência. Que é dado por

$$Q_{inerts} = m_{N_2} \left[\int_{T_o}^{T_{tor}} c_p(T)_{nitrogen} dT_{ramp} + \int_{T_o}^{T_{tor}} c_p(T) \cdot dT_{nitrogen,res} \right] + \int_{T_o}^{T_{tor}} m_{SiO_2} \cdot c_{p,SiO_2}(T) dT$$

Durante o tempo de residência, o aumento da temperatura do nitrogênio foi considerado constante. No entanto, durante a rampa, há um aumento da temperatura em relação ao tempo, sabendo que $T = 293 + t \cdot 5$, $dT = 5dt$, por esta razão, o c_p para o período de rampa será escrito em função do tempo, como segue.

$$Q_{nitrogen,ramp} = \int_{T_o}^{T_f} c_p(T) dT \rightarrow \int_0^{t_f} c_p(5t + 293) \cdot 5dt$$

Calor necessário para a liberação dos voláteis ($Q_{volatiles}$)

Para a estimativa do rendimento de voláteis, a correlação semi-empírica de Nocquet et al. (2014) foi usada. O modelo prevê que os voláteis sejam constituídos por 8 constituintes principais (dióxido de carbono, monóxido de carbono, água, formaldeído, furfural, ácido fórmico, ácido acético e metanol). A espécie de rendimento é dada por uma correlação da composição macromolecular da biomassa, supõe-se que as reações obedecem a uma cinética de primeira ordem que segue a lei de Arrhenius.

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E a_i}{RT}\right)$$

Os voláteis liberados ($Y_{s,i}$) são encontrados pelas seguintes equações:

$$Y_{V1} = \frac{k_{v1}}{K_1} (1 - \exp(-K_1 t))$$

$$Y_{v2} = \frac{k_{v2} k_{A1}}{K_1 K_2 (K_1 - K_2)} (K_1 - K_2 - K_1 \exp(-K_2 t) + K_2 \exp(-K_1 t))$$

$$Y_{sum,i} = \alpha_{iV1} Y_{V1} + \alpha_{iV2} Y_{V2}$$

Onde $Y_{sum,i}$, Y_{V1} e Y_{V2} são as espécies globais i . α_{iV1} e α_{iV2} são os coeficientes associados a cada componente fibroso (celulose, lignina, xilano e grupos acetil). The k values are the kinetic parameters of the reactions considered. Os valores de k são os parâmetros cinéticos das reações consideradas. As informações sobre os parâmetros cinéticos (k 's) utilizados e a descrição completa das reações podem ser encontradas em Nocquet et al. (2014). O

rendimento de voláteis (wmf%) de acordo com a previsão do modelo é mostrado na Tabela A1

Tabela A1. Quantidade de tipo de voláteis emitidos durante a torrefação em cada um dos cenários.

Cenário	Dióxido de Carbono	Monóxido de Carbono	Água	Formaldeído	Furfural	Ácido Fórmico	Ácido Acético	Metanol
I	0.61	0.06	1.45	0.80	0.008	0.13	0.76	0.12
II	0.75	0.08	1.85	1.14	0.011	0.17	1.07	0.16
III	2.66	0.42	6.31	3.54	0.043	0.88	6.09	0.89
IV	3.01	0.49	7.42	4.28	0.053	1.03	7.22	1.07

A energia associada à reação de liberação dos voláteis é dada abaixo (GRANADOS e colab., 2014)

$$Q_{rel,volatiles} = (m_{s_2} \Delta H_{fs_2})_{out} + \sum_{i=1}^n m_i (\Delta H_{fi}^0 + \int c_p(T) dT)_{volatiles} - (m_{s_1} \Delta H_{fs_1}^0)_{in} \quad (1)$$

Onde, $m_{s_2} \Delta H_{fs_2}$ é o calor da biomassa que sai da torrefação, $\sum_{i=1}^n m_i (\Delta H_{fi}^0 + \int c_p(T) dT)$ é o calor dos voláteis que saem da torrefação e $(m_{s_1} \Delta H_{fs_1}^0)_{in}$ é o calor da biomassa bruta que entra na torrefadora. A entalpia de formação (ΔH_f) do bagaço in natura e torrado são calculados pela Lei de Hess.

Calor necessário para o aquecimento da biomassa ($Q_{biomass}$)

O calor necessário para evaporar a umidade é dado pela soma do calor de vaporização da água e o calor necessário para que a água atinja a temperatura de secagem, que é considerada 100°C. A massa torrada foi medida logo após a torrefação, e considera-se que não havia água residual na biomassa torrada. Considera-se que a umidade apresentada na Tabela 11 para as biomassas torradas é proveniente da reabsorção de água (CONAG e colab., 2017). De acordo com Basu (2013), calor necessário para que a reação ocorra é dado por:

$$Q_{biomass} = Q_{ph} + Q_{dr} + Q_{pd} \quad (2)$$

Onde, Q_{ph} é o calor necessário para pré-aquecer a biomassa desde a temperatura ambiente (T_o) até a temperatura de secagem ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Q_{dr} é o calor necessário para a evaporação completa da umidade na biomassa e Q_{pd} é o calor necessário para o aquecimento pós-secagem da alimentação seca até a temperatura de torrefação (T_{tor}). Assim, a energia total necessária (Q_d) para secar a biomassa até a temperatura de torrefação é a soma das três acima, o que produz a seguinte relação:

$$Q_{biomass} = m_b c_{pd}(100 - T_o) + \left(m_w \cdot (H_{vap} + c_{H_2O} \cdot (100 - T_o)) \right) + m_d c_{pd}(T_{tor} - 100) \text{ kW} \quad (3)$$

Onde, m_b , m_w and m_d é a massa de bagaço úmido, massa da umidade e massa do bagaço seco, H_{vap} é o calor de vaporização da água à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e c_{pw} e c_{pd} são os calores específicos do bagaço in natura e seco. A capacidade calorífica de cada biomassa foi encontrada a partir das capacidades caloríficas das espécies elementares no estado sólido de acordo com a equação (GRANADOS e colab., 2014)

$$c_p \left(\frac{J}{kg} \cdot K \right) = 10 \cdot (7,524 \cdot x + 9,614 \cdot y + 16,720 \cdot z) \quad (4)$$

Energia que sobra na torrefação (Q_{remain})

O calor restante é o calor disponível na biomassa quando está na temperatura de torrefação, esta é a energia equivalente necessária para aquecer a biomassa de $T_{tor} \rightarrow T_{to}$. a qual é dada por:

$$Q_{remain} = \int_{T_o}^{T_{tor}} \left(\frac{100 - \%mass\ loss}{100} \cdot m_{biomass} \cdot c_{p,torrefacted\ biomass} + m_{ashes} \cdot c_{p,ashes} \right) dT \quad (5)$$

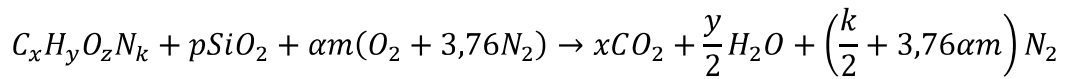
Resultados

A energia requerida para a torrefação está mostrada na tabela abaixo:

Case	$Q_{nitrogen} \left(\frac{kJ}{kg} \right)$	$Q_{biomass} \left(\frac{kJ}{kg} \right)$	$Q_{volatiles} \left(\frac{kJ}{kg} \right)$	$Q_{total} \left(\frac{kJ}{kg} \right)$	$Q_{remain} \left(\frac{kJ}{kg} \right)$
I	574	608	13.9	1196	248
II	690	608	19.3	1318	241
III	898	677	80.2	1655	265
IV	1042	677	95.6	1815	260

Metodologia para cálculo do ar necessário para queima do produto torrefatado:

Combustão completa do sólido é dada por



Onde,

$$m = \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)$$

Considerando o excesso de ar para combustão do bagaço como sendo 25%, tem-se que $\alpha = 1,25$, logo, o número de mols necessários para combustão completa é dado por:

$$\alpha m = 1,25 \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)$$

A massa molar do combustível é dada por:

$$MM_{fuel} = 12 \cdot x + y + 16 \cdot z + 14 \cdot k$$

A massa de ar necessária para queima de MM gramas combustível é dada então por (Carvalho Jr, 2018):

$$\alpha m(2 \cdot 16 + 3,76 \cdot 2 \cdot 14) = 1,25 \cdot \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) (2 \cdot 16 + 3,76 \cdot 2 \cdot 14)$$

Considerando que a massa molar do combustível é 1kg, faz as substituições em x,y,z,k e o para que o mesmo tenha 1 kg, o resultado da equação acima é o número de kg de ar/kg de combustível.

Para cálculo da troca térmica na caldeira

A eficiência da caldeira é até 89% (Caposciutti e colab, 2018), 87% é uma referência média, a eficiência da energia para caldeira é dada por:

$$Q - W = \Delta E \rightarrow Q = \eta_{caldeira} \cdot PCI_{fuel} \cdot \dot{m}_{fuel} \quad (6)$$

Onde, $\dot{m}_{fuel}$ = *fluxo mássico do produto torrefatado*, PCI = PCI do produto torrefatado

Para cálculo da geração elétrica

A eficiência de um ciclo de cogeração é aproximadamente 25% (Pedroso, 2017) de forma análoga ao item anterior, tem-se que:

$$Q - W = \Delta E \rightarrow W = \eta_{ciclo} \cdot PCI_{fuel} \cdot \dot{m}_{fuel} \quad (7)$$

Referências

Basu, P. (2013). Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory (2nd ed.). Elsevier.

Conag, A. T., Villahermosa, J. E. R., Cabatingan, L. K., & Go, A. W. (2017). Energy densification of sugarcane bagasse through torrefaction under minimized oxidative atmosphere. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5411–5419.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.032>

Granados, D. A., Velásquez, H. I., & Chejne, F. (2014). Energetic and exergetic evaluation of residual biomass in a torrefaction process. *Energy*, 74(C), 181–189.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.046>

Nocquet, T., Dupont, C., Commandre, J. M., Grateau, M., Thiery, S., & Salvador, S. (2014). Volatile species release during torrefaction of biomass and its macromolecular constituents: Part 2 - Modeling study. *Energy*, 72, 188–194.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.023>

Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (2018). *Perry's Chemical Engineers Handbook*.