

# SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE BIOMASSAS

## *SIMULATION AND OPTIMIZATION OF BIOMASS PYROLYSIS PROCESS*

Isabela Barreto Correa<sup>1</sup>

Lizandro de Sousa Santos<sup>2</sup>

**Resumo:** Este trabalho consiste na implementação computacional, por meio da utilização do software científico Scilab®, do modelo cinético de pirólise rápida da biomassa. O mecanismo reacional proposto corresponde a um sistema simplificado onde a biomassa é representada como um componente único e não se leva em consideração a composição das fases líquida (bio-óleo), sólida (carvão) e gasosa formadas. O modelo desenvolvido origina um sistema de equações diferenciais ordinárias resolvidas por um método do tipo Runge-Kutta. Os resultados possibilitaram avaliar o comportamento da pirólise rápida da biomassa, retratando, por meio da plotagem de gráficos, o modo como as frações mássicas das fases produzidas variam em função da temperatura e do tempo de residência. Também realizou-se a otimização do processo da pirólise, ao se utilizar uma função disponível na biblioteca do Scilab® denominada de "fminsearch", que consiste na implementação do método Simplex Nelder-Mead. Obteve-se as temperaturas ótimas para formação do bio-óleo em tempos usualmente utilizados de 2,5 s; 5 s; 7,5 s e 10 s, no caso da madeira e um tempo de 2,5 s quando utilizado palha como biomassa. Para a madeira, foi possível observar um decréscimo dessa temperatura ótima e crescimento da fração mássica de bio-óleo correspondente à medida em que o tempo aumenta.

**Palavras-chave:** Scilab. Modelo cinético. Pirólise rápida de biomassa. Bio-óleo. Otimização.

**Abstract:** This work consists of the computational implementation, through the use of Scilab® scientific software, of the kinetic model of fast pyrolysis of biomass. The proposed reaction mechanism corresponds to a simplified system where biomass is represented as a single component and the composition of the liquid (bio-oil), solid (coal) and gas phases is not taken into account. The developed model originates a system of ordinary differential equations solved by a Runge-Kutta method. The results allowed to evaluate the behavior of the rapid pyrolysis of the biomass, allowing to evaluate the way in which the mass fractions of the phases produced vary according to the temperature and residence time. The optimization of the pyrolysis process was also carried out with the use of the Scilab® library, called "fminsearch", which consists of the implementation of the Simplex Nelder-Mead method. The optimum temperatures for the bio-oil formation were obtained at the usual times of 2,5 s; 5 s; 7,5 and 10 s, in the case of wood and a time of 2,5 s when straw is used as biomass. For the wood, it was possible to observe a decrease of this optimum temperature and growth of the corresponding mass fraction of bio-oil as time increases.

**Keywords:** Scilab. Kinetic model. Fast biomass pyrolysis. Bio-oil. Optimization.

<sup>1</sup> Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, isabelabarreto@id.uff.br.

<sup>2</sup> D.Sc. Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, lizandrosousa@id.uff.br.

# 1 INTRODUÇÃO

Fontes de energia sustentáveis têm sido alvo de pesquisas devido ao aumento da preocupação ambiental e da demanda energética mundial. Neste contexto, vêm ganhando destaque os biocombustíveis, como exemplos o biogás, etanol e biodiesel, que são combustíveis produzidos a partir de biomassa. A biomassa, por sua vez, consiste em toda matéria orgânica não fóssil de origem vegetal ou animal que pode ser utilizada na produção de energia, incluindo madeiras, resíduos agrícolas, excrementos (BALAT *et al*, 2009). Ela é convertida em produtos intermediários de alto valor energético por meio da aplicação de tecnologias de processamento termoquímico, os quais incluem a combustão, a gaseificação e a pirólise. Embora essas tecnologias já sejam praticadas na indústria por um longo tempo no processamento de combustíveis fósseis, sua aplicação em um contexto de biorrefinaria é relativamente nova (SADHUKHAN *et al*, 2014, p.254).

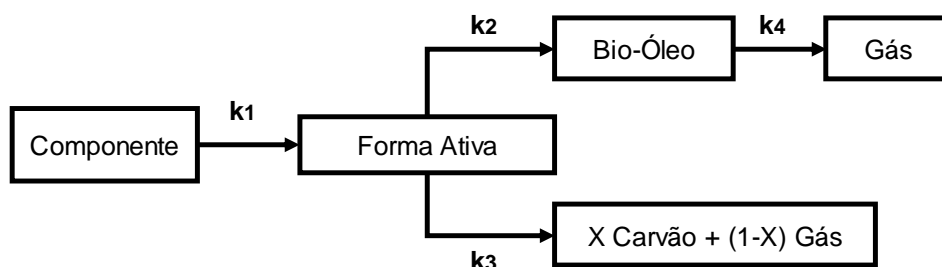
Como destaque, tem-se a pirólise, mais especificamente a pirólise rápida, que é realizada em poucos segundos e na ausência ou escassez de oxigênio, com o intuito de evitar a ocorrência simultânea de processos de combustão e gaseificação. Os produtos resultantes consistem em uma fase líquida e sólida, denominadas, respectivamente, de bio-óleo e carvão pirolítico, além de uma fase gasosa. Durante a pirólise rápida é requerido um rigoroso controle das condições operacionais visando a obtenção do bio-óleo, principal produto de interesse econômico. Dessa forma, torna-se necessário identificar a temperatura e tempo ótimos de operação, os quais variam com as propriedades da biomassa a ser utilizada, e são identificados por meio da utilização de algoritmos de otimização e pela implementação de modelos existentes que descrevem os fenômenos ocorridos dentro das unidades de processo, como as cinéticas das reações (BALAT *et al*, 2009).

Uma grande quantidade de modelos desenvolvidos para descrever a pirólise da biomassa considera que esta seja controlada cineticamente, sendo os efeitos difusivos negligenciados. Com essa finalidade, utilizam-se experimentalmente taxas de aquecimento específicas e micropartículas, cujos

tamanhos variam entre 100 e 1000 micrometros. Exemplos consistem nos modelos propostos por Ranzi *et al.* (2008) e Miller e Bellan (1997), que consideram a biomassa formada unicamente pelos seus principais componentes, a dizer a celulose, hemicelulose e lignina, assim como desprezam as interações existentes entre eles durante suas decomposições térmicas.

De acordo com Miller e Bellan (1997), considera-se o mesmo mecanismo de reação para os três componentes da biomassa (Figura 1). Os três mecanismos resultantes são aplicados conjuntamente e apresentam as constantes de velocidade  $k_i$  diferentes entre si, com exceção do valor de  $k_4$ , relativo a formação secundária de gás. O parâmetro  $X$ , obtido experimentalmente, assume um valor de 0,35 para a celulose, 0,60 para hemicelulose e 0,75 para a lignina. Apesar de ter sido idealizado há um pouco mais de 10 anos, este modelo continua sendo muito empregado, visto que ele é retomado em vários artigos mais atuais, como o do Blasi (2008) e do Blondeau e Jeanmart. (2012).

**Figura 1** - Esquema genérico de reação do modelo cinético da celulose, hemicelulose e lignina desenvolvido por Miller e Bellan (1997).



**Fonte:** Elaboração própria.

O modelo de Ranzi *et al.* (2008) serve como base para vários outros mais atuais, como os de Anca-couse *et al.* (2014) e Dussan *et al.* (2017). Este, diferentemente do desenvolvido por Miller e Bellan (1997), considera para cada componente da biomassa um mecanismo diferente, mas apresentam em comum o fato de todas as reações serem do tipo Arrhenius, de primeira ordem e irreversíveis. A complexa estrutura química das ligninas requereu a adoção de diferentes componentes de referência, identificados por LIG-C, LIG-O e LIG-

H, que remetem à característica de serem mais ricos em carbono, oxigênio e hidrogênio, respectivamente. Além do mais, realizou-se a caracterização do bio-óleo e gás formados, com indicação de vinte diferentes espécies químicas, dentre as quais incluem-se o H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, xilano, ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), levoglucosano (LVG), 5-hidroximetil-furfural (HMFU). As reações envolvidas no mecanismo da celulose e suas correspondentes constantes de velocidades encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1** – Esquema cinético de pirólise de celulose dado por Ranzi *et al.* (2008).

Reação	Empréstimo
CELULOSE → CELULOSE ATIVA	$8 \cdot 10^{13} \exp(-192,5/RT)$
CELULOSE ATIVA → 0,95 CH <sub>3</sub> COOH + 0,25 OCHCHO + 0,2 CH <sub>3</sub> CHO + 0,2 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O + 0,25 HMFU + 0,2 CO <sub>2</sub> + 0,15 CO + 0,1 CH <sub>4</sub> + 0,9 H <sub>2</sub> O + 0,65 Carvão	$1 \cdot 10^9 \exp(-125,5/RT)$
CELULOSE ATIVA → LVG	$4T \exp(-41,8/RT)$
CELULOSE → 5 H <sub>2</sub> O + 6 Carvão	$8 \cdot 10^7 \exp(-133,9/RT)$

**Fonte:** Dados retirados de Ranzi *et al.* (2008, p.4293).

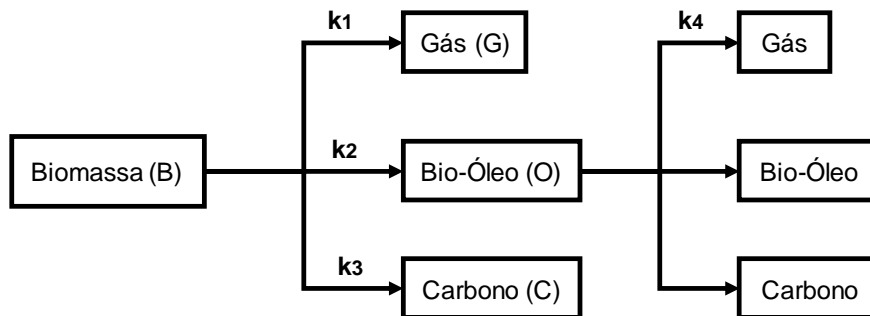
## 2 EQUACIONAMENTO DO MODELO CINÉTICO UTILIZADO

Visando-se simplificar o processo global da pirólise de biomassas foram criados modelos, como o descrito por Velden *et al.* (2008), que consideram a biomassa como um composto único, no qual todas as substâncias que a compõe são reduzidas a uma só quando o mecanismo da reação é analisado. Tais modelos apresentam como vantagem um menor tempo computacional requerido para realização dos cálculos, além de previsões consistentes com dados experimentais no que tange a previsão do rendimento dos produtos, embora não forneça informações sobre a distribuição dos mesmos.

O conceito apresentado por Velden *et al.* (2008), utilizado no presente trabalho, é descrito por Sadhukhan *et al.* (2014) e se encontra esquematizada na Figura 2. De acordo com tal modelo, assume-se a ocorrência de reações primárias envolvendo a formação de gás, bio-óleo e carvão a partir da biomassa. Também há a ocorrência de reações secundárias, que consistem na conversão de parte do bio-óleo formado em carvão e gás. Essas reações secundárias ocorrem numa velocidade bem inferior em comparação às reações

primárias, e são catalisadas pela presença de carvão. Experimentalmente, observa-se que a conversão do bio-óleo em carvão é insignificante, podendo ser omitida.

**Figura 2** - Mecanismo de pirólise de biomassa apresentado por Velden *et al.* (2008).



Fonte: Elaboração própria.

As taxas das reações indicadas na Figura 2 são expressas nas Equações 1 até 4. Estas se encontram escritas em função das constantes de velocidade ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$ ) e das frações mássicas de biomassa, gás, bio-óleo e carvão ( $m_B$ ,  $m_G$ ,  $m_O$  e  $m_C$  respectivamente), que são dependentes do tempo de residência ( $t$ ) das partículas de biomassa no *riser* do reator. Por meio da estrutura de tais equações, tem-se que as reações a elas associadas são de primeira ordem, e considera-se um reator batelada de volume constante e com mistura perfeita.

$$\frac{dm_B(t)}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)m_B(t) \quad (1)$$

$$\frac{dm_G(t)}{dt} = k_1m_B(t) + k_4m_O(t) \quad (2)$$

$$\frac{dm_O(t)}{dt} = k_2m_B(t) - k_4m_O(t) \quad (3)$$

$$\frac{dm_C(t)}{dt} = k_3m_B(t) \quad (4)$$

Pode-se definir uma constante global para as reações primárias ( $k$ ), que consiste na soma de  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ , como expresso na Equação 5.

$$k = k_1 + k_2 + k_3 \quad (5)$$

Como condição inicial para resolução do conjunto de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem retromencionado, consta-se que, em  $t = 0$ ,  $m_B = 1$ ,  $m_G = 0$ ,  $m_O = 0$  e  $m_C = 0$ . A resolução final é apresentada nas Equações 6 até 9.

$$m_B(t) = e^{-kt} \quad (6)$$

$$m_G(t) = -\frac{k-k_4}{k} \left[ (kk_1 - k_1k_4 - k_2k_4)e^{-kt} + kk_2e^{-k_4t} - kk_1 + k_1k_4 - kk_2 + k_2k_4 \right] \quad (7)$$

$$m_O(t) = \frac{k_2}{k-k_4} e^{-kt} \left[ e^{-t(k-k_4)} - 1 \right] \quad (8)$$

$$m_C(t) = \frac{k_3}{k} \left[ 1 - e^{-kt} \right] \quad (9)$$

Para o cálculo de  $k_1$  e  $k_4$ , utiliza-se como estimativa as Equações 10 e 11, respectivamente, onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8.314 \text{ kJkmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura de reação da pirólise, em Kelvin.

É observado experimentalmente que a fração mássica do carvão apresenta um valor máximo, denominado de  $m_\infty$ , e que se torna constante quando o estado estacionário é atingido. Valores para  $m_\infty$  obtidos por Velden *et al.* (2008, p.130) consistem em 21% para a biomassa abeto, 30% para a palha e, para as demais biomassas analisadas, indicadas na Tabela 1, este valor variou entre 19 e 26%.

Fazendo-se o tempo tender a infinito na Equação 9, resulta-se na Equação 12, por meio da qual a constante  $k_3$  pode ser determinada. Entretanto, para tal, é necessário conhecer previamente a constante  $k_2$ , o que é feito por meio da Equação 13, resultante de um sistema formado pelas Equações 12 e 5.

$$k_1 = 14300 e^{-\frac{106500}{RT}} \quad (10)$$

$$k_4 = 7900 e^{-\frac{81000}{RT}} \quad (11)$$

$$k_3 = \frac{m_{c,\infty}}{1-m_{c,\infty}}(k_1 + k_2) \quad (12)$$

$$k_2 = (1-m_{c,\infty})k - k_1 \quad (13)$$

Já a constante  $k$  é obtida por meio de métodos experimentais, as quais incluem análise termogravimétrica (TGA). Por meio da utilização do TGA, Velden *et al.* (2008, p.131) obteve, para vários tipos de biomassa, valores da energia de ativação da reação primária global e do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius escrita para o  $k$ . Os resultados encontram-se na Tabela 2. Vale-se ressaltar que as biomassas utilizadas apresentavam uma percentagem mássica de celulose, hemicelulose e lignina em torno de 45%, 30% e 25%, respectivamente.

**Tabela 2** – Parâmetros para o cálculo do  $k$  obtidos experimentalmente.

Tipos de biomassa	Ea(kJ mol <sup>-1</sup> )	A(s <sup>-1</sup> ) à 100Kmin <sup>-1</sup>
Abeto	68,4	3,45 · 10 <sup>4</sup>
Eucalipto	86,4	1,06 · 10 <sup>6</sup>
Álamo	54,1	1,00 · 10 <sup>3</sup>
Serragem	75,8	9,12 · 10 <sup>4</sup>
Milho	77,0	2,55 · 10 <sup>5</sup>
<i>Helianthus</i>	63,9	2,48 · 10 <sup>4</sup>
Palha	76,3	3,16 · 10 <sup>5</sup>

**Fonte:** Dados retirados de Velden *et al.* (2008, p.131).

### 3 OTIMIZAÇÃO

A otimização é uma área de estudos da engenharia que tem como objetivo encontrar a grandeza ótima de uma dada medida de performance de um sistema. Para a implementação de uma rotina de otimização de processo faz-se necessário identificar o objetivo, uma medida quantitativa do desempenho do sistema em estudo. O objetivo pode ser, por exemplo, o lucro, consumo de energia, composição de um produto ou uma combinação de objetivos (NOCEDAL e WRIGHT, 1999, p. 3).

Tipicamente, os modelos utilizados para representar processos químicos são baseados em leis da conservação (para massa, energia e momento), e

equações constitutivas que descrevem o equilíbrio de fases e químico, fenômenos de transporte, equações cinéticas. Um problema de otimização é definido como (ALVARÃES, 2017):

$$\max_x [f(x, y)] \quad (14)$$

$$g_j(x, y) \leq 0; j = 1, \dots, m_i \quad (15)$$

$$h_j(x, y) = 0; j = 1, \dots, m_e \quad (16)$$

$$x_{\min} \leq x \leq x_{\max} \quad (17)$$

onde f, g e h referem-se respectivamente à função objetivo, às restrições de desigualdade e às restrições de igualdade,  $m_i$  corresponde o número total de restrições de desigualdade e  $m_e$  representa o número total as restrições de igualdade. As variáveis de decisão são representadas por  $x_i$ ,  $i=1, \dots, n$  e  $n$  é o número de variáveis de decisão. Já  $y$  se refere às variáveis de estado (dependentes) (ALVARÃES, 2017).

Neste trabalho a otimização foi definida de maneira a maximizar a fração mássica de óleo ao final do processo reacional, ou seja:

$$\max_T [m_O(T)] \quad (18)$$

$$m_O(T) = \frac{k_2}{k - k_4} e^{-kt_f} \left[ e^{-t_f(k - k_4)} - 1 \right] \quad (19)$$

$$T \geq 475 \quad (20)$$

A temperatura é a única variável independente do problema de otimização. O seu valor mínimo é 475 K de acordo com estudos realizados por Blasi (2008). Note que a função objetivo consiste na Equação 8 calculada para um tempo final  $t_f$ , resultando na Equação 19. As informações para o cálculo dos parâmetros dependentes da temperatura  $k$ ,  $k_4$  e  $k_2$  encontram-se na seção 2.

O Scilab apresenta várias funções que resolvem problemas de otimização, dentre os quais destaca-se o “fminsearch”. A função “fminsearch” calcula o mínimo irrestrito de uma função de  $n$  variáveis com o algoritmo



Nelder-Mead, de natureza iterativa. Este é um algoritmo de busca direta, ou seja, não utiliza a derivada da função objetivo. Baseia-se na atualização de um simplex, que consiste em polítopo especial de  $n+1$  vértices em  $n$  dimensões. Exemplos de simplex incluem um segmento de reta, triângulo e tetraedro nos espaços uni, bi e tridimensional, respectivamente. Cada vértice do simplex está associado a um valor da função objetivo. Rejeita-se o vértice onde este valor é maior, o substituindo por outro. Conseqüentemente, há a formação de um novo simplex, e este processo é repetido até se encontrar as coordenadas do ponto mínimo (NOCEDAL e WRIGHT, 1999).

Implementações típicas deste algoritmo possibilita a minimização de uma função objetivo, ou a maximização por meio da minimização de seu negativo. Uma observação importante é que problemas de otimização irrestritos podem ser oriundos de reformulações de problemas de otimização restritos, nos quais as restrições são substituídas por termos de penalização na função objetivo. Um exemplo seria  $f(T) = -m_o(T) + 1000 \cdot \text{abs} [\max (0, 475-T)]$ , onde o segundo termo de  $f(T)$  corresponde à penalização. Com isso, valores de temperatura inferiores a 475 K fazem o termo de penalização e, conseqüentemente,  $f(T)$  assumir um valor muito grande.

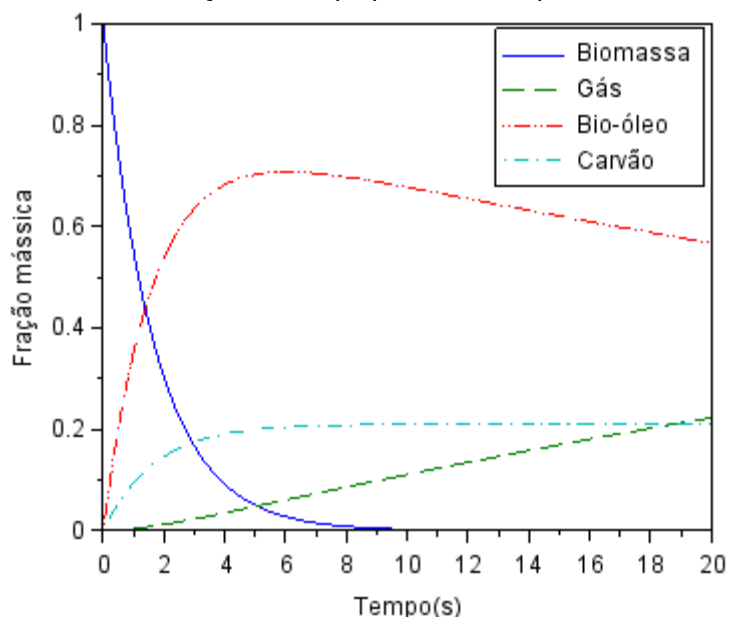
#### **4 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL**

Computacionalmente, por meio da utilização do software científico Scilab®, analisou-se o processo de pirólise da madeira abeto por meio da implementação do modelo utilizado por Velden *et al.* (2008) e descrito na seção 2 deste trabalho. Ressalta-se que não se empregou as soluções analíticas, Equações 6 até 9, mas aplicou-se um método do tipo Runge-Kutta, mais especificamente o método de Adams-Moulton, por meio da utilização da função “ode”, para resolução do sistema de EDOs dado pelas Equações 1 até 4.

Com o objetivo de avaliar o efeito do tempo de reação sobre o processo, analisaram-se gráficos que descrevem o comportamento das frações mássicas da biomassa, bio-óleo, gás e carvão em relação ao tempo para uma temperatura de 750 K (Figura 3). A análise da Figura 3 demonstra que o

consumo total de abeto ocorre em cerca de 8 segundos, além de indicar um crescimento da produção de carvão até 4 segundos de reação, tempo a partir do qual permanece constante. Já a quantidade de produtos voláteis aumenta à medida que o tempo de residência aumenta, crescendo até atingir um máximo. A partir deste ponto, as reações secundárias passam a se tornar relevantes.

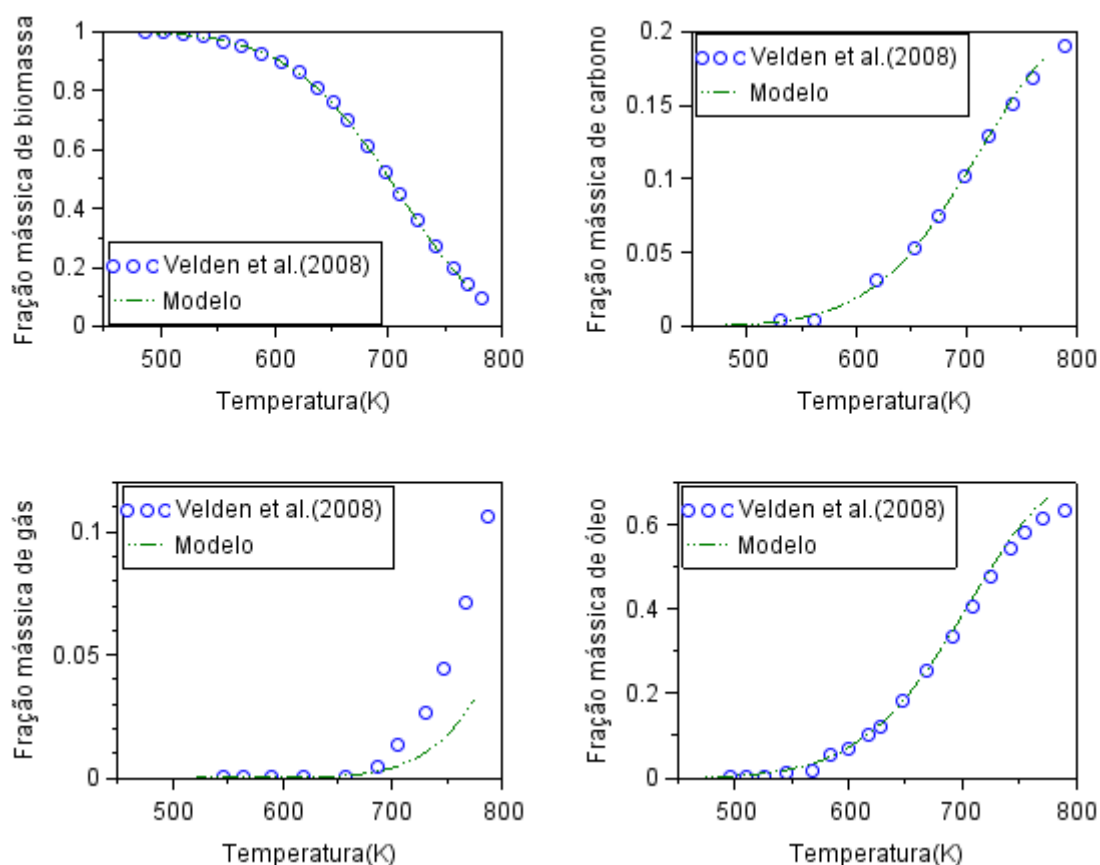
**Figura 3** - Frações mássicas em função do tempo para uma temperatura de 750 K.



**Fonte:** Elaboração própria.

A pirólise rápida ocorre em tempos de residência entre 0,5 s e 10 s (BALAT *et al.*, 2009), e numa faixa de temperatura ótima de 475 K - 775 K (BLASI, 2008). Utilizando-se essa faixa de temperatura, assim como um tempo de residência de 2,5 s, resultou-se na variação das frações mássicas ilustrada nos gráficos da Figura 4. Estes gráficos incluem os resultados obtidos por Velden *et al.* (2008, p. 134), podendo-se observar visualmente uma grande semelhança com os resultados do presente trabalho. Dispondo-se do conceito estatístico de erro quadrático médio, é possível mensurar numericamente o desvio existente entre estes resultados (Tabela 3). A provável explicação para as diferenças observadas consiste na utilização de estimativas para os valores das constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_4$ . Uma abordagem mais coerente seria a obtenção, para cada tipo de biomassa, das expressões destas constantes.

**Figura 4** - Comparação entre as frações mássicas em função da temperatura obtidas por Velden *et al.* (2008, p. 134) e pelo atual trabalho para um tempo de 2,5 s.



Fonte: Elaboração própria.

**Tabela 3** – Erros quadráticos médios entre os valores obtidos neste trabalho e os obtidos por Velden *et al.* (2008) para o bio-óleo, gás, carvão e biomassa.

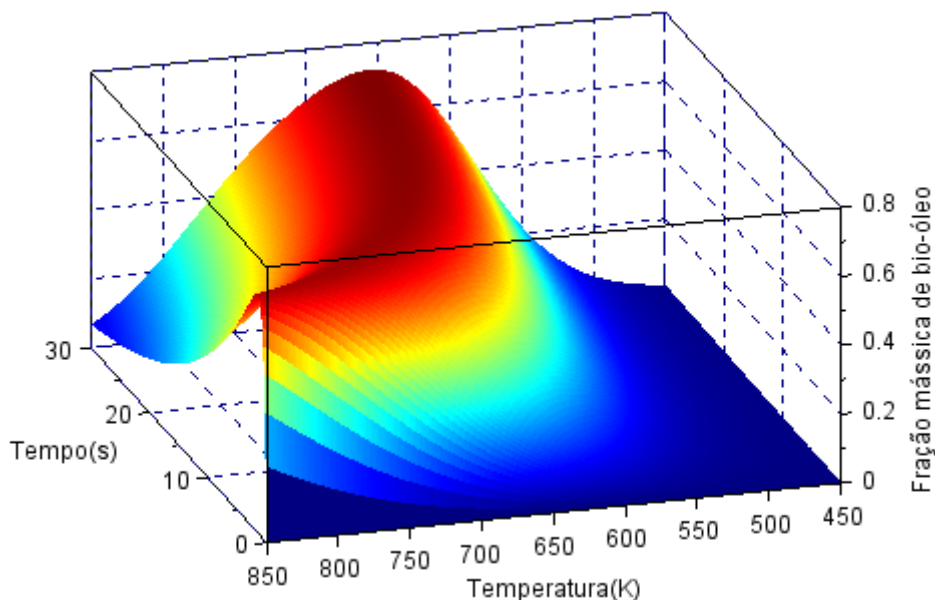
Compostos	Erro quadrático médio
Bio-óleo	0,000384
Gás	0,0006744
Carvão	0,0000091
Biomassa	0,0000141

Fonte: Elaboração própria.

Plotou-se um gráfico 3D, com o auxílio da função “surf”, que permitiu a visualização do efeito conjunto de temperatura e tempo de residência no rendimento da fração mássica de interesse (Figura 5). A região ótima de produção de bio-óleo está evidenciada na região de vermelho intenso no gráfico. Quanto maior o tempo de residência, menor é a temperatura que favorece a produção do bio-óleo, visto que, para um tempo de residência longo, temperaturas muito elevadas favorecem produtos gasosos devido reações secundárias. A Tabela 4 exemplifica este fato, onde a otimização da

temperatura em diferentes tempos de residência para a biomassa abeto foi realizada por meio da utilização da função “fminsearch”.

**Figura 5** - Variação da fração mássica de bio-óleo em função da temperatura e tempo.



**Fonte:** Elaboração própria.

**Tabela 4** – Temperaturas ótimas da pirólise de abetos para diferentes tempos, e temperatura ótima de pirólise de palha para 2,5 segundos.

Tipos de biomassa	Tempos(s)	Temperatura ótima (K)	Fração mássica de bio-óleo
Abeto	2,5	809,38	0,698
	5,0	760,01	0,706
	7,5	733,81	0,710
	10,0	716,27	0,713
Palha	2,5	759,083	0,663

**Fonte:** Elaboração própria.

Na Tabela 4 também se encontra o resultado da otimização da temperatura ao se utilizar a biomassa palha para um tempo de 2,5 s. Velden *et al.* (2008, p. 135) obteve, para a mesma biomassa e tempo de reação, uma temperatura ótima de 763 K e fração mássica de bio-óleo correspondente de 0,658, valores muito próximos aos encontrados neste trabalho. Já para a biomassa abeto, este mesmo autor obteve para 2,5 s uma temperatura ótima e fração de bio-óleo de, respectivamente, 793 K e 0,625. A possível causa para tal considerável diferença já foi comentada anteriormente.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A otimização dos parâmetros do processo (temperatura e tempo) através da modelagem cinética da pirólise da biomassa foi realizada visando-se o rendimento do bio-óleo. Pode-se observar que o resultado da otimização para a biomassa palha foi praticamente idêntico ao obtido por Velden *et al.* (2008), o que indica o sucesso da implementação computacional do modelo utilizado. Entretanto, houve pequenas disparidades em relação a biomassa abeto tanto no que diz respeito a otimização quanto a avaliação do efeito da temperatura nas frações mássicas, sendo estas possivelmente decorrentes de limitações do próprio modelo utilizado para representar esta biomassa.

Como sugestão futura, recomenda-se a aplicação de modelos multicomponentes, como os desenvolvidos por Miller e Bellan (1997) e Ranzi *et al.* (2008), que possibilitam uma descrição mais detalhada da cinética envolvida na pirólise da biomassa.

## REFERÊNCIAS

- ALVARÃES, A. O. **Otimização de processos contínuos para produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.
- ANCA-COUCÉ, A.; MEHRABIAN, R.; SCHARLER, R.; OBERNBERGER, I. Kinetic scheme of biomass pyrolysis considering secondary charring reactions. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 687 – 696, 2014.
- BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for thermos-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 3141 – 3157, 2009.
- BLASI, C. D. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 47 – 90, 2008.

BLONDEAUT, J.; JEANMART, H. Biomass pyrolysis at high temperatures: Prediction of gaseous species yields from an anisotropic particle. **Biomass and Bioenergy**, v. 41, p. 107 – 121, 2012.

DUSSAN, K.; DOOLEY, S.; MONAGHAN, R. Integrating compositional features in model compounds for a kinetic mechanism of hemicellulose pyrolysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 943 – 961, 2017.

MILLER, R. S.; BELLAN, J. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. **Combust Sci Technol**, v. 126, n. 1, p. 97 – 137, 1997.

NOCEDAL, J.; WRIGHT, S.J. **Numerical Optimization**. New York: Springer-Verlag, 1999.

RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A; MIGLIAVACCA, G.; PIERUCCI, S.; SOMMARIVA, S. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4292 – 4300, 2008.

SADHUKHAN, J.; NG, K. S.; MARTINEZ, E. **Biorefineries and Chemical processes. Design, Integration and Sustainability Analysis**. United Kingdom: John Wiley e Sons, 2014.

VELDEN, M. V. D; BAEYENS, J.; BOUKIS, I. Modeling CFB biomass pyrolysis reactors. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 6, p. 128 – 139, 2008.

---

**Edição especial** - XXI ENMC (Encontro Nacional de Modelagem Computacional) e IX ECTM (Encontro de Ciência e Tecnologia dos Materiais)

**Enviado em:** 30 mar. 2019

**Aceito em:** 18 mai. 2019

**Editores responsáveis:** Bianca Neves Machado/ Mateus das Neves Gomes