

ESTUDO DA CINÉTICA DA PIRÓLISE DA MADEIRA DE EUCALIPTO RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE PAPEL

Carolina Doricci Guilherme¹
Graziele Aparecida da Silva Raimundo¹
Prof^ª. Dra. Monica Tais Siqueira D'Amelio Felipe²
Universidade São Francisco
carolina.guilherme@mail.usf.edu.br
graziele.raimundo@mail.usf.edu.br

¹Aluna do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus de Bragança Paulista

²Professor Orientador, Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus de Bragança Paulista.

Resumo. O uso de fontes de energia mais limpa e/ou renovável, tem sido cada vez mais procurado na atualidade. Ademais, as indústrias buscam melhor destino e valor agregado aos seus resíduos. Sob essa ótica, esse projeto, objetiva estudar a cinética da pirólise da madeira residual da produção de papel. Sendo uma forma de biomassa lignocelulósica, é um bom material para o processo de pirólise e obtenção de energia, que pode ser reaproveitada dentro da própria indústria. Neste contexto, realizou-se um estudo da umidade, bem como a realização de Análise Termogravimétrica na madeira úmida e seca, e em taxas de aquecimento diferentes (20°C/min e 80°C/min), afim de trazer um comparativo e conhecer parâmetros como Energia de Ativação e Fator pré-exponencial, auxiliando diretamente no estudo da cinética. Além da Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial, que possibilita conhecer a variação de entalpia da reação. Esses estudos mostraram que a biomassa úmida consome mais energia térmica para liberar água quando comparada à biomassa seca, o que faz com que o aproveitamento energético dessa última seja mais eficiente. Também pode-se observar que a maior taxa de aquecimento apresenta mais massa residual o que indica maior formação de produto sólido do que de voláteis, fazendo com que a menor taxa de aquecimento seja mais eficiente no aproveitamento energético. Portanto, conclui-se que a pirólise pode ser considerada um bom tratamento térmico, inclusive quando a intenção é realizar um aproveitamento energético a partir dos produtos dessa reação.

Palavras-chave: Biomassa; Aproveitamento Energético; Renovável; Energia de Ativação; Fator pré-exponencial.

Abstract.

The use of cleaner and/or renewable energy sources has been increasingly sought after today. Furthermore, industries are looking for a better destination and added value for their waste. From this perspective, this project aims to study the pyrolysis kinetics of waste wood from paper production. As a form of lignocellulosic biomass, it is a good material for the pyrolysis process and for obtaining energy, which can be reused within the industry itself. In this context, a study of moisture was carried out, as well as the performance of Thermogravimetric Analysis in wet and dry wood, and at different heating rates (20°C/min and 80°C/min), in order to bring a comparative and knowing parameters such as Activation Energy and Pre-exponential Factor, helping directly in the study of kinetics. In addition to the Differential Scanning Calorimetry analysis, which makes it possible to know the reaction enthalpy variation. These studies showed that wet biomass consumes more thermal energy to release water when compared to

dry biomass, which makes the energy use of the latter more efficient. It can also be observed that the higher heating rate has more residual mass, which indicates greater formation of solids than volatiles, making the lower heating rate more efficient in energy use. However, it is concluded that pyrolysis can be considered a good thermal treatment, even when the intention is to make an energy use from the products of this reaction.

Key words: Biomass; Energy use; Renewable; Activation Energy; Pre-exponential Factor.

Introdução

A globalização no contexto histórico trouxe um aumento considerável na geração de resíduos sólidos. E estes resíduos, além de muitas vezes se tornarem poluição ambiental por não terem um tratamento adequado, podem trazer um custo muito alto para as indústrias, uma vez que estas precisam pagar pela correta destinação dos resíduos gerados no processo. Portanto, a otimização de um processo tem se tornado cada vez mais relevante. É de extrema importância trazer para este processo, um investimento que pode transformar um problema em um lucro futuro.

A indústria do papel possui grande relevância no cenário econômico nacional, pois ela já possui um dos menores custos de produção, estando entre os maiores produtores de papel do mundo. A matéria prima principal do processo de fabricação do papel é a madeira, que geralmente é plantada em áreas compradas pela própria indústria. No entanto, a madeira que é cortada não é aproveitada totalmente no processo, tendo alguns cortes de madeira como resíduo, que geralmente, são doados para artesãos ou descartados e destinados para aterros.

Dentre muitas soluções viáveis para os resíduos gerados na produção de papel, um reator de pirólise é uma tecnologia de conversão térmica bastante moderna, que consiste na degradação térmica de um material combustível, na ausência completa ou quase completa de oxigênio. Dentre as possibilidades do reaproveitamento energético da pirólise, esta reação pode gerar gases combustíveis, bio-óleo e carvão, que são diferentes tipos de energia útil. No entanto, é necessário um estudo para verificar a viabilidade da cogeração de energia, a partir dos gases que são produtos da reação de pirólise. Os outros subprodutos, como bio-óleo e carvão, além da possibilidade de serem usados como combustíveis, podem ser utilizados para outras finalidades, tais como, adubação orgânica ou material adsorvente em tratamento de efluentes como no caso do carvão, e na substituição de forma parcial em resinas fenólicas no caso do bio-óleo devido a sua composição. Transformar os resíduos de um processo em uma fonte de energia, ou novos subprodutos, agrega-se valor, podendo ser uma nova matéria-prima. Então, ao invés de a empresa ter o custo para destiná-lo ao aterro, o mesmo passa a gerar um lucro como venda ou fonte energética.

Tendo em vista tais fatores, e diante da necessidade que o mercado apresenta, principalmente no setor industrial, de reduzir custos e otimizar ganhos, este trabalho teve como objetivo estudar essa o reaproveitamento energético na indústria do papel, através do estudo da cinética da reação de pirólise do resíduo de madeira proveniente de sua produção. Para isso, o material foi analisado quanto às propriedades como quantidade de umidade e perda de massa no processo de queima. Com a análise termogravimétrica e com o estudo da variação de entalpia da reação, utilizando a análise de calorimetria exploratória diferencial, foi possível sugerir um mecanismo de reação para esse sistema.

Referencial Teórico

Biomassa

É difícil encontrar uma definição geral para o conceito de biomassa, no entanto, é possível dizer, que se refere a qualquer material que seja orgânico e proveniente de plantas ou animais. Ela é formada devido à interação de fatores como CO₂ (dióxido de carbono), ar, água, solo e luz solar com plantas e com animais. É possível diferenciar a biomassa em biológica (proveniente de animais) e botânica (proveniente de plantas), sendo este último o foco desta pesquisa. (BASU, 2010)

Composição e Estrutura da Madeira

A madeira é uma das biomassas mais antigas na aplicação de geração de energia, que na maioria das vezes ocorre por combustão direta, sendo que, até os dias atuais, ainda é uma das fontes de obtenção de energia barata, amplamente utilizada. (DEMIBRAS, 2001 apud. RODRIGUES, 2018)

Entender a composição química do material que será trabalhado é de suma importância para prever seu comportamento, entender sua estrutura e observar se o mesmo será eficiente para a finalidade a que será utilizado. Estudos mostram que, em sua composição elementar, a madeira é composta basicamente por carbono (49 – 50%), hidrogênio (6%), oxigênio (44-45%) e nitrogênio (0,1 – 1%). Além de cálcio, potássio, magnésio (que constituem os minerais existentes na madeira), em menor quantidade. (KLOCK, et. al., 2005)

Quanto à constituição, a madeira é composta por macromoléculas, sendo, em sua constituição principal, em ordem de quantidade: celulose; hemicelulose (Poliose), e lignina. (KLOCK, et. al., 2005).

A celulose é o componente majoritário constituinte da madeira, trata-se de um polímero molecular de alto peso molecular, onde sua unidade repetitiva é conhecida como celobiose (β -D-glucopiranosose). Trata-se de um polissacarídeo insolúvel em ácidos, água, álcalis diluídos e solventes orgânicos. (KLOCK, et. al., 2005)

As hemiceluloses são derivadas principalmente da celulose, mas possui outros monossacarídeos em sua cadeia principal, tais como a manose e a xilose, e possui baixa massa molecular. As polioses da madeira são uma mistura bastante complexa de polissacarídeos como: glucouranoxilanas, arabinoglucouranoxilanas, galactoglucomananas glucomananas, e arabinogalactanas. (KLOCK, et. al., 2005)

A lignina é a fração não-carboidrato da madeira, tratando-se de um polímero aromático, de estrutura complexa, formado por um sistema heterogêneo, sem nenhuma unidade repetidora, com unidades de fenil-propano unidas por ligações Carbono – Oxigênio – Carbono e Carbono – Carbono, com grupos alcoólicos e metoxílicos, sendo um sistema amorfo e ligado às hemiceluloses. (PILO-VELOSO, 2001)

Diferentemente da celulose, a lignina não é formada por todas as plantas; fungos e algas, por exemplo, não a possuem em sua constituição. Ela dá à madeira propriedades como a elasticidade e resistência únicas. Este componente é o terceiro mais abundante na madeira, e quando ela é usada como matéria-prima para carvão, é bastante importante para se obter um rendimento elevado, já que é mais resistente à decomposição térmica devido à sua complexa estrutura. Além disso, produzem carvão com alto teor de carbono por possuírem aproximadamente 65% de carbono em sua composição. Tendo isso em vista, quando se trata de carvão, é importante procurar aquelas madeiras que possuem maior teor de lignina. (KLOCK, et. al., 2005)

Influência do Poder Calorífico e Umidade

Em relação à madeira, sabe-se que sua umidade influencia no poder calorífico de forma direta, principalmente quando o objetivo do processo é gerar energia. Já que quando a madeira não está seca (com umidade), isso acaba diminuindo a quantidade do calor liberado no processo de queima. E esse fato causa a diminuição da eficiência energética, uma vez que parte da energia será redirecionada para que ocorra a evaporação da água (JESUS, 2019).

É possível determinar a umidade do material, a partir de metodologia analítica, onde se pesa a amostra *in natura* e após ser seca em estufa. O percentual de umidade da amostra, pode então ser obtido através da Equação 1. (PIZETTA, 2011)

$$U = \frac{M_u - M_s}{M_s} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde M_u é a massa da amostra úmida, M_s é a massa seca e U é o valor em porcentagem de umidade.

Processo de Pirólise

A pirólise é uma tecnologia térmica, que se trata de um processo de decomposição termoquímica de substâncias ou materiais orgânicos. Ela acontece na ausência total ou quase total de oxidante (oxigênio), onde ocorre a quebra das ligações carbono-carbono e possui como produto do processo uma quantidade grande de compostos que podem ser utilizados em inúmeras aplicações. Dependendo das condições em que a reação ocorre, esse processo produz uma determinada quantidade de produto (VIDAL, 2017).

As principais características do processo de pirólise podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais Características do Processo de Pirólise.

Tipos de Pirólise	Tempo de Residência (s)	Taxa de Aquecimento (K/)	Temperatura (K)	Fração Líquida	Fração Sólida	Fração Gasosa
Lenta	Horas/dia	Baixa	573-773	-	-	-
Convencional	450-550	0,1-1,0	Até 950	30	35	35
Rápida	0,5-1,0	10-200	850-1250	50	20	30
Flash	<0,5	>1000	1050-1300	75	12	13

Adaptada de Vidal, 2017.

O produto derivado da pirólise irá depender do tipo do reator de pirólise, das características físico-químicas da biomassa, e dos parâmetros de operação, tais como (BASU, 2010):

- Estrutura da partícula
- Taxa de aquecimento
- Temperatura de pirólise
- Tempo de residência na zona de reação de pirólise

A composição da biomassa tem uma influência relevante no rendimento da pirólise. Cada um dos três principais constituintes de uma biomassa lignocelulósica tem sua faixa de temperatura de decomposição. A análise de termogravimetria (TGA) e termogravimetria diferencial (DTG) em determinada biomassa, sugere as faixas de temperatura a seguir, para o início da pirólise (BASU, 2010):

- Hemicelulose: 150–350 ° C
- Celulose: 275–350 ° C
- Lignina: 250–500 ° C

Modelos matemáticos para a cinética da reação de pirólise

Quando se fala em passar algum material pelo tratamento térmico da pirólise, faz-se a necessidade de conhecer a cinética envolvida no processo de degradação do material (MESA, 2003 *apud*. FERREIRA, 2013). Realizar o estudo cinético, possibilita que parâmetros como a Energia de Ativação (Ea) e o fator pré-exponencial ou fator de frequência (k₀) possam ser determinados. Para chegar a esses parâmetros é importante realizar análises para conhecer a temperatura em que o material inicia a decomposição, além da perda de massa em função da temperatura (FERREIRA, 2013).

Tendo conhecido a perda de massa e a temperatura inicial de decomposição, pode-se utilizar de modelos matemáticos para conhecer os parâmetros cinéticos que envolvem o processo, a fim de auxiliar, inclusive na determinação do mecanismo que controla a reação (FERREIRA, 2013).

Modelo de Coats-Redfern

Esse modelo, é utilizado para determinar tanto o fator de frequência, quanto a energia de ativação, a partir de gráficos gerados, utilizando a análise termogravimétrica (TG). Esses gráficos são obtidos, utilizando os parâmetros indicados na Tabela 2 (FERREIRA, 2013).

Tabela 2. Modelos Matemáticos.

	Mecanismo	f(α)	g(α)
Reação Química	Primeira Ordem	(1 - α)	-ln(1 - α)
	Segunda Ordem	(1 - α) ²	(1 - α) ⁻¹ - 1
	Ordem n	(1 - α) ⁿ	$\frac{(1 - \alpha)^{1-n} - 1}{1 - n}$
Nucleação-Crescimento	Avrami-Erofeev (A2)	2(1 - α)[-ln(1 - α)] ^{1/2}	[-ln(1 - α)] ^{1/2}
	Avrami-Erofeev (A3)	3(1 - α)[-ln(1 - α)] ^{2/3}	[-ln(1 - α)] ^{1/3}
Difusão	Unidimensional	2α ⁻¹	α ²
	Eq. de Valensi	-ln(1 - α) ⁻¹	(1 - α)ln(1 - α) + α
	Eq. de Jander	$\frac{3}{2}(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	[1 - (1 - α) ^{1/3}] ²
	Eq. de Ginstling-Brounshtein	$\frac{3}{2}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	1 - $\frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
Reação superficial de ambas as fases	Concentração de área	2(1 - α) ^{1/2}	[1 - (1 - α)] ^{1/2}
	Concentração de volume	3(1 - α) ^{2/3}	[1 - (1 - α)] ^{1/2}

Fonte: adaptada de FERREIRA, 2013

Onde α, é obtido pela Equação 2.

$$\alpha = \frac{m_i - m_\tau}{m_i - m_f} \quad (2)$$

A energia de ativação e o fator de frequência são, respectivamente, os coeficientes linear e angular do gráfico $\ln(g(\alpha)/T^2) \times 1/T$, construído a partir da Equação 3 (FERREIRA, 2013).

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{k_0 R}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT_{max}}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Onde k_0 é o fator de frequência, β é a taxa de aquecimento e $T_{m\acute{a}x}$, é a temperatura da reação onde a taxa for máxima.

Modelo de MacCallum e Tanner

Assim como o modelo de Coats-Redfern, o modelo MacCallum e Tanner, também pode ser utilizado para determinar a energia de ativação e fator de frequência utilizando o método de análise de gráfico, a partir dos resultados gerados em análise termogravimétrica. Para este caso, também se utiliza a Tabela 2 e a Equação 2, para determinação de α . (FERREIRA, 2013)

Porém, neste caso, utiliza-se o gráfico $\log g(\alpha) \times 1/T$. A energia de ativação e o fator de frequência são obtidos pela Equação 4.

$$\log g(\alpha) = \log \frac{k_0 E_a}{\beta R} - 0,4828 E_a^{0,4351} - \left(\frac{0,449 + 0,217 E_a}{T}\right) \quad (4)$$

Modelo de Van Krevelen

De forma análoga aos dois últimos modelos citados, este também se utiliza da análise gráfica para determinação da energia de ativação e do fator de frequência, no entanto neste caso, utiliza-se o gráfico $\ln g(\alpha) \times \ln T$, e os parâmetros são obtidos a partir da Equação 5.

$$\ln g(\alpha) = \ln B + \left[\frac{E_a}{RT_{m\acute{a}x}} + 1\right] \ln T \quad (5)$$

Onde, B é obtido pela Equação 6.

$$B = \frac{k_0}{\beta} \left[\frac{E_a}{(RT_{m\acute{a}x})} + 1\right]^{-1} \left[\frac{0,368}{T_{m\acute{a}x}}\right]^{E_a/RT_{m\acute{a}x}} \quad (6)$$

Tendo conhecido o modelo matemático, faz-se possível conhecer os parâmetros cinéticos que compõe o estudo da cinética do processo de pirólise.

Materiais e Métodos

Amostra utilizada

Para a realização dos procedimentos de análise térmica, bem como para a realização da determinação de umidade, foi utilizada serragem de madeira, preparada a partir de tora de lenha de Eucalipto comercial, que foi serrada com o auxílio de uma serra Starrett.

Preparo das amostras

Os pedaços de madeira de Eucalipto foram serrados com o auxílio de uma serra, até obter a serragem da madeira. As cascas do material, também foram picadas em pedaços reduzidos e não uniformes.

Teste de Determinação da Umidade

Foi utilizada a balança analítica KERN modelo D-7470, e uma estufa da FANEM, modelo ORION 515. Inicialmente, a serragem *in natura* foi pesada em balança analítica, e a massa foi então colocada em estufa, para secagem, a uma temperatura de 100°C, por 48 horas, após esse período, a amostra foi novamente pesada.

Após ter anotado a massa obtida, utilizou-se a Equação 1 para determinar a quantidade, em porcentagem, da umidade da madeira.

Análise Termogravimétrica (TG)

Foi utilizado o equipamento da Netzsch, modelo TG 209 F1 Íris para a análise termogravimétrica (TG, do inglês *Thermogravimetry Analysis*).

Foram realizadas quatro análises diferentes no equipamento, sendo a primeira com a amostra úmida e range de variação de temperatura de 20°C/min, a segunda ainda com amostra úmida e range de 80°C/min, e uma terceira e quarta análise com a amostra seca e ranges de 20°C/min e 80°C/min, respectivamente. Realizou-se um processo de simulação de uma pirólise rápida, para cada análise de acordo com os parâmetros da Tabela 1, com vazão de Nitrogênio de 20 mL/min. O tempo de residência para cada análise foi de 47 min, para o range de temperatura de 20°C/min e de 11 min no range de 80°C/min.

Com os dados da perda de massa obtidos pela análise, foram construídos os gráficos de cada modelo e calculada a Energia de Ativação (E_a) e o Fator de Frequência (k_0).

Determinação do Fator de Frequência e da Energia de Ativação

Com os dados obtidos nas análises de TG, aplicaram-se 4 diferentes modelos matemáticos: Basu, Coats-Redfern, MacCallum-Tanner e Van Krevelen que possibilitaram a determinação da energia de ativação e do fator de frequência.

Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi utilizado o equipamento da Netzsch, modelo DSC 204 F1 Phoenix para a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*).

Inicialmente foi realizada a Calibração do Equipamento, utilizando padrões conhecidos. Foram realizadas três análises no equipamento, sendo as duas com range de temperatura de 20°C/min, uma com a amostra úmida e outra com a amostra seca, respectivamente e uma com a amostra seca e range de 80°C/min. Foi utilizado os parâmetros baseados na simulação de pirólise no TGA, com vazão de Nitrogênio de 20 mL/min. O tempo de residência foi de 47 min, para o range de temperatura de 20°C/min e de 11 min no range de 80°C/min.

Os dados gerados na análise, foram utilizados para realizar a determinação da variação de entalpia através do *software* Proteus.

Determinação da Variação de Entalpia

Considerando a linha base da curva de DSC, a variação de entalpia pode ser calculada baseada na integração numérica de picos endotérmico e exotérmico, isto é, determinar a área abaixo do pico. Essa variação de entalpia pode ser calculada através da Equação 7 (BROWN, 2001):

$$\Delta H_s = \frac{AK}{m} \quad (7)$$

Onde A é a área integrada pelo *software* Proteus, K é o fator de calibração que deve ser calculado considerando uma entalpia conhecida relacionada a uma área medida, de um padrão de calibração, como o evento de fusão do índio por exemplo, e m é a massa da amostra (BROWN, 2001).

A Equação 8 refere-se ao cálculo do fator K de calibração, onde o primeiro parâmetro importante para a que essas equações possam ser correlacionadas, é que na calibração seja utilizada a mesma taxa de aquecimento que será utilizada na amostra (BROWN, 2001):

$$K = \Delta H_{fusion,calibrant} \cdot \frac{m_c}{A_c} \quad (8)$$

Onde $\Delta H_{Fusion,calibrant}$ é referente a entalpia de fusão do padrão utilizado na calibração, m_c e A_c , são respectivamente a massa e área do pico do padrão de calibração. Outro fator relevante para o cálculo, é que o evento térmico do padrão ocorra em uma temperatura próxima do evento térmico da amostra em que se deseja conhecer a variação de entalpia. (BROWN, 2001).

Resultados e Discussão

Caracterização da biomassa

Após a serragem da tora de Eucalipto, uma amostra do material foi submetida à secagem e o resultado obtido do tratamento de secagem está apresentado na Tabela 3. A umidade da amostra foi determinada pela Equação 1.

Tabela 3 – Umidade da biomassa

Massa úmida (M _U)	Massa seca (M _S)	Umidade %
3,0059	2,7569	9,03%

A Tabela 3 mostra que quando seca, a madeira diminui sua massa, apresentando uma diferença de 0,249g. Em porcentagem, observa-se que a quantidade de água é inferior a 10%.

De acordo com estudos, quando a madeira possui uma grande quantidade de umidade (20 -30%), seu uso no processo de pirólise com o intuito de aproveitamento energético se torna inviável, já que a secagem durante o tratamento térmico acaba consumindo muita energia. (REZENDE *et.al.*, 2010 *apud.* SILVA, 2019)

No entanto, pode-se observar que a amostra analisada possui uma porcentagem baixa. Fato que pode estar relacionado a ter sido utilizada uma madeira comercial, que geralmente fica exposta ao sol, causando uma secagem previa no material. Esta porcentagem obtida ainda possibilita o processo térmico com uma certa eficiência. Porém, ainda assim, esse material pode

ser submetido ao processo de secagem, melhorando ainda mais o aproveitamento energético, levando em conta o gasto ainda menor de energia no início do processo, devido à baixa quantidade de umidade.

Estudo da cinética da reação através de análise termogravimétrica

As Figuras 1 e 2 mostram os gráficos com as curvas de DTG e TG, respectivamente, em atmosfera inerte (N_2), obtidos a partir das amostras úmidas e secas com taxas de $\beta = 20$ °C/min, e $\beta = 80$ °C/min, para estudo da cinética não-isotérmica da pirólise de biomassa.

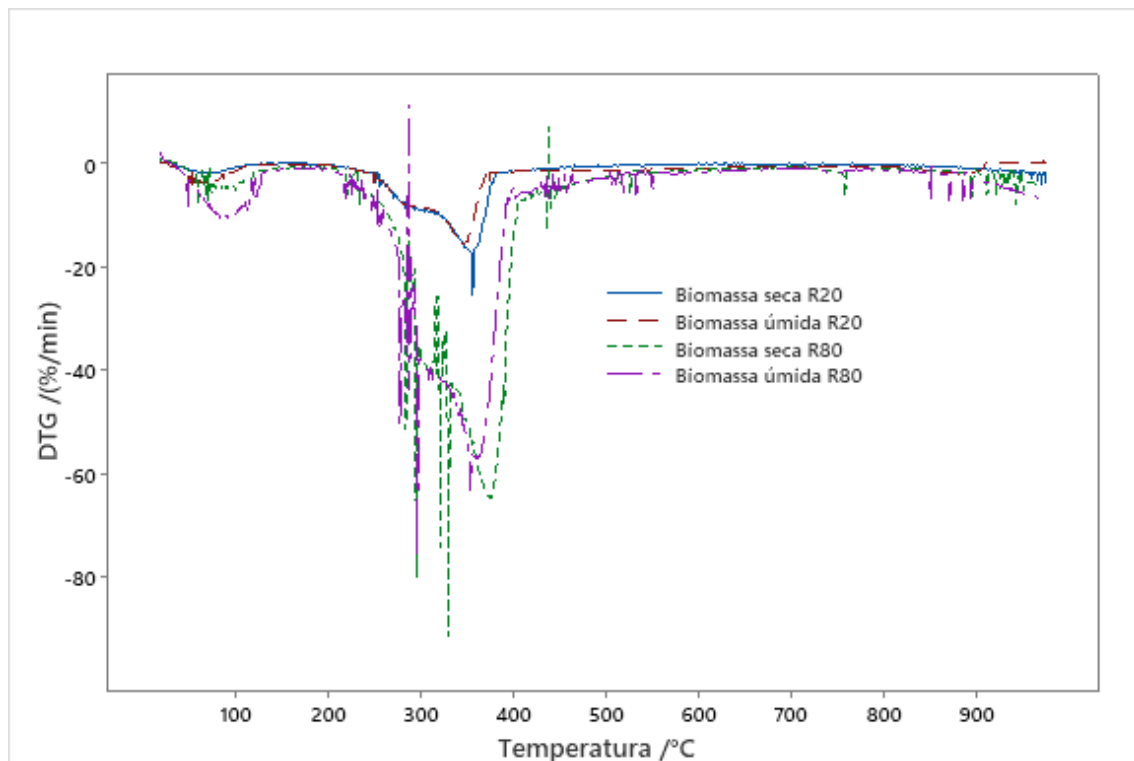


Figura 1 – Gráfico de DTG: Sobreposição das curvas de Serragem de Eucalipto úmida e seca, com taxas de $\beta = 80$ °C/min e de $\beta = 20$ °C/min

Na curva de DTG da Figura 1, é possível obter os picos de máxima reação, apresentados na Tabela 4, onde a taxa de variação de massa é máxima. Estes picos ocorreram com maior intensidade no intervalo de temperatura de 200 a 500 °C. Nas curvas de taxa de aquecimento rápida ($\beta = 80$ °C/min), foi possível visualizar a ocorrência de mais picos de máxima reação do que nas curvas de taxa de aquecimento lenta.

Tabela 4 – Picos de máxima reação

Biomassa	Temperaturas de máximo [°C]
Serragem seca ($\beta = 80$)	283,7
	295,2
	321,1
	329,9
	374,8
Serragem úmida ($\beta = 80$)	277,7
	296,1
	353,8
Serragem seca ($\beta = 20$)	356,4
Serragem úmida ($\beta = 20$)	343

Na curva da serragem seca ($\beta = 80^\circ\text{C}/\text{min}$), é possível observar baixa perda de umidade em temperatura de aproximadamente 100°C , o que já era esperado, já que se trata de uma amostra seca. Nesta curva os primeiros picos de máxima reação começaram a ocorrer a partir de 280°C , nesta temperatura pode ocorrer a conversão térmica da Lignina, que inclusive é um dos componentes mais difíceis de desidratar dentre os três principais componentes da biomassa de madeira, o que pode explicar a presença de umidade na amostra, mesmo após a secagem (KUDO AND YOSHIDA, 1957, *apud* BASU, 2010). Em relação aos estágios de pirólise, pode-se analisar que neste estágio inicial, que ocorre após o estágio de secagem, acima de 100°C até aproximadamente 300°C , pode ter ocorrido liberação de gases de baixo peso molecular, tais como CO e CO_2 , e ainda liberação de água, dependendo do teor de umidade que estava presente na Lignina. Portanto até o quarto pico de máxima ($T = 329,9^\circ\text{C}$) pode ter ocorrido o início da conversão térmica da Hemicelulose e Celulose, sobrepostos, e a formação de gases. Já os últimos três picos que estão em $T > 300^\circ\text{C}$, que estão em um estágio intermediário de pirólise, podem representar a pirólise primária, que é onde parte das moléculas se transformam em carvão primário, gases condensáveis, não condensáveis e bio-óleo (BASU, 2010). O quarto pico ($T = 374,8^\circ\text{C}$), pode ser referente à despolimerização e cisão da Celulose, que ocorre acima de 300°C , a uma taxa de aquecimento rápida, portanto, esta reação de despolimerização e cisão pode ter ocorrido de forma preferencial, mas não deixando de ocorrer de forma sobreposta a reação da conversão térmica da Lignina (BASU, 2010). Acima de 800°C ainda é possível visualizar a ocorrência de mais alguns picos de perda de massa, mas menos intensos dos que se encontram no intervalo de interesse. Porém estes picos podem ser referentes a um estágio final de pirólise, que envolve o craqueamento de voláteis em gases não condensáveis e carvão. (REED, 2002. *apud* BASU, 2010).

Na curva da serragem úmida ($\beta = 80^\circ\text{C}/\text{min}$), inicialmente houve um pico maior em relação à curva de serragem seca ($\beta = 80^\circ\text{C}/\text{min}$), próximo à temperatura de 100°C , pico referente à perda de umidade, o que era esperado, pois a amostra não foi previamente seca. De acordo com o gráfico da Figura 1, pode-se analisar que houve ocorrência de 3 grandes picos de máxima reação, e as temperaturas destes picos podem ser observadas na Tabela 2. Os dois primeiros picos podem ter sido referentes à decomposição da Lignina e Hemicelulose e também provavelmente se referem ao estágio inicial de pirólise. Já o terceiro pico pode ser referente ao início do estágio intermediário, despolimerização e cisão da Celulose, de forma preferencial devido à taxa rápida de aquecimento, não deixando de ocorrer de forma sobreposta, os picos

de máxima reação da conversão térmica da Lignina (BASU, 2010). Nesta curva também foi possível observar a ocorrência de reações acima de 800°C, que podem ser referentes ao estágio final de pirólise muito parecido com o que ocorreu na serragem seca ($\beta = 80^\circ\text{C}/\text{min}$). Portanto, a maior diferença entre essas duas curvas de mesma taxa de aquecimento, é o pico de perda de umidade, que se mostrou maior na amostra úmida do que na amostra seca. Os dois ensaios de pirólise com $\beta = 80^\circ\text{C}/\text{min}$, favoreceram a despolimerização e cisão da Celulose, devido à taxa rápida, junto com a conversão térmica da Lignina que não depende tanto da taxa de aquecimento (BASU, 2010).

Na curva da serragem seca ($\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$), houve baixa ocorrência de picos de máxima reação. O pico de perda de umidade se mostrou quase que imperceptível, porém este era o esperado para a amostra seca. Mas foi possível analisar um pico de máxima reação que ocorreu em 343°C. Devido a uma área mais larga, pode-se dizer que, este pico foi referente à conversão térmica da Hemicelulose de forma rápida, desidratação da Celulose, e conversão térmica da Lignina, sendo as duas primeiras reações identificadas no início da concavidade, e a última no pico máximo. As duas primeiras reações podem ter ocorrido de forma preferencial, devido à taxa de aquecimento mais lenta, que favorece esta reação, mas estas duas reações iniciais podem ter ocorrido de forma sobreposta, e por isso a dificuldade de visualização (BASU, 2010). Também deve ter ocorrido a sobreposição dos estágios inicial e intermediário da pirólise, pois ambos ocorrem em faixas de temperatura parecidas. Nesta curva também foi possível notar poucas reações acima de 800°C, mas que também podem representar um estágio final de pirólise, de forma menos intensificada (BASU, 2010).

Na curva da serragem úmida ($\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$), a concavidade do pico de perda de umidade foi maior em relação a amostra seca com a mesma taxa de aquecimento, como esperado, houve a ocorrência de um pico de máxima em 356,4°C, onde o evento ocorrido pode ser compreendido como o mesmo que ocorreu na curva da serragem úmida na mesma taxa, devido à proximidade entre eles, porém nesta curva não foi possível notar reações expressivas acima de 800°C.

Na Tabela 5, referente aos dados do gráfico de TG da Figura 2, é possível analisar a perda de massa, as temperaturas de início e fim da conversão térmica e a massa residual de cada caso

Tabela 5 – Informações sobre o gráfico de TG

Curva	Tonset [°C]	Tend [°C]	Diferença de massa [%]	Massa residual [%]
Biomassa úmida R20	286,3	376,4	-59,96	0,88
Biomassa seca R20	301,6	377,2	-64,79	5,8
Biomassa úmida R80	275,5	399,5	-60,19	13,4
Biomassa seca R80	272,7	446	-67,81	13,46

A curva referente à amostra seca com taxa de $\beta = 80^\circ\text{C}/\text{min}$, foi a que apresentou maior perda de massa e também maior massa residual, ou seja, sugere que parte da perda da massa durante a reação de pirólise, pode não ter se transformado totalmente em voláteis, mas em carvão ou cinzas. A perda de massa ser maior nas amostras secas é justamente devido à umidade, quando a amostra contém muita água é necessário uso de grande energia advinda do calor fornecido para amostra, retirar a água da amostra. E tendo em vista que a quantidade de energia (Calor), fornecida para as amostras foram iguais, a conversão térmica da amostra foi realizada com mais energia do que as que ocorreram com amostra úmida, e isso possibilitou a ocorrência das reações que necessitam de mais energia para quebrar ligação ocorrerem de forma mais intensa. Foi possível notar também a divisão dos estágios de pirólise, onde no início

da curva há o estágio de secagem, seguido do estágio inicial até 300°C, o estágio intermediário acima de 300°C e o estágio final acima de 800°C (BASU, 2010).

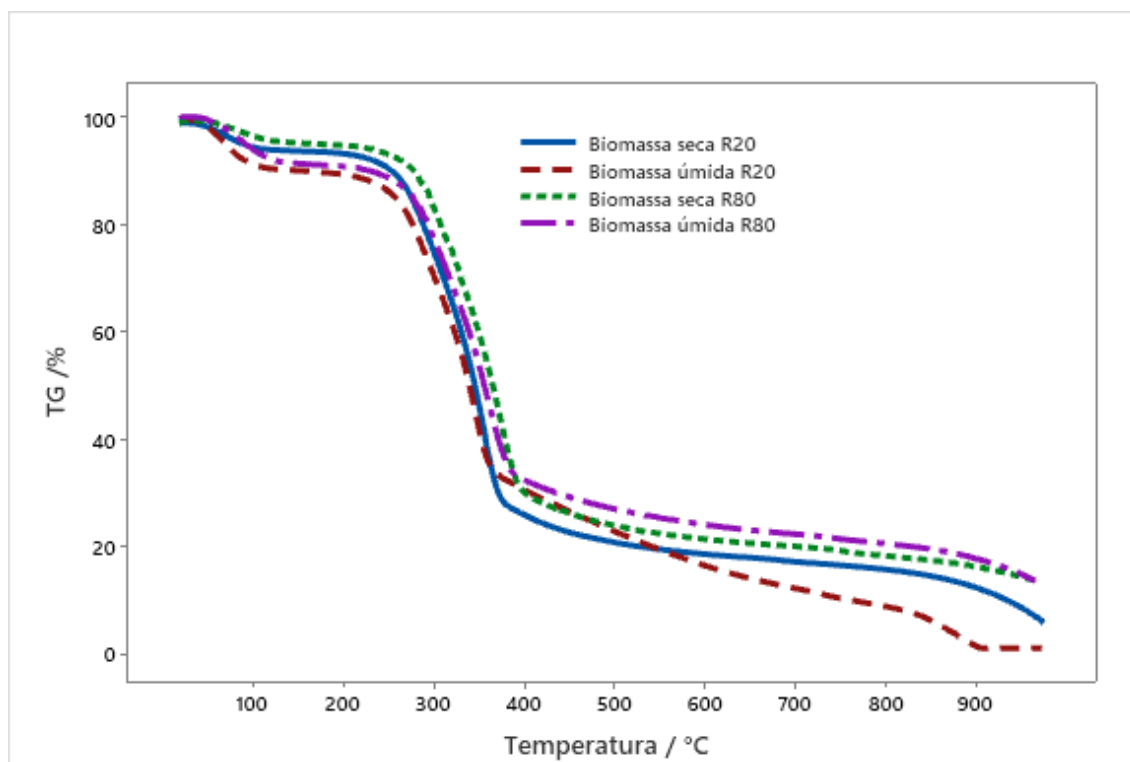


Figura 2 – Gráfico de sobreposição das curvas de TG: Serragem de Eucalipto úmida e seca, com taxas de 80°C/min e de 20°C/min.

Outro fator importante sobre o gráfico da Figura 2, é a comparação entre as curvas biomassa seca R20 e biomassa úmida R20, que se referem a serragem seca com $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ e úmida $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente. Observa-se o favorecimento da formação de produto gasoso, devido à baixa massa residual. Quando a taxa de aquecimento foi mais lenta, isso pode ter ocorrido devido ao favorecimento da reação de conversão térmica da Hemicelulose, consequência à baixa taxa de aquecimento, sendo que a Hemicelulose produz menos carvão e mais gases, e ao favorecimento de uma reação secundária de desidratação da Celulose, que também ocorre em taxas de aquecimento lenta, e através de várias etapas produz carvão e gases não condensáveis, tais como vapor de água, dióxido de carbono e monóxido de carbono (BASU, 2010). Quando a taxa de aquecimento é mais rápida estas reações não são favorecidas, ocorre o favorecimento apenas de uma reação terciária de despolimerização e cisão da Celulose, formando assim vapores e gases condensáveis, incluindo alcatrão e Levoglucosan (BASU, 2010).

A partir do resultado da análise termogravimétrica, foi possível calcular a fração de material pirolisado, através da Equação 2, e então realizar os cálculos dos modelos matemáticos apresentados na Tabela 2, os quais são os mecanismos mais utilizados para reações em estado sólido (FERREIRA, 2013). Estes mecanismos foram calculados para os quatro casos estudados, amostra seca e úmida, e com taxas de $\beta = 20$ e $80^\circ\text{C}/\text{min}$, para cada método matemático. Os valores de R^2 (coeficiente de correlação) para os gráficos de Coats Redfern, Van Krevelen e McCaullem Tanner podem ser observados nas Tabelas 6, 7 e 8, respectivamente, onde o coeficiente de correlação, que expressa o mecanismo que mais se aproxima do mecanismo controlador da cinética da reação de pirólise, é o valor de que mais se aproxima de 1. Para confirmar tal afirmação foram então selecionados 2 valores de R^2 para

cada caso, sendo o maior, ou seja, mais próximo de 1 e o menor entre os maiores, que são os valores grifados em amarelo (FERREIRA, 2013).

Tabela 6 – Coeficientes de Correlação para o método Coats Redfern

Mecanismo	Serragem úmida ($\beta=20$)	Serragem úmida ($\beta=80$)	Serragem seca ($\beta=20$)	Serragem seca ($\beta=80$)
Primeira ordem	0,7909	0,7909	0,7909	0,7909
Segunda ordem	0,892	0,892	0,892	0,892
Terceira ordem	0,9195	0,9195	0,9195	0,9195
Avrami-Erofeev(A2)	0,9881	0,9922	0,9931	0,9483
Avrami-Erofeev(A3)	0,9771	0,9847	0,9896	0,9015
Unidimensional	0,8601	0,9131	0,812	0,9198
Eq. De Valensi	0,8276	0,8797	0,7646	0,8946
Eq. De Jander	0,7889	0,8355	0,7046	0,8600
Eq. De Ginstling- Brounshtein	0,8146	0,8651	0,7452	0,8833
Concentração de área	0,9859	0,9947	0,9859	0,9775
Concentração de volume	0,9901	0,9958	0,9939	0,9733

Tabela 7 – Coeficientes de Correlação para o método Van Krevelen

Mecanismo	Serragem úmida ($\beta=20$)	Serragem úmida ($\beta=80$)	Serragem seca ($\beta=20$)	Serragem seca ($\beta=80$)
Primeira ordem	0,9965	0,9956	0,7909	0,9792
Segunda ordem	0,9911	0,9936	0,892	0,9864
Terceira ordem	0,9813	0,9841	0,9195	0,9823
Avrami-Erofeev(A2)	0,9965	0,9956	0,9982	0,9792
Avrami-Erofeev(A3)	0,9965	0,9956	0,9982	0,9792
Unidimensional	0,9944	0,9844	0,9957	0,9514
Eq. De Valensi	0,996	0,9898	0,9979	0,9626
Eq. De Jander	0,9967	0,9941	0,9988	0,9615
Eq. De Ginstling- Brounshtein	0,9964	0,9916	0,9984	0,9666
Concentração de área	0,9944	0,9844	0,9957	0,9514
Concentração de volume	0,9944	0,9844	0,9957	0,9626

Tabela 8 – Coeficientes de Correlação para o método McCaullem Tanner

Mecanismo	Serragem úmida ($\beta=20$)	Serragem úmida ($\beta=80$)	Serragem seca ($\beta=20$)	Serragem seca ($\beta=80$)
Primeira ordem	0,9945	0,9965	0,9959	0,9792
Segunda ordem	0,9857	0,9903	0,9818	0,9864
Terceira ordem	0,9732	0,9776	0,961	0,9799
Avrami-Erofeev(A2)	0,9945	0,9965	0,9959	0,9792
Avrami-Erofeev(A3)	0,9945	0,9965	0,9959	0,9792
Unidimensional	0,9962	0,9899	0,9979	0,9514
Eq. De Valensi	0,9966	0,9938	0,9986	0,9626
Eq. De Jander	0,996	0,9964	0,9979	0,9746

Eq. De Ginstling-Brounshtein	0,9965	0,9949	0,9986	0,9666
Concentração de área	0,9962	0,9899	0,9979	0,9514
Concentração de volume	0,9962	0,9899	0,9979	0,9626

Na Tabela 9 podem ser observados os valores de Energia de ativação (Ea), e os valores da constante pré-exponencial (k_0) para cada mecanismo de cada método estudado.

Para o método de Coats Redfern estes são os menores valores de Ea que foram obtidos através da equação da reta, do mecanismo que forneceu os coeficientes de correlação mais próximos de 1, pelos gráficos gerados por $\ln(g(\alpha)/T^2) \times 1/T$, pois os valores calculados para Ea, com os coeficientes de correlação mais distante de 1 foram valores maiores, o que não descreve a cinética da reação e isso já era o esperado, pois as reações sempre procuram o caminho mais fácil, ou seja, o caminho que necessita de menos energia para vencer as barreiras e a reação ocorrer.

O método de Van Krevelen, não forneceu valores de k_0 que sejam favoráveis à probabilidade de ocorrência da reação, sendo que em relação à energia de ativação (Ea), os menores valores obtidos foram através da equação da reta dos mecanismos que forneceram os valores mais próximos de 1 para o coeficiente de correlação (R^2), pelos gráficos gerados por $\ln g(\alpha) \times \ln T$, o fato de o k_0 ter resultado em um valor menor que 1, significa o mecanismo sugerido pelo modelo não ocorre na reação de pirólise.

No método de McCaullem Tanner, estes valores obtidos de energia de ativação (Ea) e k_0 , foram obtidos através da equação da reta, dos mecanismos que forneceram os coeficientes de correlação mais próximos de 1, pelos gráficos gerados por $\ln(g(\alpha)/T^2) \times 1/T$. Se comparados os métodos de Coats Redfern e McCaullem Tanner, pode-se dizer que o método de Coats é o que melhor representa os valores de energia de ativação (Ea), e os valores da constante pré-exponencial (k_0) que é a fração de colisões com energia suficiente para reagir, pois os valores de Ea foram baixos o que significa que seria uma reação mais fácil para a ocorrência da conversão térmica. Além de precisarem vencer uma barreira energética menor, foram obtidos todos através do mesmo mecanismo, sugerindo o mecanismo de reação superficial de concentração de volume.

Tabela 9 – Valores de Ea e k_0

	Coats Redfern		Van Krevelen		McCaullem Tanner	
	Ea [KJ/mol]	k_0 [min ⁻¹]	Ea [KJ/mol]	k_0 [min ⁻¹]	Ea [KJ/mol]	k_0 [min ⁻¹]
Biomassa						
Serragem seca ($\beta=20$)	10,57	0,009	68,13	0	25,41	1,824
Serragem úmida ($\beta=20$)	5,74	0,656	6,85	0,1904	21,91	1,922
Serragem seca ($\beta=80$)	10,24	0,037	-13402,3	0	19,81	15,872
Serragem úmida ($\beta=80$)	10,07	0,036	56,16	0	21,9	13,638

Estudo das energias envolvidas através de Calorimetria Diferencial

Dentre os padrões que são utilizados para a calibração do equipamento DSC, foram utilizados para a calibração Índio (In), Zinco (Zn) e Estanho (Sn), que são padrões que possuem suas respectivas temperaturas de fusão próximas às temperaturas dos eventos endotérmicos e exotérmicos da biomassa (BROWN, 2001). As temperaturas de fusão, e suas entalpias correspondentes podem ser visualizadas na Tabela 10. O fator K foi calculado através da Equação 8.

Tabela 10 – Entalpia e Temperatura de fusão dos padrões

Substância padrão	massa [mg]	Área [uVs/mg]	Tmelting [°C]	$\Delta H_{\text{calibrant}}$ [J/g]	K [J/g*uVs]
Índio	12,045	108,8	156,6	28,71	3,178418658
Zinco	12,182	330,9	419,6	108,6	3,998081596
Estanho	14,885	220,7	231,9	60,55	4,083764159

Fonte: Adaptado de BROWN, 2001.

O gráfico obtido na análise de DSC com a amostra úmida e seca, foram realizados apenas com a taxa de aquecimento mais lenta, $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$, pois segundo o estudo realizado, é através da taxa mais lenta que se obtém o produto desejado, neste caso, são os gases para geração de energia. As duas curvas, tanto da amostra úmida como da seca, podem ser visualizadas na Figura 3.

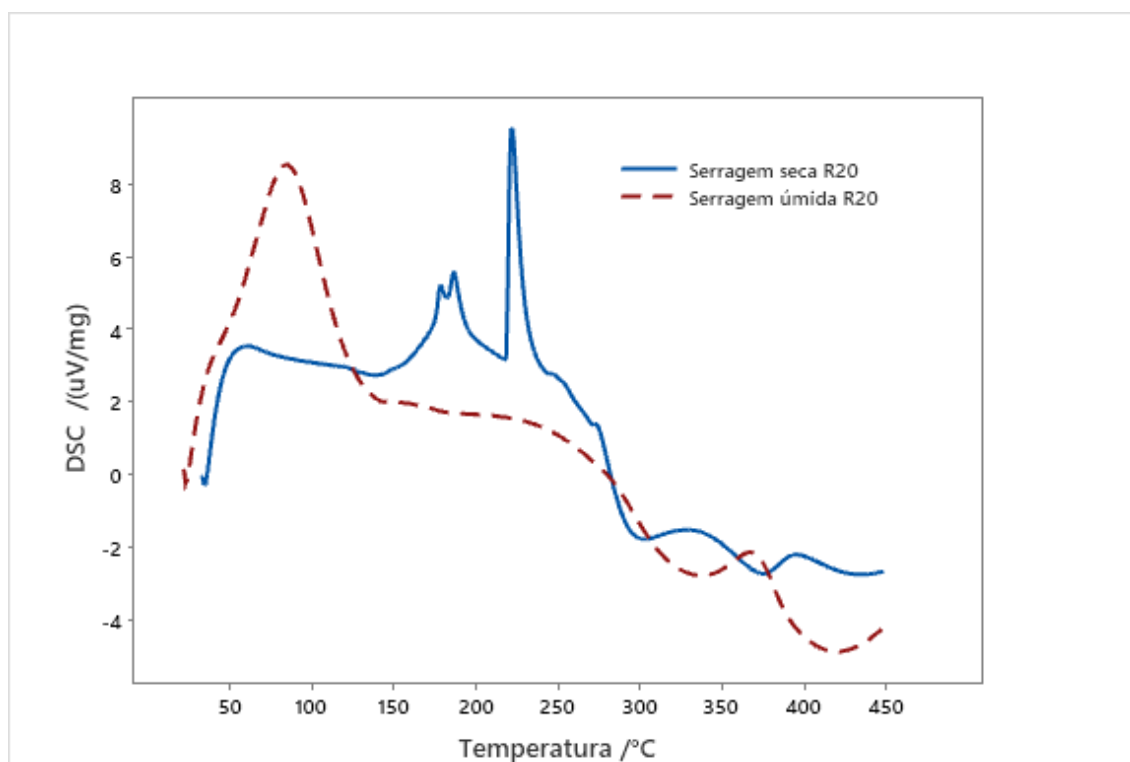


Figura 3 – Gráfico de sobreposição das curvas de DSC: Serragem de Eucalipto úmida e seca, com taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os eventos de conversão térmica onde houve a perda de massa, ocorreram na mesma faixa de temperatura em que a amostra foi submetida no DSC, porém o DSC não possui uma balança para calcular a massa no instante em que ocorre o sinal endotérmico ou exotérmico. Portanto foram utilizados os valores de porcentagem de perda de massa obtidos pelo TG, para calcular a variação de massa que ocorreu durante o sinal, e a massa da Equação 14 foi substituída pela variação de massa calculada. Foram realizados os cálculos de variação de entalpia, que fornecem valores aproximados para a variação de entalpia, realizados utilizando a Equação 7, onde o fator K foi calculado através dos padrões já apresentados na Tabela 10, e a massa usada para os cálculos foi a massa perdida no evento, ou seja a variação de massa que ocorreu na faixa de temperatura da conversão térmica e a área dos picos foi calculada através do *software* Proteus, os resultados dos cálculos podem ser observados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 – Variação de entalpia das áreas endotérmicas do gráfico de DSC.

Curva	Serragem seca R20		Serragem úmida R20
Temperatura de pico [°C]	178 e 186,1	221,4	86,4
Área [uVs/mg]	147	205,6	1076
Δm [mg]	0,072	0,276	0,53
ΔH [J/g]	8342,79	3047,01	6458,66

Tabela 12 – Variação de entalpia das áreas exotérmicas do gráfico de DSC.

Curva	Serragem seca R20		Serragem úmida R20
Temperatura de pico [°C]	301 e 374,7	338,4	412,5
Área [uVs/mg]	-603,6	-241,4	-228
Δm [mg]	3,001	2,647	0,354
ΔH [J/g]	-804,12	-364,56	-2577,1

Analisando a Tabela 11, nota-se que o consumo energético na amostra seca foi aproximadamente duas vezes maior do que na amostra úmida, já em relação à localização dos picos endotérmicos no gráfico de DSC, é visível que a amostra úmida consumiu energia até próximo de $T=150^{\circ}\text{C}$, não demonstrando um consumo considerável acima desta temperatura, o que pode indicar que o consumo energético foi majoritariamente para perda de umidade.

Se forem considerados os resultados de energia de ativação do método de Coats, pode-se dizer que a reação endotérmica para liberação de água interfere na energia de ativação, que foi consideravelmente mais baixa, quase a metade da energia de ativação da biomassa seca, isto significa que a reação de perda de umidade é uma reação que precisa de menos energia para ocorrer do que a reação de conversão térmica. Não está sendo afirmado que a reação de conversão térmica não ocorreu na amostra úmida, mas que majoritariamente a biomassa consumiu energia para liberar a água, e na temperatura de início de pirólise a amostra já havia usado grande parte da energia que foi adicionada ao sistema, para a reação de perda de umidade, ou seja, já não havia muito mais energia térmica para ser consumida pela amostra para o início da reação de pirólise.

A Tabela 12 fornece os valores de energia térmica gerados pela reação, a reação de pirólise não é uma reação majoritariamente exotérmica, diferente da combustão, sendo assim sua valoração energética normalmente está associada aos produtos finais, que geralmente possuem maior densidade energética do que a biomassa, portanto a energia térmica que foi gerada na reação, nos dois casos, foi menor do que a energia térmica consumida pela reação.

A partir destes resultados é possível validar a teoria que foi discutida neste artigo, de que a pirólise, ao contrário da combustão é uma reação não exotérmica majoritariamente, portanto, a geração de energia através da pirólise está relacionada à produção de diferentes produtos com densidade energética maior do que a da biomassa utilizada no processo, através da quebra de grandes moléculas complexas em várias moléculas menores. O carvão é a fração de produto sólido, que é composto por carbono majoritariamente (85%), mas pode conter um pouco de Oxigênio e Hidrogênio (Diebold and Bridgwater, 1997. apud BASU, 2010). O bio-óleo ou alcatrão é a fração líquida dos produtos, é um líquido preto, que contém até 20% de água, é uma mistura de hidrocarbonetos complexos com grandes quantidades de oxigênio e água (Diebold et al., 1997. Apud BASU, 2010). A fração gasosa é composta por gases condensáveis (vapor), e gases não-condensáveis (gás primário), os vapores são compostos de moléculas mais pesadas, que condensam quando submetidas a baixas, fazendo com que o

rendimento líquido aumente, a fração de gases não-condensáveis contém gases de baixo peso molecular, tais como, Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de Carbono (CO₂), Metano (CH₄), Etano (C₂H₆), Etileno (C₂H₄), etc (BASU, 2010).

Conclusão

Este estudo possibilitou conhecer e estudar a cinética que envolve o processo de pirólise da madeira, biomassa lignocelulósica que é matéria-prima da produção do papel, com o intuito de observar o aproveitamento energético, a partir dos produtos gerados no processo de queima.

Para tanto, foram analisados parâmetros que poderiam influenciar na eficiência energética final do processo. Portanto, foi medida a quantidade de umidade contida na madeira de Eucalipto, através do método de secagem em estufa, onde obteve-se uma porcentagem inferior a 10%. Mesmo sendo uma quantidade menor do que a literatura indica que influencia negativamente no processo, ainda assim, foi analisada a influência desse valor para no aproveitamento final de energia.

Foi realizada uma Análise Termogravimétrica (TG) no material úmido e seco, com taxas diferentes de aquecimento, que possibilitou, a partir de modelos matemáticos conhecer parâmetros como a Energia de Ativação e Fator pré-exponencial. Onde posteriormente, a partir de análises de gráficos gerados para os modelos analisados, foi possível observar que para a madeira úmida, houveram picos iniciais que indicam um gasto de energia para liberar a água do material, o que não ocorreu na madeira seca, o que demonstra que, a decomposição térmica com a madeira seca, com o intuito de aproveitamento energético é mais eficiente.

Também, a partir dessa análise, foi realizada uma comparação entre diferentes taxas de aquecimento (20°C/min e 80°C/min), onde observou-se que a menor taxa de aquecimento, quando se fala em aproveitamento energético, é mais eficiente. Considerando que a taxa de aquecimento de 80°C/min apresentou maior massa residual, o que mostra que possivelmente houve maior formação de produto sólido (carvão e cinzas) do que de voláteis.

Além da Análise Termogravimétrica, foi realizada uma análise de Calorimetria Exploratória (DSC), para estudar as energias envolvidas no processo. Análise essa que possibilitou conhecer a variação de entalpia do processo tanto na amostra seca quanto na amostra úmida para taxa de aquecimento de 20°C/min, que conforme discutido, se mostrou mais eficiente com relação ao aproveitamento energético. Com esse estudo, foi possível observar que a reação de pirólise não é um processo, prioritariamente exotérmico, o que demonstra que a valoração da energia se deve aos produtos finais fazendo com que a energia térmica consumida tenha sido menor do que a gerada.

Contudo, a partir desse trabalho foi possível conhecer e avaliar o potencial do processo de pirólise para obtenção de energia, vendo parâmetros que influenciam diretamente na eficiência da reação, além de meios de melhorar essa eficiência, como por exemplo, utilizando uma taxa de aquecimento mais lenta, ou mesmo realizando a secagem previa dessa madeira. Fazendo com que o processo seja mais eficiente para a finalidade de aproveitamento energético.

Referências Bibliográficas

BASU, Prabir. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. 1ª Ed. ELSEVIER. 2010. 365 p.

BROWN, Michael E. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications**. 2ª Ed. Kluwer Academic Publishers, 2001. 267 p.

CRUZ, Antonio José Gonçalves da; BADINO JR, Alberto Colli. **Balancos de massa e energia na análise de processos químicos**. São Carlos. Coleção UAB-UFSCar, 2011. 169 p.

FERREIRA, Suelem Daiane. **Estudo da Viabilidade da Conversão Térmica de Resíduos de Fibra de Média Densidade**. Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Altafini. Dissertação de Mestrado de Engenharia Mecânica pela Universidade de Caxias do Sul. 2013.

JESUS, Márcia Silva. **Balanco de Massa e Energia no Processo de Pirólise da Madeira de Eucalyptus em Escala Macro**. Dissertação Repositório UFLA/UNILAVRA. 2016. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/10985/1/.pdf> .Acesso em: 23 abr. 21

KLOCK, Umberto; MUÑIZ, Graciela I.B; HERNANDEZ, José A; ANDRADE, Alan S. **Química da Madeira**. Universidade Federal do Paraná. 3º edição revisada. 2005. Disponível em: <http://www.marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf>. Acesso em: 09 abr. 21

PILÓ-VELOSO, Dorila. SARILA, Eloísa de Oliveira Simões. RODRIGUEZ, Norberto Mário. MORAIS, Sérgio Antônio Lemos. **Ligninas - Métodos de Obtenção e Caracterização Química**. 2001. Ciência Rural. Santa Maria, v.31 n. 05. p. 917-928 ISSN 0103-8478. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/ksvwL846ZN3KPdSQfVYTrvr/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 02 mai. 21

PIZZETA, Rená Porto. **Determinação da Melhor Metodologia de Utilização de um Aparelho Resistivo Medidor de Umidade**. Monografia, departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Espírito Santo. 2011. Disponível em: 2011_Determinação-da-melhor-metodologia-de-utilização-de-um-aparelho-resistivo-medidor-de-umidade.pdf (ufv.br). Acesso em: 01 set. 21

RODRIGUES, Letícia Demuner. **Contribuições para o estudo da pirólise da casca de eucalipto**. Orientadora: Taisa Shimosakai de Lira. Repositório UFES. p. 12-16. 2018. Disponível em: http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_11861_76%20-%20Let%EDcia%20Demuner%20Rodrigues.pdf. Acesso em: 01 jun. 21

SCHMAL, Martin. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios**. Rio de Janeiro. Ed. Synergia: COPPE/UFRJ: FAPERJ, 2010. 572 p.

SILVA, Felipe T. Moreira. **Valorização da Madeira Eucalyptus sp. Via Pirólise: Caracterização e Rendimentos dos Produtos**. Universidade Federal de Uberlândia (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química). Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/24524/3/Valoriza%C3%A7%C3%A3oMadeiraEucalyptus.pdf> . Acesso em: 16 abr. 21

VIDAL, Douglas B. **Estudo da Influência das Condições de Pirólise de Compósitos de PEBD/AI na Produção de Hidrocarbonetos**. Repositório UFES. 2017. Disponível em: https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/8445/1/tese_11263_61%20-%20Douglas%20Bitencourt%20Vidal.pdf . Acesso em: 09 abr. 21 p. 10-20.