

CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE BIO-ÓLEOS OBTIDOS A PARTIR DA PIRÓLISE DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS DE CANA DE AÇÚCAR: VARIEDADE COMERCIAL SACCHARUM

Pâmela Nogueira Santos¹; Jamilly Andressa Santos Barros², Nayna Lima Barros Sampaio³, Laiza Canielas Krause², Elina Bastos Caramão²

¹ Universidade Tiradentes, Curso em Engenharia de Petróleo – pamelanogueira2011@hotmail.com

² Universidade Tiradentes, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial – elina@ufrgs.br

³ Universidade Tiradentes, Curso em Ciências Biológicas Licenciatura

RESUMO

O setor sucroalcooleiro apresenta grande relevância na economia brasileira sendo que o país ocupa um lugar de destaque mundial na produção do etanol, que é o bio-combustível mais comercializado no Brasil. Neste contexto, há uma evolução nas pesquisas de etanol de segunda geração, utilizando materiais lignocelulósicos como fonte de energia, o que tem gerado pesquisas sobre melhoramento genético de algumas espécies de cana de açúcar, incluindo desenvolvimento de tecnologias, para a maior acumulação de fibras por parte da planta, aumentando o seu potencial energético, devido à maior produção de biomassa e melhor adaptação a condições ambientais adversas. Após o processo de colheita e processamento primário da cana de açúcar ou da cana energia (germoplasma básico), alguns resíduos, como palha e bagaço, são gerados e uma das maneiras para aproveitamento destes é a termodegradação através da pirólise, gerando bio-óleo, gases e biochar. Este aproveitamento inclui não só a redução dos resíduos, mas a indicação de um uso nobre para os produtos da pirólise, em especial o bio-óleo. Neste trabalho, foi realizada a pirólise da espécie 27 (*Saccharum sp. Variedade Comercial*) com o objetivo de verificar a possibilidade do seu uso integrado na geração de energia. O bio-óleo foi analisado através da cromatografia monodimensional acoplada ao espectrofotômetro de massas (GC/MS), permitindo a identificação e quantificação de seus constituintes majoritários. Entre estes destacaram-se os hidrocarbonetos (potencialmente indicados para biocombustíveis) e os fenóis (potencialmente indicados para a indústria de polímeros e fármacos).

Palavras-Chave: Biomassa, Resíduos, Pirólise, Bio-óleo, Cromatografia.

1. INTRODUÇÃO

No decorrer das duas últimas décadas, a biomassa se destacou como uma alternativa de energia renovável, representando um grande potencial de energia sustentável e minimizando os impactos ambientais [MAMAIEVA, 2016]. A biomassa – qualquer biomaterial derivado de vegetais ou animais com potencial para gerar energia – pode ser considerada como um recurso inovador e sustentável para o futuro, pois apresentam vantagens em reduzir a poluição ambiental e, também o consumo dos combustíveis fósseis, principais causadores das emissões dos gases do efeito estufa.

De modo em geral, é uma fonte de energia renovável para produtos químicos de elevado valor agregados, sendo assim, considerada um importante recurso que, além de energético, pode ser explorado para outros fins economicamente viáveis. [LIM, 2012].

O Brasil apresenta uma grande biodiversidade, associada à vasta extensão territorial e clima favorável. Diante disso, várias biomassas são fontes promissoras para processos pirolíticos. A cana de açúcar é um bom exemplo, uma vez que o país se destaca na produção e é o maior exportador de açúcar [CONAB, 2016].

A cana de açúcar, de maneira geral, se caracteriza como uma gramínea perene

comumente cultivada em regiões tropicais e subtropicais, com uma produção mundial de aproximadamente 1,74 bilhões de toneladas [CONAB, 2013]. Apresenta um rápido ritmo de crescimento e fecundidade com as vantagens de clima favorável, baixo preço da matéria-prima e tecnologias avançadas.

O Brasil desenvolveu um tipo de “Indústria Verde” e sustentável para a cana [SRIRANGAN, 2012]. O país tem investido em programas de melhoramento genético da cana de açúcar denominado como Cana Energia, com o objetivo de melhorar as espécies, os solos e produzir biocombustíveis de segunda geração.

Estudos apontam a pirólise como uma forma eficiente para a conversão da biomassa residual em bio-óleo [TORRI, 2009; ZHENG, 2007]. A palha e o bagaço, provenientes da colheita e da moagem da cana, se inserem neste contexto como biomassa por serem subprodutos e resíduos que podem ser aproveitados para geração de energia, por exemplo, a partir do processo de pirólise.

A pirólise é uma técnica de termodegradação, que ocorre na ausência de oxigênio para converter a biomassa em três subprodutos: uma fração em forma de vapor que quando condensado origina um líquido escuro denominado de bio-óleo; um resíduo sólido formado por carvão residual e matéria inorgânica na forma de óxidos (biochar); e

gases não condensáveis que podem ser consumidos no próprio processo para a geração e calor.

O bio-óleo pode ser usado como matéria-prima para combustíveis e produtos na indústria química e farmacêutica [CZERNIK, 2004; GUEHENNEUX, 2005; MAITI, 2006; LI, 2011]. É uma mistura complexa contendo compostos orgânicos de diversas funcionalidades e contendo heteroátomos formados pela degradação térmica da biomassa [GOLDEMBERG, 2009; MORAES, 2012].

A caracterização do bio-óleo é de extrema importância para determinar a sua melhor utilização e uma das técnicas mais empregada para este tipo de análise é a cromatografia gasosa [WANNAPEERA, 2011].

Com base nas informações anteriores, o presente trabalho objetiva a análise detalhada do bio-óleo gerado na pirólise dos resíduos de um tipo de cana proveniente do banco de dados de melhoramento genético da cana de açúcar (BAGCANA) da EMBRAPA – *Tabuleiros Costeiros*. Este material é desenvolvido com a finalidade de gerar material para a produção de energia, em especial o etanol de segunda geração, mas não há um uso definido para os resíduos, o que justifica o presente trabalho, como uma forma integrada de aproveitamento da biomassa.

Após a colheita e moagem, são gerados resíduos (bagaço e palha) que são pirolisados obtendo bio-óleo que foi analisado por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas.

1.1 – Biomassa

Na atualidade, com o aumento da demanda de energia, há a necessidade de modificar a matriz energética mundial, devido às mudanças climáticas causadas pela emissão de gases do efeito estufa (GEEs), observa-se a necessidade de verificar o grau de sustentabilidade de fontes de energias derivadas de biomassa.

A biomassa é a forma mais comum de energia renovável e pode ser definida de diferentes formas, diante disso devem ser consideradas questões ambientais, pois a alta queima de combustíveis fósseis elevou as taxas dos poluentes com o consequente impacto ambiental [MACHOL e RIZK, 2013]. Pode ser utilizada para satisfazer uma ampla variedade de necessidades de energia e com isso surgem novas fontes de energia e sustentabilidade com base nos aspectos gerais da biotecnologia e da biodiversidade [KAUTTO e PECK, 2012].

Em termos de energia é considerada uma fonte limpa e renovável que está disponível mundialmente de forma abundante,

que apesar de sua complexidade vem sendo utilizada nos últimos anos [VENDERBOSCH, 2010]. É obtida principalmente de resíduos agroindustriais que comumente são dispostos no meio ambiente sem finalidade de reaproveitamento [YILDIZ, 2013].

1.1.1.Cana de Açúcar

No nordeste brasileiro, a cana de açúcar abrange uma área de aproximadamente um milhão de hectares (IBGE, 2016), que são distribuídos no litoral, zona da mata e parte do agreste, e corresponde a 12% da safra nacional, sendo a cultura de maior importância socioeconômica. Em Sergipe, a expectativa de produtividade é 7,2% inferior ao levantamento anterior, apesar disso, a previsão de produtividade é superior à safra anterior em 2%. A manutenção da produtividade se dá porque há áreas de renovação e áreas irrigadas no estado, minimizando assim, o impacto do clima na produção [CONAB, 2016].

Segundo o MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA [2016] a cana de açúcar teve destaque entre as biomassas devido ao bom desempenho da geração do bagaço de cana, com crescimento de 8,1% em 2014. Assim, a geração do bagaço de cana representa 70% da geração total por biomassa, sendo seguida

pela indústria de papel e celulose, com a utilização de lixívia, lenha e resíduos de árvores [MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016].

A variedade melhorada da cana é a tecnologia que mais tem contribuído na elevação de produtividade, viabilizando economicamente essa importante agroindústria canavieira, em especial no nordeste. Nesse sentido tem-se uma contínua busca por novas variedades mais produtivas e livres de pragas e doenças, através de pesquisa em melhoramento genético pelas universidades do Brasil e por empresas como a EMBRAPA, em especial a seção de TABULEIROS COSTEIROS. O resíduo gerado deste tipo de cana, podem ter finalidade para produção de biocombustíveis, passando por processos termoquímicos, bioquímicos ou mecânicos [CARRIER *et*, 2013], propondo assim a utilização sustentável da cana-energia no nordeste.

1.2 – Pirólise

Dentre os processos termoquímicos utilizados para conversão de biomassa em subprodutos altamente energéticos destaca-se a pirólise, que é um processo utilizado para decomposição térmica na ausência de oxigênio, gerando subprodutos sólido (resíduo rico em carbono), líquido (vapores orgânicos

condensáveis) e gasoso (fração volátil): biochar, bio-óleo e gases condensáveis, respectivamente [BRIDGWATER, 2012].

No processo de pirólise a biomassa geralmente é aquecida entre 400 e 800 °C, as proporções dos subprodutos gerados dependem do método de pirólise empregado (pirólise lenta ou carbonização, pirólise rápida e gaseificação), dos parâmetros do processo e das características do material a ser tratado [BRIDGWATER, 2014].

Fatores determinantes, como temperatura e taxa de aquecimento, podem modificar a quantidade e propriedades dos produtos gerados. Com isso, para gerar uma maior quantidade de fração líquida, é recomendada a pirólise rápida com baixo tempo de residência no forno, devido à alta taxa de aquecimento e rápida taxa de transferência de calor [JOHANSSON, 2016], que impede a decomposição total da biomassa que geraria maior quantidade de gases.

1.2.1. Bio-óleo

Quando a biomassa é submetida a um sistema fechado com alta temperatura (maior que 500°C) e pressão constante, o líquido formado com coloração escura é derivado da despolimerização e fragmentação dos principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina

[MICHAILOF, 2014]. O bio-óleo é uma mistura complexa, constituída por compostos orgânicos, com moléculas de diferentes tamanhos e diferentes funcionalidades, majoritariamente contendo heteroátomos (principalmente Oxigênio), tendo também uma quantidade significativa de água, altamente dependente do tipo de biomassa utilizada e do processo [BRIDGWATER, 2003].

De acordo com MESA [2004], o bio-óleo pode ser utilizado como combustível renovável em substituição dos derivados do petróleo, entretanto vários estudos mostram a presença de vários compostos oxigenados como ácidos, fenóis, ésteres e cetonas, que implicam na necessidade de um melhoramento (ou *upgrading*) para utilização como biocombustíveis [ZHANG, 2016].

Além disso, vários produtos químicos incluindo flavorizantes, hidróxi-aldeídos, resinas, agroquímicos e fertilizantes podem ser extraídos ou derivados do bio-óleo [XIU, 2012].

Geralmente sua constituição possui cerca de 20% em massa de água, 40% em massa de compostos semi-voláteis detectáveis por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/qMS), 20% em massa de compostos não voláteis detectáveis por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), e em torno de 20% em massa de

compostos de elevada massa molar que não podem ser detectados por técnicas cromatográficas [MEIR, 2007].

1.2.2.Caracterização dos Bio-óleos

De acordo com a literatura, são encontrados muitos trabalhos utilizando a cromatografia gasosa acoplada ao detector de espectrometria de massas (GC/MS) para analisar o bio-óleo (fase oleosa do processo de pirólise) [LAZZARI, 2015; DA CUNHA, 2013; SCHNEIDER, 2013], pois esta é uma técnica eficiente para misturas complexas, similares ao bio-óleo, como derivados de petróleo, amostras ambientais (ar e água) e derivados de carvões. [DERMIRBAS, 2009].

A GC/MS se caracteriza pela separação dos compostos, através de uma coluna cromatográfica e passagem de um gás inerte, e análise individual destes compostos através dos íons formados pela ionização (geralmente impacto eletrônico) em um sistema de espectrometria de massas que os direciona para o analisador (geralmente um quadrupolo) que os separa de acordo com a relação massa/carga [COLLINS, 1997]. A identificação dos compostos é feita por comparação de espectros de massas dos compostos da amostra com os depositados na biblioteca do equipamento, utilizando um software adequado. Pode-se fazer uso de

padrões ou índices de retenção [LAZZARI, 2015; DA CUNHA, 2013; SCHNEIDER, 2013].

Como os bio-óleos são misturas bastante complexas, devido à degradação de pentoses, hexoses e lignina, resulta em uma composição abundante de produtos orgânicos de diferentes pesos moleculares, nem sempre analisáveis por GC [DILKS, 2016]. NILSSON e colaboradores [1999] pirolisaram oito espécies diferentes de videiro (*Betula*) a 550 °C e identificaram os compostos produzidos por GC/qMS e GC/FID, encontrando fenóis, aldeídos (furanos metoxilados), cetonas, também outros compostos orgânicos oxigenados. Na maioria dos trabalhos da literatura, prevalecem as cetonas e os fenóis, independente tipo de biomassa e de pirólise.

2. METODOLOGIA

2.1 – Obtenção da Amostra

O material vegetal utilizado para a realização da pesquisa foi doado pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Unidade Tabuleiros Costeiros mediante a formalização do Acordo de Transferência de Material (EMBRAPA/ITP/UNIT). O material vegetal é originário do Banco Ativo de Germoplasma

de *Saccharum spp.*(BAGCANA), situado no Campo Experimental João do Padro Sobral (CEJPS), localizado no município de Nossa Senhora das Dores, no Alto do Sertão Sergipano, às margens da rodovia SE 206. O BAGCANA que está registrado na Base ALELO, [site http://alelobag.cenargen.embrapa.br/](http://alelobag.cenargen.embrapa.br/), contém mais de 100 acessos, sendo cada acesso representante de um germoplasma com características distintas. No total, quatro acessos foram coletados, sendo utilizado no presente trabalho, apenas um destes acessos, representado pela variedade comercial de *Saccharum sp.*, com código BRA 00037138-5, denominada de amostra 27.

O material foi proveniente do corte da parte aérea (10 kg de colmos e folhas) de acessos individualizados e identificados para processamento na Usina Taquari, localizada no município de Capela, Sergipe. Na usina foi realizada a moagem em maquinário tipo forrageira. Dois tipos de amostras foram produzidos, sendo material vegetal moído (5 kg) e material moído e prensado (5 kg) para separação das partes sólida e líquida, respectivamente bagaço e caldo.

2.2 – Procedimento de Pirólise

Para o processo de pirólise foi usado um Sistema de Devolatilização de Sólidos e Líquidos em escala Laboratorial (Modelo SDSLL, BIOWARE, Campinas, Brasil), instalado no NUESC (Núcleo de Estudos Coloidais da UNIT/ITP). O sistema foi projetado visando altas taxas de transferências de calor em um espaço anular dentro do reator móvel, onde a biomassa sofre o processo de pirólise, com uma taxa de aquecimento controlada, e capacidade para 250 g de biomassa, sendo usada neste trabalho apenas 100 g. Na Figura 1 está o desenho esquemático do pirolisador. A estrutura possui um comprimento de aproximadamente 1,1 m; altura 1,2 m e profundidade de 0,5 m, acompanhando um painel de controle.



Figura 1: Esquema do Pirolisador usado neste trabalho, composto por um reator, um transdutor de pressão próximo ao reator, um controlador de pressão com válvula de esfera na saída do sistema, sistemas de controle de emergência (forno e centrífuga) e de sistema de aquisição de dados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização química dos bio-óleos foi feita por GC/qMS, cujos cromatogramas estão apresentados nas Figuras 2(a) e 2(b), enquanto a distribuição das classes de compostos encontrados pode ser visualizada na Figuras 3.

A identificação dos compostos químicos revelou substâncias de estruturas complexas, derivadas da degradação química dos constituintes, presença de alguns compostos orgânicos de diferentes pesos moleculares.

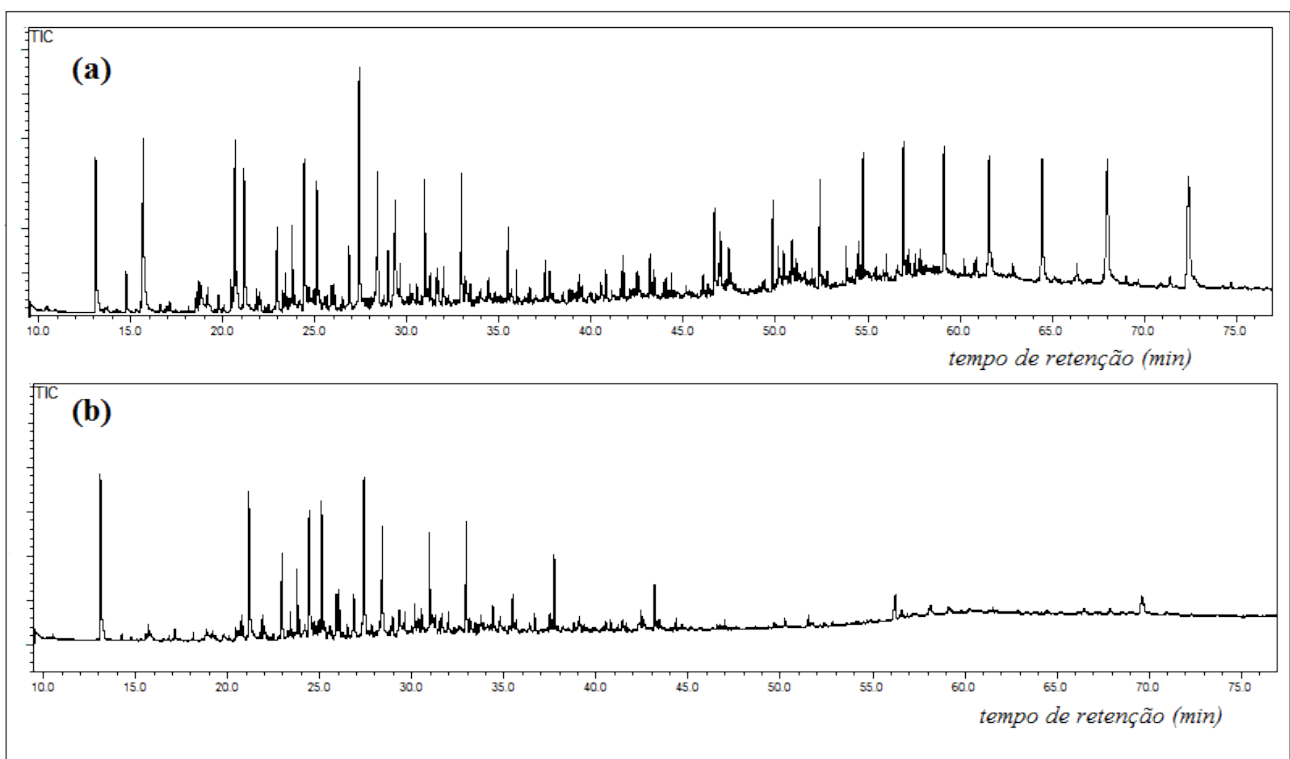


Figura 2: Cromatograma de íons totais para a análise monodimensional (GC/qMS) da fase oleosa do bio-óleo .Bio-óleo da *Sccharum* variedade comercial (amostra 27):(A)Bagaço,(B) Palha.

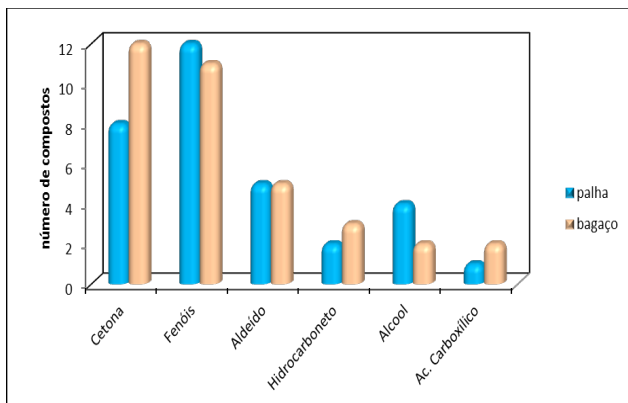


Figura 3: Compostos identificados através do índice de retenção por GC/qMS.

Foram identificados 35 compostos para o bio-óleo da amostra representada pela Figura 3 das classes hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e álcoois, enquanto a Figura 3 tem-se 32 compostos identificados, distribuídos nas mesmas classes. Todos compostos foram identificados por índice de retenção, tendo assim maior confiança na identificação.

O processo gera, no mínimo, duas classes de compostos químicos de grande interesse industrial: fenol e cetona. O fenol é utilizado como fonte na produção de alguns insumos químicos, também aplicado na indústria: farmacêutica com a produção de medicamentos; alimentícia com a produção de corantes; agropécuaria na produção do desinfetante creolina; transformação na produção de baquelite e explosivos. Há uma série de usos para as cetonas, como um dos tipos mais comuns de [suprimentos industriais](#)

utilizadas na formulação e produção de outros produtos químicos. As cetonas também são muito utilizadas como: fibras sintéticas, solventes industriais, aditivos para plásticos, fabricação de catalisadores, aplicação em cosméticos, fabricação de aromas e fragâncias.

4. CONCLUSÕES

De acordo com o processo desenvolvido, a pirólise foi eficaz para o aproveitamento do resíduo de biomassa bagaço e palha da variedade comercial da cana de açúcar *Sccharum sp*, obtendo-se um produto líquido (bio-óleo), cuja análise por GC/qMS comprovou a presença de importantes insumos químicos como fenóis, cetonas, dentre outros compostos derivados de celulose, hemicelulose e lignina. As classes predominantes diferiram conforme a origem da biomassa: 34,29% de cetonas no bio-óleo proveniente do bagaço e 37,5% de fenóis no bio-óleo da palha.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, ao LSICROM da Universidade Tiradentes em especial as colegas J. A. S. Barros e N. L. B. Sampaio e as Dras E. B. Caramão e L. C.

Krause pela total disponibilidade e auxílio analítico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRIDGWATER, A.V. **Renewable fuels and chemicals by termal processing of biomass**, *Chemical Engineering Journal*, 91, 2 -3, 2003.

BRIDGWATER, A.V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading**, *Biomass Bioenergy*, 38, 68 – 94, 2012.

BRIDGWATER, A.V. **Biomass fast pyrolysis**, *Thermal Science*, 8, 21 – 50,2014.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 1ª ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1, 279, 1997.

CONAB – **Companhia Nacional de Abastecimento: Acompanhamento da safra brasileira: Terceiro levantamento- 2013**, disponível em:<
http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_08_08_09_39_29_boletim_cana_portugues_-_abril_2013_1o_lev.pdf>.
Acessado em fevereiro de 2016.

CONAB – **Companhia Nacional de Abastecimento: Acompanhamento da safra brasileira: Segundo levantamento 2015/2016**, disponível em:<
http://conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_08_13_15_58_44_boletim_cana_portugues_-_2o_lev_-_15-16.pdf> Acessado em abril de 2016.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. **Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil**, *Energy & Fuels* 18, 590–598, 2004.

DA CUNHA, M. E.; SCHNEIDER, J. K.; BRASIL, M. C.; CARDOSO, C. A.; MONTEIRO, L. R.; MENDES, F. L.; PINHO, A.; JACQUES,R. A.; MACHADO, M. E.; FREITAS,L. S.; CARAMÃO,E. B. *Microchemical Journal*, 110, 113–119, 2013.

DERMIRBAS, M.F.; BALAT, M.; BALAT, H. **Potencial contribution of biomass to the sustainable energy development**, *Energy Conversion and Management*, 50, 1746 – 1760, 2009.

DILKS, R.T.; MONETTE, F.; GLAUS, M. **The major parameters on biomass pyrolysis for hyperaccumulative plants – A review**, *Chemosphere*, 146, 385 – 395, 2016.

GOLDEMBERG, J. **Biomass and energy**, *Química Nova*, 32, 582–587, 2009.

GUEHENNEUX, G.; BAUSSAND, P.; BROTHIER, M.; POLETIKO, C.; BOISSONNET, G. **Energy production from biomass pyrolysis: a new coefficient of pyrolytic valorization**, *Fuel*, 84, 733–739, 2005.

JOHANSSON, A.C.; WIINIKKA, H.; SANDSTRÖM, L.; MARKLUND, M.; ÖHRMAN, O.G.W.; NARVESJÖ, J. **Characterization of pyrolysis products produced from diferente Nordic biomass types in a cyclone pilot plant**, *Fuel Processing Technology*, 146, 9 -19, 2016.

KAUTTO, N. PECK, P. Regional biomass planning – **Helping to realise national renewable energy goals?**, *Renewable Energy*, 46, 23-30, 2012.

LAZZARI, E.; SCHENA, T.; PRIMAZ, C.T.; MACIEL, G.P. S.; MACHADO, M.E.; CARDOSO, C.A.L.; JACQUES, R.A.; CARAMÃO, E.B. **Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste**, *Industrial Crops and Products*, Article in Press, 2015.

LIM, J.S.; MANAN, Z.A.; ALWI, S.R.W.; HASMIM, H. **A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3084 – 3094, 2012.

MACHOL, B.; RIZK S. **Economic value of U.S. fossil fuel electricity health impact**, *Environment International*, 52, 77-80, 2013.

MAITI, S.; DEY, S.; PURAKAYASTHA, S.; GHOSH, B. **Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source**, *Bioresource Technology*, 97, 2065–2070, 2006.

MAMAEVA, A.; TAHMASEBI, A.; TIAN, L.; YU, J. **Microwave-assisted catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for production of phenolic-rich bio-oil**, *Bioresource Technology*, 211, 382-389, 2016.

MEIR, G.P.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; ROY, C. *Biomass Bioenergy*, 31, 222, 2007.

MESA, J.M.; ROCHA, J.D.; OLIVARES, E. **Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa**, *Revista Analytica*, 4, 32 -36, 2004.

MICHAILOF, C.; SFETSAS, T.; STEFANIDIS, S.; KALOGIANNIS, K.; THEODORIDIS, G.; LAPPAS, A. **Quantitative and qualitative analysis of hemicelulose, cellulose and lignina bio-oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry**, *Journal of Chromatography A*, 1369, 147 – 160, 2014.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – **Balço Energético Nacional Junho de 2015**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138787/1732840/Resenha+Ener%C3%A9tica+-+Brasil+2015.pdf/4e6b9a34-6b2e-48fa-9ef8-dc7008470bf2>> Acessado em abril de 2016.

MORAES, M.S.A.; GEORGES, F.; ALMEIDA, S.R.; DAMASCENO, F.C.; MACIEL, G.P.S.; ZINI C.A.; JACQUES, R.A.; CARAMÃO, E.B. **Analysis of products from pyrolysis of Brazilian sugar cane straw**, *Fuel Process Technology*, 101, 35–43, 2012.

NILSSON, M.; INGEMARSSON, A.; PEDERSEN, J.R.; OLSSON, J.O. **Slow pyrolysis of birch (Betula) studied with GC/qMS and GC/FTIR/FID**, *Chemosphere*, 38, 1469 – 1479, 1999.

SCHNEIDER, J.K. **Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador quadrupolar na caracterização do bio-óleo da palha de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2013.

SRIRANGAN, K.; AKAWI, L.; MOO-YOUNG, M.; CHOU, P.C. **Toward sustainable production of clean energy carriers from biomass resources**, *Applied Energy*, 100, 172 – 186, 2012.

TORRI, C.; LESCI, I.G.; FABBRI, D. **Analytical study on the pyrolytic behaviour of cellulose in the presence of MCM-41 mesoporous materials**, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 192–196, 2009.

VENDERBOSCH, R.; PRINS, W. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, 4, 178, 2010.

WANNAPEERA, J.; FUNGTAMMASAN, B.; WORASUWANNARAK, N. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 99, 2011.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 4406, 2012.

YILDIZ, G.; PRONK, M.; DJOKIC, M.; GEEMC, K.M.; RONSSE, F.; DURENB, R.; PRINS, W. **A validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapour phase upgrading**, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 343-351, 2013.

ZHANG, X.; ZHANG, Q.; WANG, T.; LI, B.; XU, Y.; MA, L., **Efficient upgrading process for production of low quality fuel from bio-oil**, *Fuel*, Article in Press, 2016.

ZHENG, J.L., **Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: yields and related properties and improvement of the pyrolysis system**, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, 30–35, 2007.