

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DA MORINGA OLEIFERA LAM EM REATOR DE LEITO FIXO

AUTORES:

Samia Tássia Andrade Maciel¹, Jorge Henrique Cardos Reis², Andréa Gonçalves Bueno de Freitas³, Lisiane dos Santos Freitas⁴, Gabriel Francisco da Silva⁵

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química (UFS), ²Departamento de Química (UFS), ³Escola de Química (UFRJ), ⁴Departamento de Química (UFS), ⁵Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo (UFS)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DA MORINGA OLEIFERA LAM. EM REATOR DE LEITO FIXO

Abstract

Although they have been found new oil fields, the fossil fuels are finite and non-renewable resources. New sources of renewable energy are being researched as an alternative source to replacement of fossil fuels. The advantages of renewable resources and low cost, in favor of sustainability, accelerated the development and use of biomass for the diversified production of chemical products, allowing a lower fossil fuel dependence with the benefits resulting of ecological and economic point of view. Nowadays, various processes allow the conversion of biomass into products that can be used as fuel. The thermal degradation of lignocellulosic materials is one of the most promising avenues for obtaining energy sources and chemical products from biomass. The pyrolysis is the main thermochemical conversion method where the organic material is converted by heating under an inert atmosphere in non-condensable gases, condensable gases (recovered as product liquid) and a solid (char). In this study, the seeds of *Moringa oleifera* Lam. were investigated as a potential source for bio-oil production. Based on the optimization of the pyrolysis conditions in a fixed bed reactor, for biomass powder, the temperature of 600 °C and N₂ flow of 1 ml / min were chosen, where the yields obtained were 20,29, 24,61 and 55,09 % for the liquid phase (aqueous phase + bio-oil), biochar and biogas, respectively. The chromatographic analysis of bio-oil seed powder was possible to identify and to quantify the chemical classes present in bio-oil, where a high content of carboxylic acids was observed with approximately 70% of area percent, the remainder being assigned to nitrogen function, phenols, hydrocarbons, among others.

Introdução

O bio-óleo, conhecido como vapores condensáveis ou óleo resultante da pirólise de biomassa, é uma mistura complexa com grande quantidade de compostos oxigenados e instável termo e quimicamente. É um combustível líquido renovável, sendo esta a principal vantagem sobre os derivados do petróleo, e pode ser usado para a produção de diversas substâncias químicas (VESES *et al.*, 2015).

Pesquisas em bio-óleo estão crescendo para suprir deficiências energéticas da indústria petrolífera e diminuir a geração de resíduos na indústria alimentícia. Resíduos de origem vegetal e animal, como madeira, produtos e resíduos agrícolas, resíduos florestais, excrementos animais, carvão vegetal, álcool, óleos animais e vegetais, tortas residuais de biodiesel, biogás são formas de biomassa potencialmente utilizáveis para produção de energia, podendo ser transformados, por exemplo, por processos termoquímicos contínuos ou semicontínuos.

O uso da biomassa para processos de produção de bio-óleo é dado, mais comumente, por pirólise. O processo de pirólise consiste na decomposição dos compostos orgânicos em meio inerte, sob alta temperatura (acima de 400°C). Nesse processo, a matéria-prima é convertida em produtos sólidos, líquidos ou gasosos, cuja composição varia de acordo com as condições reacionais do processo e da composição da biomassa empregada.

Como vantagens da utilização da biomassa, têm-se a substituição aos combustíveis fósseis, podendo citar a menor poluição atmosférica global e localizada, estabilidade do ciclo de carbono e maior emprego de mão de obra. Portanto, o bio-óleo busca utilizar a pirólise da biomassa como fonte de energia de conversão da matéria orgânica em compostos menores e similares aos combustíveis fósseis.

O resíduo (torta) gerado na remoção do óleo da semente da *Moringa oleifera* Lam., seja por extração mecânica ou por extração com solvente, são usados frequentemente como adsorvente, agente coagulante e óleo vegetal. No entanto, a torta da moringa é pouco estudada na literatura como fonte produtora de biocombustíveis. Tendo em vista a escassez de aplicabilidade da torta da moringa, torna-se pertinente o desenvolvimento de estratégias para o uso racional deste resíduo.

Nesse contexto, considera-se a relevância de aumentar a funcionalidade dos resíduos obtidos da extração de óleo da *Moringa oleifera* Lam., aliado ao potencial de empregar em um processo de craqueamento pirolítico desta biomassa para a obtenção de bio-óleo. Sendo este, uma forma lógica de substituir fontes não renováveis de forma mais limpa e biosustentáveis.

Metodologia

As sementes da *Moringa oleifera* utilizadas foram de árvores cultivadas na cidade de Arara - Paraíba. Os experimentos foram conduzidos numa unidade experimental em escala de bancada em processo contínuo, num reator de leito fixo (Figura 1) para produção de bio-óleo, onde as variáveis, temperatura de pirólise e fluxo de gás, foram definidas.

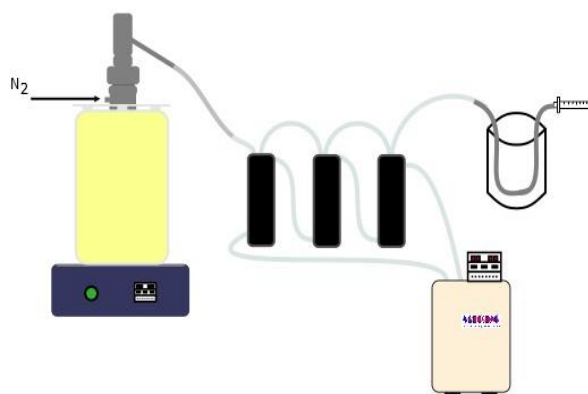


Figura 1- Ilustração do reator de leito fixo para a investigação da pirólise da biomassa em escala de bancada.

O reator é constituído de aço inoxidável, material este, resistente ao calor. A biomassa é inserida através da abertura da válvula localizada na parte superior do reator. Durante a reação de pirólise, o gás nitrogênio é utilizado como gás inerte, evitando assim que ocorra uma combustão. Os vapores condensáveis (produtos voláteis) da pirólise foram condensados e coletados através de um sistema de três frascos de coleta conectados ao reator e arrefecidos por um sistema de refrigeração de água/etilenoglicol a -10°C . As condições experimentais para a produção de bio-óleo com a semente foram realizadas em duplicata, conforme a Tabela 1.

Tabela 1- Condições experimentais de pirólise para a produção de bio-óleo com a semente da *Moringa oleifera*.

Condição Experimental	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Fluxo de N_2 (mL/min)
1	500	1
2	500	3
3	600	1
4	600	3

* As condições de pirólises foram realizadas em duplicata.

Os bio-óleos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), a fim de obter informações qualitativas e quantitativas sobre as classes químicas

presentes e definir uma melhor destinação final do uso desses bio-óleos. O estudo foi conduzido através do modo de varredura linear (Scan), numa faixa de detecção de 40 a 550 Daltons. Os espectros de massas dos compostos foram identificados de acordo com padrões cromatográficos (ácidos, fenóis e série homóloga de n-alcanos), dados existentes na literatura e bibliotecas do equipamento (NIST e WILEY). As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo à gás da Shimadzu, modelo GCMS-QP2010, injetor automático AOC – 20i, coluna capilar ZB – 5MS (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano) com 30 m, 0,25 mm DI, 0,25 μm , com as seguintes condições cromatográficas: temperatura do injetor de 280 °C e temperatura do interface de 300 °C. O gás de arraste utilizado foi hélio (99,999%) com vazão na coluna de 1,0 mL.min⁻¹. O injetor *split/splitless* foi utilizado no modo *split* 1:50 (com repartição de fluxo), para os padrões e bio-óleos. A programação de temperatura do forno foi: isoterma de 90 °C durante 5 min, seguido de uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ até 220 °C (15 min) e de 2 °C.min⁻¹ até 300 °C (10 min), totalizando uma análise cromatográfica de 135 min. O volume de injeção das amostras e do padrão foi de 1,0 μL .

Resultados e Discussão

A produção dos bio-óleos da semente, em reator de leito fixo, foi conduzida de acordo com as condições experimentais definidas na Tabela 1, com a variação da temperatura e fluxo de N₂. A partir das reações de pirólise foi possível obter os rendimentos da fase líquida (bio-óleo e água), fase sólida (biocarvão) e da fase gasosa, como segue na Tabela 2.

Tabela 2 - Rendimento das fases líquida, sólida e gasosa da semente em pó para as condições de pirólise do planejamento experimental.

Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (mL/min)	Fase Líquida (%)	Fase Sólida (%)	Fase Gasosa (%)
500	1	9,52 ± 0,67	39,07 ± 2,64	51,41 ± 3,31
500	3	9,87 ± 3,12	40,35 ± 1,74	49,78 ± 4,86
600	1	20,29 ± 4,68	24,61 ± 1,59	55,09 ± 6,27
600	3	21,00 ± 0,40	27,11 ± 0,81	51,90 ± 1,22

O rendimento do bio-óleo não foi exposto separadamente do rendimento da fase aquosa, pois o rendimento da água para a semente da moringa, nessas condições experimentais, mostrou-se muito baixo, com valores inferiores a 1,7 % e, para alguns casos, valores menores que 0,5 %. Normalmente, o teor de água dos bio-óleos é elevado (> 20 %) e necessita ser regulado por causa da sua influência sobre outras propriedades do bio-óleo, bem como sobre a estabilidade de fase (LEHTO *et al.*, 2013). O baixo teor de água produzido durante a reação de pirólise nesse estudo pode ser um impacto positivo, pois o elevado teor de água também causa dificuldades na ignição, aumentando o tempo de atraso de ignição e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de vaporização da gota. Este aspecto é uma questão essencial na utilização de bio-óleos em aplicações em motores de ignição por compressão. Além disso, o bio-óleo com alto teor de água pode colocar em risco a estabilidade da chama e o controle da combustão, o que pode levar a emissões totais mais elevadas de partículas não queimadas (LEHTO *et al.*, 2014).

Em geral, os teores das fases líquida e gasosa aumentaram continuamente com o aumento da temperatura de pirólise. Esse comportamento já era esperado conforme relatado por diversos autores (SUKIRAN *et al.*, 2009; AGRAWALLA *et al.*, 2011; RIVILLI *et al.*, 2011; CHHITI *et al.*, 2012; PILON & LAVOIE, 2013; SHI *et al.*, 2013; CROMBIE & MASEK, 2014; SANTOS, 2014). Os rendimentos do bio-óleo e biogás aumentaram numa média de 9,7 a 20,7 % e de, 50, 6 a 53,5 %, nas temperaturas de 500 e 600 °C, respectivamente. O aumento dos produtos gasosos é devido ao craqueamento secundário dos vapores de pirólise e da decomposição secundária do biocarvão em temperaturas mais altas (HORNE & WILLIAMS, 1996).

Para o biocarvão, em função da maior conversão da biomassa em bio-óleo, a 600 °C, o seu rendimento final é inferior à 500 °C, onde houve o decréscimo de 39,70 para 27,50 %, respectivamente. Segundo Onay & Koçkar (2006) e Sukiran *et al.* (2009), a diminuição do rendimento de biocarvão com o aumento da temperatura pode ser atribuído a uma maior decomposição primária da biomassa ou a decomposição secundária do próprio biocarvão.

Além da temperatura, foi verificada a influência do fluxo de nitrogênio no rendimento dos produtos da pirólise. O aumento do fluxo de nitrogênio dentro do reator aumentou o rendimento de óleo, pois o tempo de residência dos voláteis foi reduzido e, conseqüentemente, reduziu as chances da biomassa ser convertida em biocarvão através de reações secundárias de repolimerização (ZAROR *et al.*, 1985). Conforme relatado na literatura, e, de acordo com os rendimentos obtidos, os fluxos de 3 mL.min⁻¹ conduziram a conversões um pouco maiores na fase líquida e sólida em relação aos fluxos de 1 mL.min⁻¹. Para fluxos menores, o tempo de residência é maior e a formação de reações secundárias são favorecidas, tais como: o craqueamento térmico, repolimerização e recondensação do líquido, minimizando seu rendimento (ONAY & KOÇKAR, 2006).

Como visto na Tabela 2, a diferença do rendimento obtido na fase líquida, em ambos os fluxos, foi menor que 1 %. Logo, considerando o mais viável economicamente, o fluxo de N₂ a 1 mL.min⁻¹ foi escolhido como o valor ótimo dessa variável e, como discutido previamente, a temperatura de 600 °C, levou a conversões do bio-óleo 100% maiores em relação à 500 °C, ou seja, foi possível definir a melhor condição de pirólise para a produção do bio-óleo da semente da *Moringa oleifera* Lam.

Após a produção dos bio-óleos, a caracterização química completa do bio-óleo (identificação e quantificação dos compostos) foi realizada através da análise cromatográfica para a condição experimental de pirólise otimizada (600 °C e 1 mL / min), como definido anteriormente. Na análise cromatográfica do bio-óleo da semente para a condição de 600 °C e 1 mL/min (Figura 2) foram identificados 41 compostos incluindo principalmente, ácidos, fenóis, nitrogenados (oleonitrilas), hidrocarbonetos (alcanos e alcenos) e, em menor número, funções mistas (aromáticos, cetonas, aldeídos, éter, aminas, amidas, entre outros), álcool (glicerol) e levoglucosano.

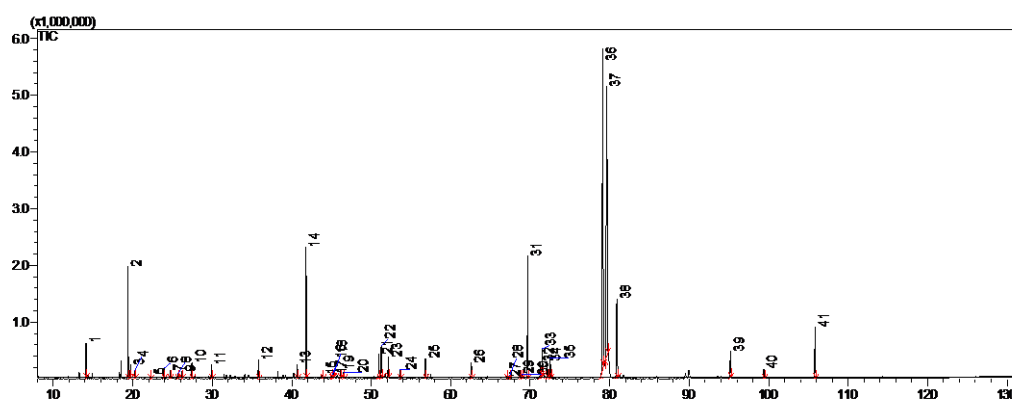


Figura 2- Cromatograma de íons totais do bio-óleo da semente da *Moringa oleifera* Lam à 600 °C e 1 mL.min⁻¹.

Como pode-se observar, alguns picos cromatográficos são mais evidentes que outros (1, 2, 14, 31, 36, 37, 38 e 41, identificados como, fenol, P-cresol, 2-fenil-trimetilsilano, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico e ácido docosanóico, respectivamente), caracterizando assim, a predominância de determinados compostos neste bio-óleo. Os compostos identificados no bio-óleo da semente pertencem à classes químicas como ácidos, hidrocarbonetos, fenóis, nitrogenados,

álcool e compostos de função mista. A Figura 3 mostra a distribuição das classes em função da área percentual dos compostos.

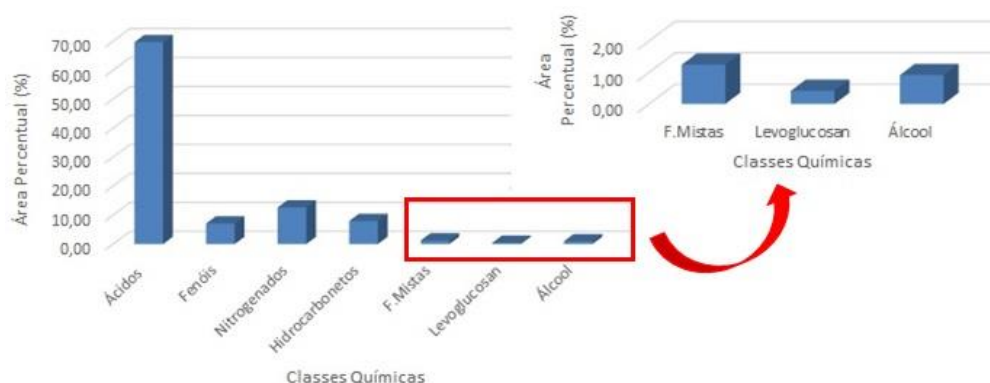


Figura 3 - Distribuição dos compostos do bio-óleo da semente por classes químicas.

Como observado na Figura 3, os ácidos carboxílicos protagonizam a maior classe orgânica do bio-óleo da semente com, aproximadamente, 70 % da área total e os outros 30 % está distribuído entre as demais classes químicas. Segundo Imran *et al.* (2014), ácidos carboxílicos são compostos dominantes em bio-óleos não-catalíticos. Este elevado teor de ácidos carboxílicos em biomassas foi reportado na literatura (SALAHDELDEEN *et al.*, 2014; SANTOS, 2014).

O bio-óleo com alto conteúdo de ácidos carboxílicos pode causar corrosão e redução do poder calorífico (WANG *et al.*, 2012). Além disso, ácidos carboxílicos de cadeia longa aumenta a viscosidade do bio-óleo, prejudicando a sua aplicação como biocombustível (BOOCOCK *et al.*, 1992). Portanto, são necessárias investigações adicionais, como estudos de melhoramento do processo de pirólise da biomassa, para minimizar o percentual de ácidos presentes através da transformação desses ácidos em ácidos de cadeia menores ou em hidrocarbonetos (WANG *et al.*, 2012), o uso de catalisadores $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem sido estudado para a remoção dos ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo provenientes de biomassa lignocelulósica (IMRAN *et al.*, 2014).

A presença de compostos nitrogenados (12,63 %) é proveniente das proteínas, que apresentam nitrogênio em sua estrutura (LI *et al.*, 2014). Os hidrocarbonetos, terceira maior classe, apresentaram 7,97 % da área total e provém da degradação de ácidos graxos (HASSEN-TRABELSI *et al.*, 2014). Em seguida, surgem os fenóis, com área de 7,10 %. De acordo com Li *et al.* (2014), a presença de hidrocarbonetos, álcool e ácidos são atribuídos como substâncias derivadas de carboidratos e lipídios, enquanto que, os fenóis, aromáticos, foram classificados como substâncias derivadas das proteínas. Hassen-Trabelsi *et al.* (2014) e Kanujia *et al.* (2014) também justifica a presença de fenóis como sendo resultante da quebra da lignina.

As funções mistas que incluem os aromáticos e funções oxigenadas, como cetonas, aldeídos, álcoois, ésteres e éteres são atribuídas a degradação da celulose e hemicelulose e apresentaram um valor de 1,25 %. O álcool, representado pela identificação do glicerol, é o grupo funcional de menor contribuição em função das demais classes químicas aqui discutidas, apresentando concentração de 0,91 %. A presença do álcool é derivada da degradação de carboidratos e lipídios (LI *et al.*, 2014).

Por fim, foi identificada a presença do levoglucosano com teores inferiores à 0,5 %. O levoglucosano é um indicador da degradação da celulose, sua presença é um indica a pirólise não foi totalmente eficiente, necessitando de um tempo de residência um pouco maior para sua degradação completa. No entanto, observa-se que sua concentração foi baixa (< 0,5 %), não havendo grandes necessidades de modificação do tempo de residência dos voláteis. Além disso, segundo Czernik & Bridgwater (2004), a presença do levoglucosano no bio-óleo não é interessante quando se quer aplicar

como biocombustíveis mas em caso contrário, indica que o bio-óleo pode ser utilizado na fabricação de produtos farmacêuticos, surfactantes e polímeros biodegradáveis.

O bio-óleo produzido pode ser utilizado na indústria como um fluido transportador de energia (“*energy carrier*”), flavorizantes, hidroxiacetaldeído, resinas, agroquímicos e fertilizantes. Além disso, o bio-óleo tem sido usado com sucesso em caldeiras (CZERNIK & BRIDGWATER, 2004) e tem mostrado potencial para o uso em motores a diesel e turbinas. Devido às altas concentrações de ácidos carboxílicos de alta massa molecular no bio-óleo da semente, a sua utilização como biocombustível é inviabilizada mas esta problemática pode ser solucionada após um processo de *upgrading*, para a redução ou remoção do teor de ácidos carboxílicos, podendo então, ser utilizado como biocombustível.

Conclusões

O uso da semente da *Moringa oleifera* Lam. mostrou-se adequado para obtenção de bio-óleo proveniente do processo de pirólise, podendo assim, ser utilizada como uma fonte produtora de “bioprodutos”, reduzindo significativamente os efeitos prejudiciais de produtos químicos com base nos combustíveis fósseis, além de minimizar os resíduos sobre o meio ambiente. O reator de leito fixo utilizado na conversão termoquímica mostrou-se adequado para obtenção de bio-óleo proveniente da semente de moringa. Os experimentos indicaram melhor rendimento da fase líquida (bio-óleo + fase aquosa) com, aproximadamente, 21 %, para temperatura de 600 °C e fluxo de nitrogênio de 1 mL/min. Da análise cromatográfica, foi possível caracterizar e quantificar as classes químicas do bio-óleo da semente da moringa, onde os constituintes majoritários foram os ácidos carboxílicos, seguidos dos compostos nitrogenados e hidrocarbonetos. Dentre os ácidos graxos analisados, os ácidos oleico e linoleico estão presentes em maior concentração no bio-óleo, apresentando concentrações em torno de 25 %.

Agradecimentos

À Capes.

Referências Bibliográficas

- AGRAWALLA, A.; KUMAR, S.; SINGH, R. K. Pyrolysis of groundnut de-oiled cake and characterization of the liquid product. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10711-10716, 2011.
- BOOCOCK, D.G.B., KONAR S.K., LEUNG, A., LY, L.D. Fuels and chemicals from sewage sludge: The solvent extraction and composition of a lipid from raw sewage sludge. **Fuel**, v. 71, n.11, p. 1283–1289, 1992.
- CHHITI, Y.; SALVADOR, S.; COMMANDRÉ, J. M.; BROUST, F. Thermal decomposition of bio-oil: Focus on the products yields under different pyrolysis conditions. **Fuel**, v. 102, p. 274-281, 2012.
- CROMBIE, K.; MASEK, O. Investigating the potencial for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions. **Bioresource Technology**, v. 162, p. 148-156, 2014.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of application of biomass fast pyrolysis oil. **Energy Fuels**, v. 18, p. 590-598, 2004.
- HASSEN-TRABELSI, A. B.; KRAIEM, T.; NAOUI, S.; BELAYOUNI, H. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Waste Management**, 34, p. 210-218, 2014.

HORNE, P. A.; WILLIAMS, P.T. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1051-1059, 1996.

IMRAN, A.; BRAMER, E. A.; SESHAN, K.; BREM, G. High quality bio-oil catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 72 – 79, 2014.

KANAUJIA, K.P.; SHARMA, Y.K.; GARG, M.O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 105, p. 55-74, 2014.

LEHTO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. **Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils**. Espoo: VTT Technology 87, 2013. p. 21.

LEHTO, J.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; KYTÖ, M.; CHIARAMONTI, D. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. **Applied Energy**, v.116, p. 178-190, 2014.

LI, H.; LI, L.; ZHANG, R.; TONG, D.; HU, C. Fractional pyrolysis of Cyanobacteria from water blooms over HZSM-5 for high quality bio-oil production. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, p. 732 – 741, 2014.

ONAY, O; KOÇKAR, O. M. Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil. **Fuel**, v. 85, p. 1921-1928, 2006.

PILON, G.; LAVOIE, J. M. Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) at low temperatures in N₂ and CO₂ environments; a study on chemical composition of chars extracts and bio-oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 122-131, 2013.

RIVILLI, P. L.; YRANZO, G. I.; PÉREZ, J. D. Stepwise isothermal fast pyrolysis (SIFP) of biomass. Part I. SIFP of pine sawdust. **BioResources**, v. 6, n.3, p. 2703-2710, 2011.

SALAHDELDEEN, M.; AROUA, M. K.; MARIOD, A. A.; CHENG, S. F.; ABDELRAHMAN, M. A. An evaluation of *Moringa peregrine* seeds as a source for bio-fuel. **Industrial Crops and Products**, v. 61, p. 49-61, 2014.

SANTOS, R. M. **Produção e Caracterização de bio-óleo a partir de resíduo agroindustrial de semente de mangaba**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil, 2014.

SHI, W.; JIA, J.; GAO, Y.; ZHAO, Y. Influence of ultrasonic pretreatment on the yield of bio-oil prepared by thermochemical conversion of rice husk in hot-compressed water. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 355-362, 2013.

SUKIRAN, M. A.; BAKAR, N. K. A.; CHIN, C. M. Optimization of pyrolysis of oil palm empty fruit bunches. **Journal of Oil Palm Research**, v.21, p. 653-658, 2009.

VESES, A.; AZNAR, M.; LÓPEZ, J. M.; CALLÉN, M. S.; MURILLO, R.; GARCÍA, T. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. **Fuel**, v. 141, p. 17 – 22, 2015.

WANG, S.; GUO, Z.; CAI, Q.; GUO, L. Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. **Biomass and Bioenergy**, 45, p. 138-143, 2012.