



PIRÓLISE ANALÍTICA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS EM LEITO CATALÍTICO

RODOLFO S. GONZALEZ¹, CARLA E. HORI¹, LUIZ G.M. VIEIRA¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química
*e-mail: rodolfo.gonzalez@ufu.br

RESUMO - Resíduos agroindustriais são uma importante fonte de bioenergia e a sua utilização em processos termoquímicos pode contribuir significativamente para produção de compostos de maior valor agregado e geração de energia renovável. A energia limpa gerada a partir de resíduos agrícolas tem potencial para substituir combustíveis fósseis. Os subprodutos abundantes e de baixo valor das indústrias agrícolas podem ter um impacto positivo na economia e no meio ambiente. Devido às suas estruturas altamente diversificadas, os produtos gerados a partir da pirólise analítica de diferentes resíduos podem ter propriedades de combustível distintas. Neste estudo, as pirólises catalítica e não catalítica de dois resíduos agroindustriais, a casca de cacau e o resíduo de soja, foram investigadas. Para a pirólise não catalítica, foram testados os impactos da temperatura, entre 350 e 750°C. Para a pirólise catalítica, catalisadores Ni-Nb e o precursor catalítico tipo hidrotalcita foram utilizados em uma razão catalisador:biomassa de 3:1 a 550°C. Os resultados indicaram que a qualidade do combustível proveniente de ambas as biomassas foi significativamente melhorada quando utilizado o leito catalítico de hidrotalcita, o qual proporcionou um aumento de 22% e 28% na geração de hidrocarbonetos para o resíduo de soja e para a casca de cacau, respectivamente.

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação acerca do consumo de combustíveis fósseis e emissões de gases de efeito estufa (GHG) têm impulsionado pesquisas que envolvem a conversão de biomassa em produtos renováveis de valor agregado por meio de processos termoquímicos. Portanto, o interesse na produção de energia proveniente de biomassas alternativas através do processo de pirólise tem crescido consideravelmente nos últimos anos, justamente por ser considerada uma alternativa eficiente e sustentável aos combustíveis fósseis (Leng *et al.*, 2019).

A pirólise é uma técnica relativamente simples capaz de degradar o material orgânico, que é aquecido na ausência parcial ou total de oxigênio. Os constituintes da matéria-prima são decompostos termicamente, resultando em

três diferentes frações: produtos sólidos, líquidos e gasosos. A pirólise é considerada uma das tecnologias termoquímicas mais promissoras, com o potencial de converter biomassas em produtos de maior valor agregado. Durante a pirólise em escala piloto, a biomassa decompõe-se em 3 fases (sólida, líquida e gasosa) e após o resfriamento e a condensação dos vapores, é formado um líquido marrom escuro denominado bio-óleo (Bridgewater, 2018). Já a pirólise analítica (ou micropirólise) é uma técnica analítica rápida e confiável que fornece informações preliminares úteis para o desenvolvimento do processo de produção de biocombustíveis. A micropirólise é usada para investigar a influência dos parâmetros de processo como temperatura de reação e uso de catalisadores na produção de hidrocarbonetos e outros químicos desejáveis antes de se realizar

experimentos em equipamentos de maior escala (Boateng *et al.*, 2010).

Diferentes materiais orgânicos, bem como condições de processos como taxa de aquecimento, temperatura, tempo de reação e gás de varredura, podem levar à formação de produtos em diferentes proporções e com características distintas (Sekar *et al.*, 2021). Uma vez que as condições de pirólise afetam as características estruturais e químicas dos produtos pirolíticos é possível avaliar o comportamento da degradação térmica através de técnicas de caracterização química e estrutural do material orgânico a ser degradado e seus produtos resultantes da decomposição termoquímica (Bridgewater, 2018; Rossi *et al.* 2021a).

Vários tipos de biomassa têm sido utilizados no processo de pirólise e o uso de resíduos agroindustriais possui grande apelo, visto que o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de *commodities* agrícolas. Para o cacau, o Brasil é o 7º maior produtor do mundo, tendo uma produção anual estimada em 250 mil toneladas. O principal resíduo da produção de cacau é a casca, que corresponde a 80% do fruto. Para cada tonelada de amêndoa de cacau produzida são geradas 6 toneladas de casca do cacau (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2021). Em relação à soja, a produção brasileira alcançou aproximadamente 135 milhões de toneladas (safra 2020/21), tornando o país o maior produtor mundial desse grão e um grande gerador de resíduos agrícolas (EMBRAPA Soja, 2021). Dentre as possibilidades de aproveitamento desses rejeitos, a conversão energética vem ganhando destaque entre as pesquisas, uma vez que resíduos de origem vegetal podem ser efetivamente biotransformados. A transformação desses rejeitos em produtos de maior valor energético pode trazer grandes avanços para a matriz energética do país.

O aproveitamento de resíduos agroindustriais como fonte de biomassa para processos de termo conversão é uma estratégia promissora que combina a gestão eficiente destes resíduos e a geração de valor agregado através do aumento do valor energético dos rejeitos agroindustriais. Nesse sentido, estudos que correlacionem as condições operacionais

da pirólise com a quantidade e qualidade dos produtos obtidos podem contribuir para o aumento da eficiência da gestão agroindustrial.

O processo de pirólise catalítica de resíduos ou biomassas permite a obtenção de compostos que podem ser usados diretamente como combustível ou matéria-prima para a indústria química (Rossi *et al.*, 2021b). O uso de catalisadores tem por objetivo alterar a composição dos produtos e simultaneamente ajudar na formação de compostos desejáveis (especialmente hidrocarbonetos) e minimizar as características que tornam os produtos menos atrativos como alta acidez e baixo poder calorífico. Em geral, os catalisadores ácidos sólidos, como as zeólitas, são os mais utilizados na pirólise catalítica, devido à possibilidade de integrar sistemas de biorrefinaria ao processo de pirólise (Kim *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020). Por outro lado, o uso de catalisadores básicos e bifuncionais como óxido de cálcio (CaO) e precursores do tipo hidrotalcita também tem sido investigado. Catalisadores que possuem metais nobres (Pd, Pt, Rh e Ru) ou metais de transição (Fe, Co, Mo, Ni) em sua composição, assim como suportes à base de nióbio (representados por cátions Nb^{4+}/Nb^{5+}), podem assistir no desempenho de reações de desoxigenação (Moura, 2022).

Os catalisadores podem estar no processo em configuração denominada *in-situ* (catalisador ocupa o mesmo reator que a biomassa) ou *ex-situ* (existe um leito catalítico separado do reator de pirólise). A configuração de catálise *in-situ* é um arranjo mais fácil de ser executado, entretanto, a *ex-situ* oferece grandes vantagens, incluindo a flexibilidade de usar condições de operação distintas para reação de pirólise e leito catalítico. O catalisador pode ter sua vida útil aumentada, pois pode ser regenerado, permitindo redução de custos desse processo (Barbosa *et al.*, 2020). Catalisadores distintos podem agir em diferentes rotas e promover a remoção de compostos oxigenados e nitrogenados a depender das configurações de processo e da biomassa escolhida. A escolha do catalisador deve levar em consideração a sua atividade, seletividade e estabilidade (propriedades críticas que pode influenciar na geração de

compostos desejáveis e no rendimento dos bio-produtos) (Andrade *et al.*, 2018a).

O desenvolvimento de tecnologias de geração de energia renovável por processos termoquímicos pode contribuir para redução dos impactos ambientais e aumento da qualidade de vida da população. Neste estudo, foram avaliados os efeitos da pirólise catalítica *ex-situ* e não catalítica de dois resíduos agroindustriais gerados em larga escala no Brasil: a casca de cacau e o resíduo de soja. Para a pirólise não catalítica, foram testados os impactos da temperatura, entre 350 e 750°C. Para a pirólise catalítica, catalisadores Ni-Nb (Re/Nb₂O₅, Ni/Nb₂O₅) e o precursor catalítico tipo hidrotalcita (HTC) foram utilizados em uma razão catalisador:biomassa de 3:1 a uma temperatura de 550°C.

MATERIAS E MÉTODOS

Biomassa

As biomassas utilizadas como matéria-prima nos estudos de pirólise analítica foram doadas pela empresa Cargill S.A. As biomassas foram secadas em estufa à temperatura de 60°C por 10 h, e posteriormente maceradas, homogeneizadas e peneiradas.

O comportamento da decomposição térmica de cada biomassa utilizada nos experimentos de pirólise analítica foi avaliado por análise TGA/DTG, realizada em um analisador termogravimétrico (Shimadzu TGA-50), localizado no Laboratório do Núcleo de Processos Físico-Químicos (NUFISQ) da FEQUI/UFU. Aproximadamente 10 mg de catalisador foram aquecidos de 30 a 900°C a uma taxa fixa de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de gás hélio.

Catalisadores

O catalisador hidrotalcita foi preparado conforme o método de co-precipitação a pH constante (pH=10) conforme descrito por Cavani *et al.* (1991). Para a síntese da hidrotalcita foram preparados 100 mL de uma solução contendo a mistura dos nitratos de magnésio [Mg(NO₃)₂.6H₂O] e de alumínio [Al(NO₃)₃.9H₂O] (razão molar de 3:1 de Mg/Al) e 200 mL de solução de carbonato de sódio [Na₂CO₃] a uma concentração de 0,2

mol/L. A solução contendo os dois nitratos foi gotejada na solução de carbonato. O controle de pH feito através da adição de solução de NaOH (4 mol/L), simultaneamente. Após o gotejamento, a mistura permaneceu sob agitação constante (650 rpm) por 18 h, à temperatura ambiente. Ao final do envelhecimento, a solução foi filtrada e lavada com água deionizada quente (aproximadamente 80°C) até atingir o pH igual a 7. Depois da filtração, o precipitado foi mantido em estufa a 105°C durante 16 h, sendo posteriormente macerado. O catalisador foi calcinado em mufla a uma taxa de 1 °C/min até a temperatura de 550°C, de modo a permanecerem nessa temperatura por 4 h para a formação dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita, chamados de precursores catalíticos (Rossi *et al.*, 2021a).

O suporte de Nb₂O₅ foi obtido por calcinação do ácido nióbio (CBMM) sob fluxo de ar a 400°C (5°C/min) por 4 h. Nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂.6H₂O] e perrenato de amônio [NH₄ReO₄] foram usados como precursores de Ni e Re, respectivamente. O catalisador Ni/Nb₂O₅ (Ni/Nb) foi preparado por impregnação do suporte (Nb₂O₅) com uma solução aquosa de nitrato de níquel para obtenção de uma carga nominal de 5% em massa de Ni. O catalisador Ni-Re/Nb₂O₅ foi preparado por co-impregnação do suporte com uma solução aquosa de precursores de níquel e rênio. O catalisador foi preparado com uma carga nominal de 5% em massa de Ni e uma razão molar de 5:1 de Ni:Re. Após a impregnação, as amostras foram secas em estufa a uma temperatura de 110°C e, então, reduzidas a 500°C por 4 h com uma taxa de aquecimento de 2°C/min sob um fluxo de H₂ (60 mL/min). A atmosfera redutora foi escolhida para a preparação do catalisador para evitar a sublimação das espécies de óxido de rênio que pode ocorrer em altas temperaturas. Após a redução, as amostras foram resfriadas (-10°C) e passivadas sob um fluxo de mistura de gases, 5% O₂/Ar (60 mL/min) por 30 min (Moura, 2022).

Pirólise Analítica em leito catalítico

Os testes de pirólise analítica foram realizados em um micropirólizador Frontier Lab (EGA/PY-3030D) acoplado a um

cromatógrafo a gás com espectrometria de massa (Shimadzu GCMS-QP2020 NX).

Para cada experimento realizado no micropirolisador, cada biomassa foi pesada ($1,00 \pm 0,01$ mg) e colocada em um cadinho metálico (diâmetro de 4 mm e comprimento de 8 mm). Em seguida, o catalisador escolhido para determinada corrida experimental foi colocado em sequência a biomassa, sendo que biomassa e catalisador foram separados entre si através de uma lã de quartzo (configuração *ex-situ*). O cadinho foi então colocado no micropirolisador que é aquecido até a temperatura desejada por uma resistência. A interface entre o micropirolisador e o GC/MS foi mantida em 250°C . Hélio ultrapuro (99,999%) foi usado como gás inerte para pirólise, bem como gás de arraste dos voláteis.

Os vapores pirolíticos foram introduzidos no GC/MS juntamente com o gás hélio através de um tubo de aquecimento mantido a 280°C . Os vapores foram separados por uma coluna capilar Rtx 1701 GC 195 (comprimento = 60 m, I.D. = 0,25 mm, espessura do filme = 0,25 μm). A taxa de fluxo de gases na coluna foi ajustada em 1 mL/min enquanto a razão de divisão do injetor foi de 1:450. Uma temperatura inicial do forno de 45°C foi mantida por 4 min, e então uma taxa de rampa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ foi implementada para atingir a temperatura final do forno de 235°C (mantida por 7 min). As temperaturas do injetor e da interface foram 250°C e 235°C , respectivamente.

O cromatograma de íons obtido foi identificado usando o banco de dados da biblioteca da *National Institute of Standards and Technology* (NIST 14). Cada corrida experimental foi repetida por pelo menos duas vezes com um desvio padrão máximo tolerável de 10%. Os dados médios foram usados para análise.

Planejamento experimental da pirólise analítica

Micropirólise não catalítica: Testes de pirólise analítica das duas biomassas sem a presença de qualquer catalisador foram realizados para um intervalo de temperatura de 350 a 750°C . As condições experimentais da

micropirólise não-catalítica são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Testes realizados para a micropirólise não-catalítica para casca de cacau (Ci) e resíduo de soja (Si).

Testes	T [$^{\circ}\text{C}$]
C1 ; S1	350
C2 ; S2	450
C3 ; S3	550
C5 ; S4	650
C5 ; S5	750

As condições experimentais para a micropirólise catalítica foram fundamentadas nos resultados da análise termogravimétrica das biomassas. Optou-se pela temperatura de 550°C , na qual a degradação térmica quase que total das biomassas aconteceu. Em relação à proporção de catalisador utilizada, definiu-se uma razão de 3:1 (catalisador:biomassa), a fim de simular um maior tempo de retenção dos vapores no leito catalítico. Três diferentes catalisadores foram utilizados: precursor hidrotalcita (HTC), Ni/Nb₂O₅ e Ni-Re/Nb₂O₅. As condições experimentais da micropirólise catalítica são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições operacionais da micropirólise catalítica para casca de cacau (Ci) e resíduo de soja (Si).

Testes	T [$^{\circ}\text{C}$]	Catalisador	Proporção
C6 ; S6	550	HTC	3:1
C7 ; S7	550	Ni/Nb ₂ O ₅	3:1
C8 ; S8	550	Ni-Re/Nb ₂ O ₅	3:1

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Biomassa

Como pode ser visto na Figura 1, a casca de cacau teve sua massa reduzida entre as temperaturas de 150 e 300°C . Entretanto, uma diminuição significativa ocorreu a 450°C . Muito provavelmente, a decomposição de carboidratos e proteínas ocorreu de 300°C até 500°C , o que resultou em aproximadamente 85% de perda de massa (Lee *et al.*, 2020).

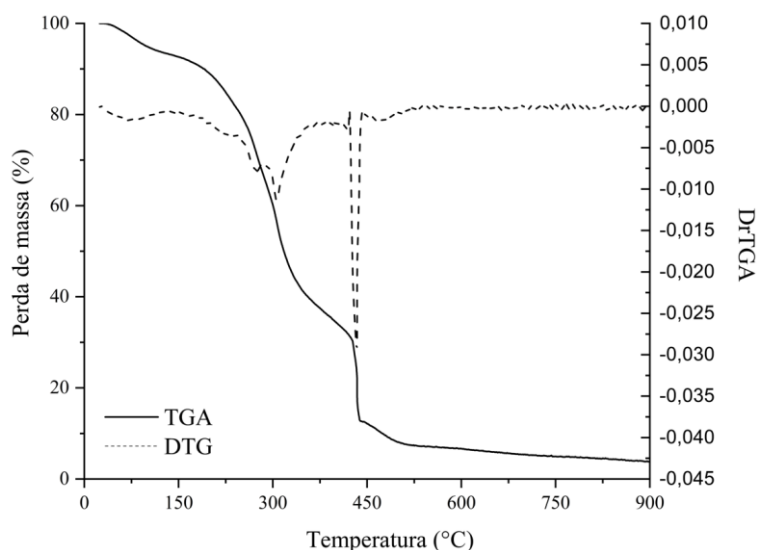


Figura 1: Curvas termogravimétricas (TGA/DTG) para casca de cacau.

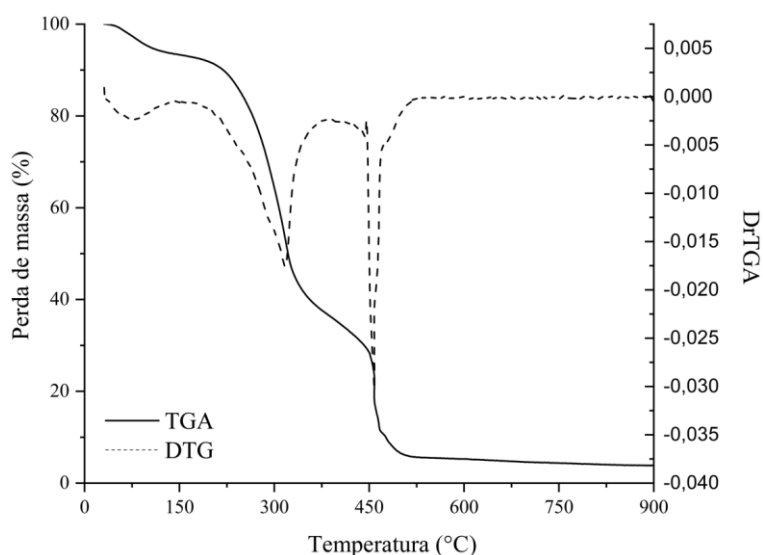


Figura 2: Curvas termogravimétricas (TGA/DTG) para resíduo de soja.

Como pode ser visto na curva da derivada de perda de massa, 450°C pode ser tomado como a principal temperatura de decomposição. Também pode ser visto na Figura 1 que a faixa de temperatura entre 30 e 900°C cobre toda a faixa de decomposição da casca de cacau e sugere que a pirólise desse material não necessita de temperaturas tão altas, sendo que uma temperatura um pouco maior que 450°C seria adequada. Assim, a escolha da temperatura de 550°C para os testes de micropirólise catalítica mostrou-se mais adequada.

A mesma análise foi feita para o resíduo de soja (Figura 2), que apresentou um

comportamento bastante semelhante ao da casca de cacau, sendo 470°C principal temperatura de decomposição. Dessa forma, a temperatura de pirólise escolhida para os testes de pirólise catalíticos do resíduo de soja também foi 550°C.

Micropirólise não-catalítica – Efeito da temperatura

As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados referentes à composição dos produtos gerados através da micropirólise não catalítica das biomassas casca de cacau e resíduo de soja, respectivamente.

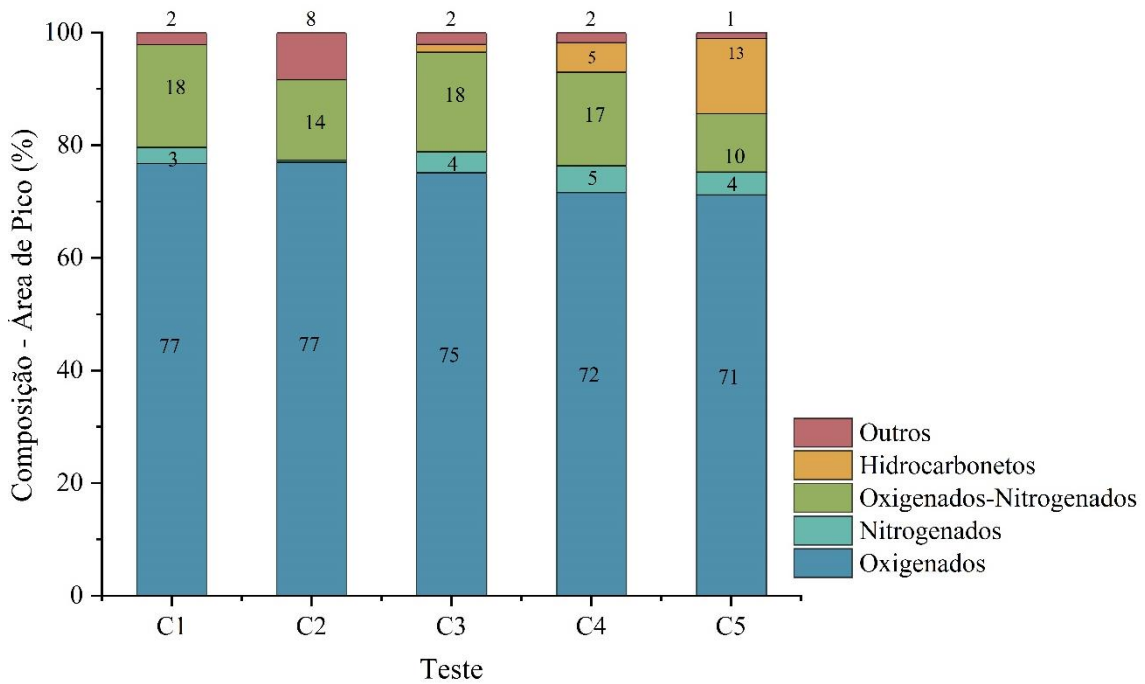


Figura 3: Composição dos produtos obtidos na micropirólise não-catalítica da casca de cacau. Teste C1: micropirólise a 350°C, Teste C2: micropirólise a 450°C, Teste C3: micropirólise a 550°C, Teste C4: micropirólise a 650°C, Teste C5: micropirólise a 750°C.

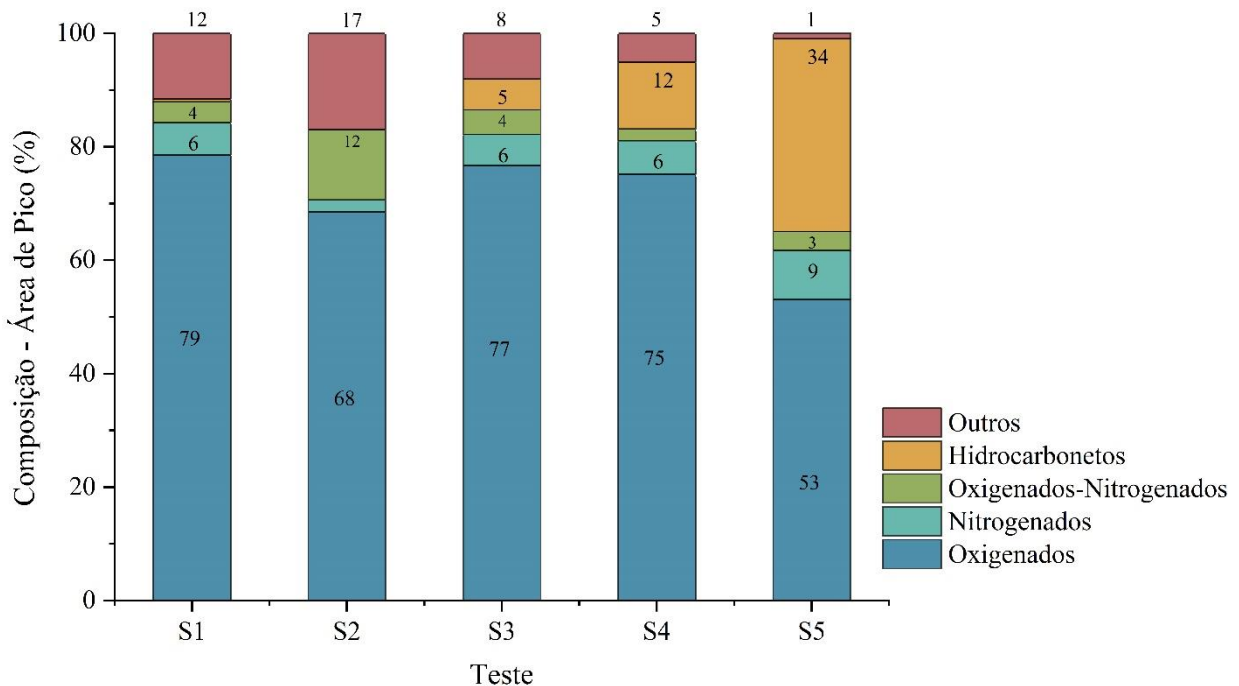


Figura 4: Composição dos produtos obtidos na micropirólise não-catalítica do resíduo de soja. Teste S1: micropirólise a 350°C, Teste S2: micropirólise a 450°C, Teste S3: micropirólise a 550°C, Teste S4: micropirólise a 650°C, Teste S5: micropirólise a 750°C.

Observa-se que os testes realizados em temperaturas mais baixas (350 e 450°C) resultou em grandes quantidades de compostos que possuem oxigênio e nitrogênio em suas estruturas. Para a casca de cacau, a proporção desses componentes permaneceu entre 80 e

90%. No caso do resíduo de soja, os valores mantiveram-se entre 90 e 98%. Por outro lado, para as duas biomassas estudadas, o aumento da temperatura contribuiu para redução de compostos oxigenados e nitrogenados, aumentando a geração de hidrocarbonetos, que

nos testes a 750°C, atingiu valores de 13 e 34% para a casca de cacau e resíduo de soja, respectivamente. De acordo com a literatura, o aumento de hidrocarbonetos com a temperatura sugere o ocorrência mais significativa de reações de desoxigenação ocorridas nos ácidos carboxílicos e/ou cetonas. (Sun *et al.*, 2021).

Micropirólise catalítica – Efeito do uso de diferentes catalisadores

As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados referentes à composição dos produtos gerados através da micropirólise catalítica e sua comparação com o teste não-catalítico realizado a 550°C das biomassas casca de cacau e resíduo de soja, respectivamente.

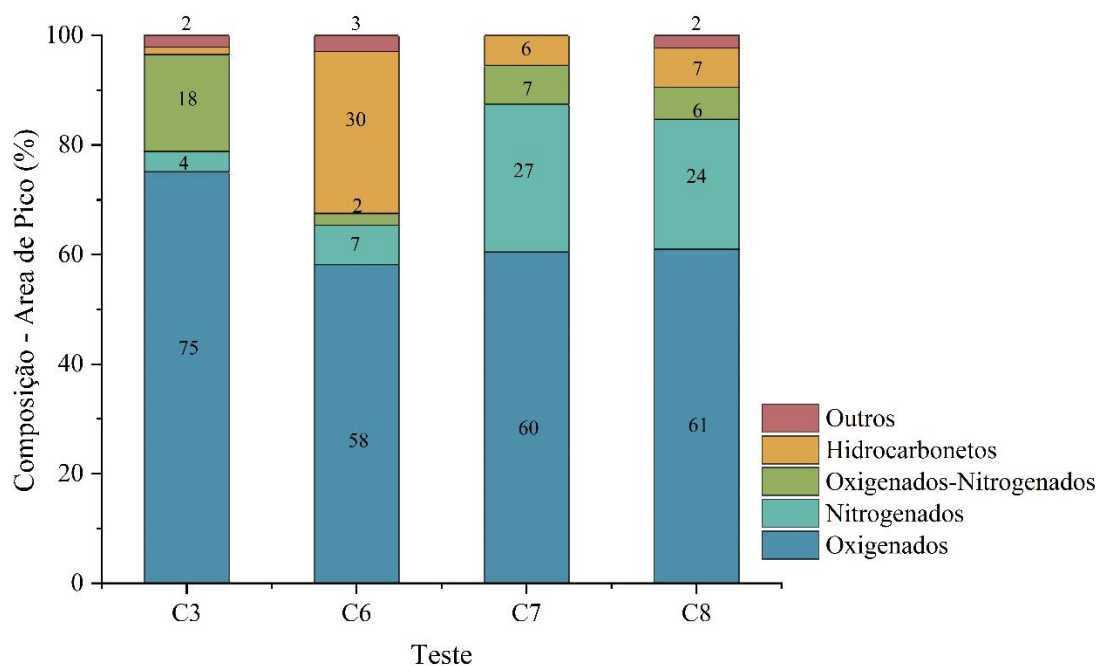


Figura 5: Composição dos produtos obtidos na micropirólise da casca de cacau a 550°C. Teste C3: micropirólise não catalítica (apresentada para comparação), Teste C6: Micropirólise catalítica usando hidrotalcita, Teste C7: Micropirólise catalítica usando catalisador Ni/Nb₂O₅, Teste C8: Micropirólise catalítica usando catalisador Ni-Re/Nb₂O₅.

Como pode ser observado na Figura 5, o uso dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ e Ni-Re/Nb₂O₅ resultou em uma diminuição de aproximadamente 15% dos compostos oxigenados e 10% dos compostos que tem em sua estrutura átomos de oxigênio e nitrogênio, quando comparado ao teste não catalítico. Entretanto, essa redução não refletiu no aumento de hidrocarbonetos, que atingiram apenas 5,5 e 7,2% quando utilizado os catalisadores Ni/Nb₂O₅ e Ni-Re/Nb₂O₅, respectivamente. Por outro lado, em se tratando de compostos nitrogenados, o uso desses dois catalisadores foi responsável pelo incremento de aproximadamente 22% em média para os testes C7 e C8.

A geração de compostos nitrogenados pode estar relacionada à degradação de proteínas que fazem parte da composição da

biomassa (WANG *et al.*, 2018). Os catalisadores Ni/Nb₂O₅ e Ni-Re/Nb₂O₅ muito provavelmente favoreceram as rotas de produção de nitrilas, amidas, aminas, pirrol e indol que são compostos nitrogenados provenientes da decomposição de aminoácidos. A geração de hidrocarbonetos aconteceu de forma mais satisfatória com o uso do precursor catalítico tipo hidrotalcita, resultando em um aumento de aproximadamente 28% em relação ao teste feito com a biomassa pura (teste C3). A hidrotalcita utilizada no teste C6 foi capaz de realizar parte da desoxigenação dos compostos de pirólise sem favorecer a rota de formação de compostos nitrogenados, como aconteceu com os outros dois catalisadores (testes C7 e C8).

O comportamento do resíduo de soja (Figura 6) nas mesmas condições experimentais foi bastante parecido com o comportamento apresentado pela casca de cacau. Os leitos catalíticos de $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Ni-Re/Nb}_2\text{O}_5$ resultaram em uma queda média de 20% de compostos oxigenados, ao mesmo tempo que os valores correspondentes aos compostos nitrogenados atingiram 24 e 39% para os testes S8 e S7, respectivamente. O resíduo de soja apresentou, em todos os testes, maiores valores de compostos nitrogenados quando comparado a casca de cacau, isso pode ser explicado devido a maior proporção de proteínas em sua composição. Assim como

para a casca de cacau, o teste S6 realizado com resíduo de soja em leito catalítico de hidrotalcita também obteve o melhor resultado em relação a diminuição de compostos indesejáveis (oxigenados e nitrogenados) e aumento na geração de hidrocarbonetos, que atingiu 27,5%. Apesar de ter sido o catalisador que resultou nas maiores produções de hidrocarbonetos para ambas as biomassas estudadas, a bi funcionalidade da hidrotalcita (sítios ácidos e básicos) pode ter oferecido alguma desvantagem.

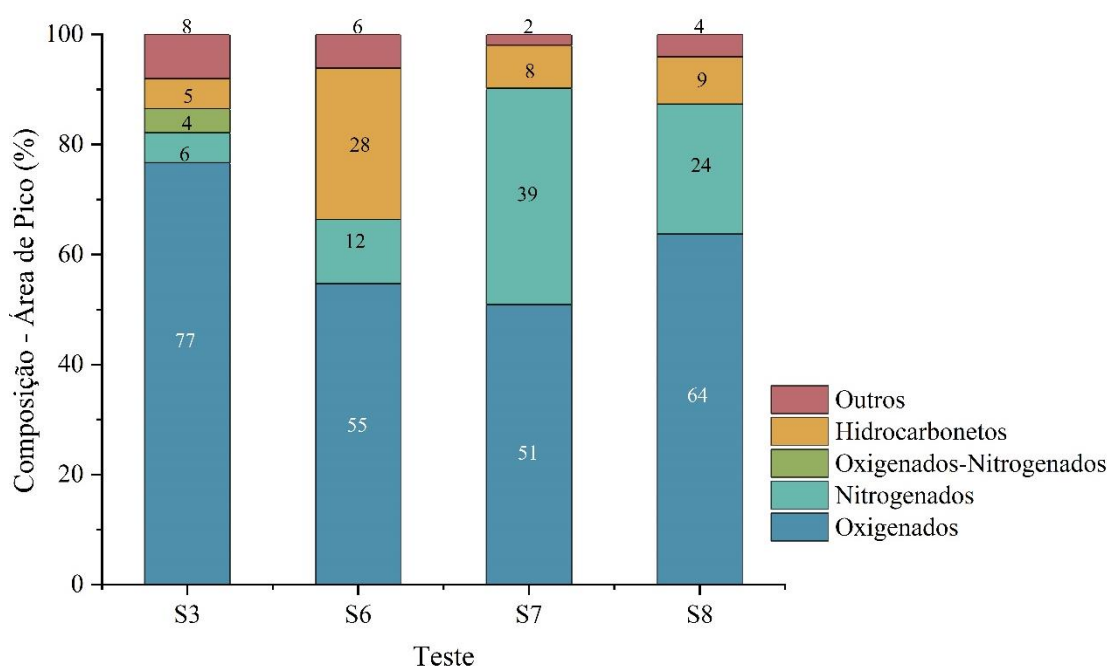


Figura 6: Composição dos produtos obtidos na micropirólise do resíduo de soja a 550 °C. Teste S3: micropirólise não catalítica (apresentada para comparação), Teste S6: Micropirólise catalítica usando hidrotalcita, Teste S7: Micropirólise catalítica usando catalisador $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$, Teste S8: Micropirólise catalítica usando catalisador $\text{Ni-Re/Nb}_2\text{O}_5$.

CONCLUSÕES

As características dos produtos da pirólise analítica em diferentes temperaturas e com leitos catalíticos distintos foram analisadas. As curvas termogravimétricas de ambas as biomassas estudadas (casca de cacau e resíduo de soja) mostraram que a temperatura de 550°C foi suficiente para alcançar a decomposição térmica quase completa dos principais componentes orgânicos. Para os resultados das reações de micropirólise não-catalítica, a configuração

que resultou em maiores valores de geração de hidrocarbonetos aconteceu a uma temperatura de 750°C. Para o experimento com uso dos catalisadores $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Ni Re/Nb}_2\text{O}_5$, embora a quantidade de oxigenados tenha diminuído, o teor de hidrocarbonetos nos produtos de pirólise catalítica, tanto da casca de cacau quanto do resíduo de soja, não foi alto. Por outro lado, o uso desses catalisadores proporcionou o aumento dos compostos nitrogenados. Os resultados mais satisfatórios desse estudo ocorreram com o uso do leito catalítico de hidrotalcita, que resultou em

menores quantidades de compostos indesejáveis e maior geração de hidrocarbonetos, atingindo 29,5 e 27,5% para a casca de cacau e resíduo de soja, respectivamente. Portanto, a pirólise catalítica desses resíduos agroindustriais pode apresentar grande potencial e contribuir significativamente para produção de compostos de maior valor agregado e geração de energia renovável.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem à CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG por todo apoio e suporte.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, L. A., BATISTA, F. R. X., LIRA, T. S., BARROZO, M. A. S., VIEIRA, L. G. M. (2018), Characterization and product formation during the catalytic and non-catalytic pyrolysis of the green microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Renewable Energy*, Vol 119, p.731-740. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.056>
- ANDRADE, L. A., BARBOSA, J. M., BARROZO, M. A. S., VIEIRA, L. G. M. (2020), A comparative study of the behavior of *Chlamydomonas reinhardtii* and *Spirulina platensis* in solar catalytic pyrolysis. September 2019, 1–15. <https://doi.org/10.1002/er.5289>
- BARBOSA, J. M., ANDRADE, L. A., VIEIRA, L. G. M.; BARROZO, M. A. S. (2020), Multi-response optimization of bio-oil production from catalytic solar pyrolysis of *Spirulina platensis*, *Journal of the Energy Institute*, Vol 93, p.1313-1323. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.12.001>
- BOATENG, A. A., MULLEN, C. A., MCMAHAN, C. M., WHALEN, M. C., CORNISH, K. (2010), Guayule (*Parthenium argentatum*) pyrolysis and analysis by PY-GC/MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol 87, p.14–23. DOI:10.1016/j.jaap.2009.09.005
- BRIDGWATER, B. T. (2018), Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass: Part I, *Johnson Matthey Technology Review*, Vol 62, p.118–130. <https://doi.org/10.1595/205651318X696693>
- CAVANI, F.; TRIFFIRÒ, F.; VACCARI, A. (1991), “Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications”, *Catalysis Today*, Vol 11, p.173-186.
- EMBRAPA Soja, 2021, <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja/a1/dados-economicos>, [acessado on-line 14/03/2022].
- KIM, Y. M., JEONG, J., RYU, S., LEE, H. W., JUNG, J. S., SIDDIQUI, M. Z. (2019) Catalytic pyrolysis of wood polymer composites over hierarchical mesoporous zeolites, *Energy Convers Manage*, Vol 195, p.727–37. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.034>
- LEE, X. J., ONG, H. C., GAN, Y. Y., CHEN, W. H., MAHLIA, T. M. I. (2020). State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production, *Energy Conversion and Management*, Vol 210, p.112707. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112707>
- LENG, L., HUANG, H., LI, H., LI, J., ZHOU, W. (2019), Biochar stability assessment methods: A review, *Science of the Total Environment*, Vol 647, p.210–222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.402>
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2021, <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/producao-nacional-de-cacau-pode-crescer-60-mil-toneladas-em-quatros-anos>, [acessado on-line 14/03/2022].
- MOURA, L. G. (2022), Study of hydrodeoxygenation reaction of phenolic compounds using niobium-based catalysts, Tese de Doutorado, Faculdade

de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia.

- PRADO, G. H. C., RAO, Y., KLERK, A. (2016), Nitrogen removal from oil: A review, *Energy Fuels*, Vol 31, p.14-36, 2016.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>
- ROSSI, R. A. S., BARBOSA, J. M., BARROZO, M. A. S., VIEIRA, L. G. M. (2021a), Catalytic solar hydrolysis of the *Chlamydomonas reinhardtii* microalgae, *Biomass and Bioenergy*, Vol 152, p.106183.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106183>
- ROSSI, R. A. S., BARBOSA, J. M., BARROZO, M. A. S., VIEIRA, L. G. M. (2021b), Solar assisted catalytic thermochemical processes: pyrolysis and hydrolysis of *Chlamydomonas reinhardtii* microalgae, *Renewable Energy*, Vol 170, p.669–682.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.034>
- SEKAR, M., MATHIMANI, T., ALAGUMALAI, A., CHI, N. T. L., DUC, P. A., BHATIA, S. K., BRINDHADEVI, K., PUGAZHENDHI, A. (2021), A review on the pyrolysis of algal biomass for biochar and bio-oil – Bottlenecks and scope, *Fuel*, Vol 283, p.119190.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119190>
- SUN, Y., LI, C., ZHANG, S., LI, Q., GHOLIZADEH, M., WANG, Y., HU, S., XIANG, J., HU, X. (2021), Pyrolysis of soybean residue: Understanding characteristics of the products, *Renewable Energy*, Vol 174, p.487–500.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.04.063>
- WANG, Y., KE, L., PENG, Y., YANG, Q., DU, Z., DAI, L. (2020), Characteristics of the catalytic fast pyrolysis of vegetable oil soapstock for hydrocarbon-rich fuel, *Energy Conversion and Management*, Vol 213, p.112860.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112860>
- WANG, W., XU, Y., WANG, X., ZHANG, B., TIAN, W., ZHANG, J. (2018), Hydrothermal liquefaction of microalgae over transition metal supported TiO₂ catalyst, *Bioresource Technology*, Vol 250, p.474–480.
doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.051