

Produção de Químicos Renováveis via Pirólise de Microalgas Catalisada por Co/ γ -Al₂O₃ e Mo/ γ -Al₂O₃

Sergio A. P. Rocha¹, Karoline S. Castro^{1*}, Amanda M. Caldas¹, Alyxandra C. M. Batista¹, Aruzza M. M. Araujo¹, Elisama V. Santos², Dulce M. A. Melo³, Amanda D. Gondim¹

*karolinedoutorado@gmail.com

¹ LABPROBIO – Laboratório de Processamento Primário e Biocombustíveis

² LEAA - Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada

³ LabTam - Laboratório de Tecnologia Ambiental

Chemical Institute, Federal University of Rio Grande Do Norte, 59075-000, Natal, RN, Brazil

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo investigou a pirólise de microalgas *Desmodesmus sp.* previamente acetiladas, utilizando catalisadores γ -Al₂O₃ impregnados com Mo e Co. As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR e TGA/DTG, e os produtos analisados por Py-GC/MS. A acetilação aumentou a fração lipídica da biomassa possibilitando maior rendimento de fração pirolítica líquida. A pirólise catalítica com Mo/ γ -Al₂O₃ a 500 °C apresentou alta seletividade para ésteres, com destaque para o 2-hidroxi-2-metilpropionato de metila (81,61%), enquanto o Co/ γ -Al₂O₃ favoreceu a produção de hidrocarbonetos na faixa C5–C10. Os resultados demonstram o potencial da combinação entre pré-tratamento químico e catálise na melhoria do bio-óleo de microalgas.

ABSTRACT - This study investigated the pyrolysis of previously acetylated microalgae *Desmodesmus sp.* using γ -Al₂O₃/catalysts impregnated with Mo and Co. The samples were characterized by XRD, FTIR, and TGA/DTG, and the products analyzed by Py-GC/MS. Acetylation increased the lipid fraction of the biomass, allowing a higher yield of the pyrolytic liquid fraction. Catalytic pyrolysis with Mo/ γ -Al₂O₃ at 500 °C showed high selectivity for esters, with emphasis on methyl 2-hydroxy-2-methylpropionate (81.61%), while Co/ γ -Al₂O₃ favored the production of hydrocarbons in the C5–C10 range. The results demonstrate the potential of combining chemical pretreatment and catalysis in improving microalgae bio-oil.

Keywords: pyrolysis, microalgae, Mo/ γ -Al₂O₃, Co/ γ -Al₂O₃, acetylation.

Introdução

As microalgas têm se destacado como alternativa promissora às fontes fósseis, devido à alta produtividade, eficiência fotossintética, baixo consumo de recursos naturais e capacidade de sequestrar CO₂ (1,2). Das rotas termoquímicas de conversão, a pirólise tem sido amplamente investigada por sua capacidade de transformar biomassa sólida em uma variedade de produtos com maior valor agregado, como bio-óleo, gases e bio-carvão (3). No entanto, o bio-óleo de microalgas apresenta altos teores de oxigênio e nitrogênio, que comprometem sua estabilidade e qualidade como combustível (4). A pirólise catalítica, com uso de catalisadores porosos como a gama-alumina (γ -Al₂O₃), tem se mostrado favorável na obtenção de produtos aprimorados, e sua modificação através da incorporação de metais como molibdênio (Mo) e cobalto (Co), tem se mostrado eficiente na remoção de heteroátomos e na melhoria da composição do bio-óleo (5,6,10–15).

Apesar desse potencial, a estrutura recalcitrante das microalgas dificulta sua conversão térmica direta. Para contornar essa limitação, o pré-tratamento por acetilação combinado à radiação por micro-ondas pode ser empregado, promovendo a abertura da parede celular sem comprometer a integridade da biomassa (8). Adicionalmente, o uso de pirólizador acoplado ao cromatógrafo gasoso com espectrometria de massas (Py/GC-MS) permite a análise rápida e detalhada dos compostos gerados, com baixo consumo de amostra (7). Neste contexto, este estudo tem como objetivo investigar os produtos da pirólise de microalgas submetidas ao pré-tratamento por acetilação, empregando catalisadores de γ -Al₂O₃ impregnados com Mo e Co, por meio de análises via Py/GC-MS. A proposta busca não apenas avançar no estudo da obtenção de produtos da pirólise da microalga, mas também fomentar alternativas para uma matriz energética mais limpa, diversificada e alinhada com os princípios de programas nacionais como o RenovaBio e o

Combustível do Futuro. Ademais, a pesquisa dialoga diretamente com quatro Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS): Energia Acessível e Limpa; Indústria, Inovação e Infraestrutura; Cidades e Comunidades Sustentáveis; Consumo e Produção Responsáveis; e Combate às Alterações Climáticas.

Experimental

2.1. Catalisador - $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (carregados com 10% de metal) foram obtidos por meio da impregnação úmida sobre a Al_2O_3 comercial ($232 \text{ m}^2/\text{g}$, $418 \text{ kg}/\text{m}^3$ e $1,11 \text{ cm}^3/\text{g}$ - ThermoFisher Scientific) utilizando os sais $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Por 6 h os sais isolados com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram agitados ($\sim 25^\circ\text{C}$). Em seguida, o material foi lavado, seco ($110^\circ\text{C}/10 \text{ h}$) e calcinado ($550^\circ\text{C}/5 \text{ h}$) (10).

2.2. Microalga

A biomassa utilizada neste trabalho foi a microalga da espécie *Desmodesmus sp.* cedida pela Fazenda SAMISA, situada no município de Extremoz/RN. Seu cultivo foi realizado em reatores do tipo Raceway de 20 m^3 , em tempo de até oito horas. Inicialmente, a microalga foi seca por meio do processo de liofilização em um equipamento Labconco a $0,014 \text{ MBar}$ a -50°C . Em seguida, foi acetilada nas seguintes proporções de reagentes: 3 g de microalga, 24 mL anidrido acético ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 98%), 0,3 mL ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%). A mistura foi inserida no micro-ondas CEM Mars 6 por 10 min a 270 W. Ao fim do processo, a microalga acetilada foi lavada e seca ($105^\circ\text{C}/1 \text{ h}$) (9). A microalga não acetilada (seca) e com as sequências de acetilação foram codificadas como: MNAc, MAc1, MAc2 e MAc3, nessa ordem.

2.3. Caracterizações

Análises de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) foram conduzidas utilizando um espectrômetro da marca ThermoScientific (Nicolet Summit), a faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , 64 varreduras (Transmissão) e resolução de 4 cm^{-1} . As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento modelo DTG-60H da marca Shimadzu, aplicando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. e temperatura de 30 a 900°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio ($100 \text{ mL}/\text{min}$). Para obtenção dos difratogramas, utilizou-se um difratômetro XRD 7000 (SHIMADZU) ($K\alpha=\text{Cu}$; $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$; 30 kV e 30 mA). O passo de varredura foi de $0,02^\circ$, velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e intervalo analisado (2θ) de 5 a 70° . A análise elementar (CHN) foi realizada em um EuroVector S.P.A., (EURO EA 3000).

2.4. Ensaios de pirólise

Os experimentos de pirólise foram realizados utilizando um pirolisador analítico modelo Pyroprobe 5200 HP-R (CDS Analytical, Oxford, Estados Unidos), conectado a um cromatógrafo gasoso modelo 3900 (Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) com um espectrômetro de massas de armadilha iônica modelo Saturn 2100 T (Varian, Walnut Creek, Estados Unidos). Os experimentos de pirólise foram realizados nas temperaturas de 300 e 500°C com os catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A reações catalíticas dos vapores orgânicos ocorreram de forma ex-situ e a temperatura do leito catalítico foi de 300°C .

Resultados e Discussão

3.1. Catalisador

3.1.1. DRX

Os difratogramas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são mostrados na Figura 1. No padrão de DRX da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ podem ser observados picos com seus respectivos planos em $2\theta = 25,64^\circ$ (220), $35,21^\circ$ (311), $37,83^\circ$ (222), $43,41^\circ$ (400), $57,54^\circ$ (511), $68,24^\circ$ (440) (JCPDF n° 10-0425) atribuídos à fase cristalina do material (10).

Adicionando o Mo e o Co em proporções de 10%, a intensidade dos picos referente a alumina foram reduzidos e picos correspondentes aos metais emergiram. Para o Mo foram verificados picos em $2\theta = 18,74^\circ$, $28,70^\circ$, $36,81^\circ$ e $45,76^\circ$ a uma possível fase de MoO_3 (JCPDS 00-005-0508) (10). Para o Co foram revelados sinais de picos em $2\theta = 18,3^\circ$, $31,33^\circ$, $36,77^\circ$ e $45,66^\circ$ correspondentes a presença de Co_3O_4 (JCPDS 42-1467) (12). Tais evidências sugerem que a incorporação dos metais no suporte catalítico em proporção de 10% não afetou a estrutura do suporte catalítico, comportamento similar com o reportado na literatura (13). Em estudos de pirólise catalítica da microalga, constatou-se que a presença de 10% de metal sob um suporte catalítico possibilitou resultados satisfatório referente à remoção de heteroátomos como oxigênio e nitrogênio, considerando ser uma quantidade suficiente para alcançar resultados promissores sem fornecer altos custos ao processo (14).

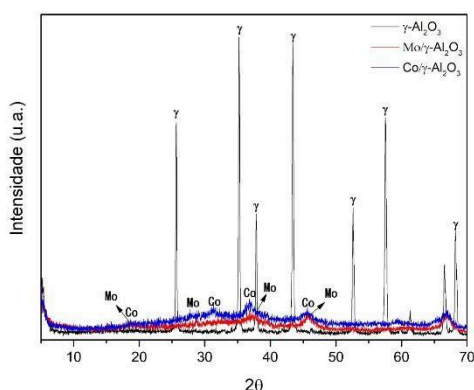


Figura 1. Difratomogramas dos catalisadores.

3.1.2. FTIR

Os espectros obtidos na região do infravermelho da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e este impregnado com os metais Mo e Co são expostos na Figura 2, e aparecem conforme o relatado na literatura. Quando na presença do Mo, foi verificada o aparecimento de uma discreta vibração em 808 cm^{-1} característica de grupos tetraédricos de MoO_4 (15). Na mesma ideia, no espectro de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi observado o surgimento da vibração em 674 cm^{-1} correspondendo às ligações do CoO_4 (16).

3.2. Biomassa

3.2.1. TGA/DTG

As curvas de TGA e DTG da microalga sem e com as acetilações abordadas na Figura 3 indicam que a microalga não acetilada (MNAc) apresenta três estágios de perda de massa: desidratação ($\sim 11,35\%$ a $133\text{ }^\circ\text{C}$), região da pirólise ativa, compreendendo a etapa mais reativa da decomposição térmica, responsável pelo maior percentual de perda de massa ($185,76\text{ }^\circ\text{C}$ a $361,29\text{ }^\circ\text{C}$, com perda de $32,79\%$). Os componentes decompostos são carboidratos, proteínas e lipídios, sendo este último realizado em temperaturas superiores, pois a temperatura pirolítica dos lipídeos é maior que a dos carboidratos e proteínas, e região da pirólise passiva, correspondendo a degradação de materiais carbonáceos ($\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, com $34,53\%$ de perda), resultando em $20,46\%$ de resíduos sólidos, incluindo bio-carvão e cinzas (17, 18). Com a aplicação sucessiva de acetilações, observou-se redução na liberação de água ($7,40\%$, $7,36\%$ e $6,60\%$ para as amostras MAC1, MAC2 e MAC3, respectivamente) e alterações no perfil térmico, destacando-se a amostra MAC3, que apresentou maior perda de massa ($49,56\%$) em uma faixa de temperatura mais elevada, sugerindo maior proporção de lipídios, fração mais favorável à produção de bio-óleo (19). Os resultados indicam que a acetilação potencializa a eficiência da pirólise, tornando-se uma estratégia

promissora para o aumento do rendimento de bio-óleo a partir de microalgas.

3.2.2. FTIR

A Figura 4 mostra os espectros da microalga antes e após as seqüências de acetilação. A amostra da microalga sem tratamento exibe um espectro com bandas características para este material, como proteínas, carboidratos e lipídios (20).

As amostras acetiladas sequencialmente exibiram novas absorções nas regiões de 1740 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} , 1222 cm^{-1} , além de uma intensificação da banda na região de 1031 cm^{-1} , relacionadas com a inserção de um novo grupo carbonil ($\text{C}=\text{O}$), aumento da curvatura carbono-hidrogênio do grupo acetil e vibrações de estiramento assimétrico $\text{C}-\text{O}$ do grupo éster, inseridos por meio do uso do anidrido acético, respectivamente (21), evidenciando a ocorrência da acetilação na microalga. Os resultados levantados entram em conformidade com os estudos presentes na literatura (22).

3.2.3. Análise Elementar (CHN)

A análise elementar foi utilizada para quantificar a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio na microalga em sua condição não acetilada (seca) e acetilada. A Tabela 1 lista os valores obtidos.

Tabela 1. Valores, em porcentagem, de carbono, hidrogênio e nitrogênio na microalga seca e acetilada.

Composição	MNAc (%)	MAC3 (%)
Carbono (C)	34,3	45,8
Hidrogênio (H)	6,0	6,1
Nitrogênio (N)	5,8	4,8

Após as sucessivas acetilações, a presença do carbono na microalga foi superior à microalga seca. Isso se deu devido a substituição dos grupos hidroxilas por grupos acetilas, nos componentes hemicelulosicos da microalga, provenientes do anidrido acético (23). As mesmas ocorrências foram verificadas na literatura para tal procedimento em materiais de base lignocelulósica (24). Os dados estão em consonância com os resultados de análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

3.3. Pirólise

As Figuras 5, 6 e 7 apresentam a distribuição percentual dos compostos do bio-óleo agrupados em classes químicas, frações de hidrocarbonetos e grupos

funcionais. Observou-se que a variação de temperatura, isoladamente, não alterou a composição dos bio-óleos MAc300 e MAc500, sendo ambos constituídos principalmente por cetonas (29,81%), aminas (15,75%), aromáticos nitrogenados (10,57%) e furanos (10,39%), derivados da decomposição de carboidratos, proteínas e isomerização de monossacarídeos (Figura 5a e 5c) (25). Em contraste, a pirólise catalítica evidenciou sinergismo entre catalisador e temperatura, favorecendo rotas reacionais específicas. O bio-óleo MAcMo300 apresentou redução de oxigenados e aumento de nitrogenados e hidrocarbonetos, com seletividade para amidas (42,36%), tolueno (20,52%) e estireno (5%). Já o MAcMo500 exibiu queda nos nitrogenados e seletividade elevada para o éster 2-hidroxi-2-metilpropionato de metila (81,61%). A formação de ésteres é derivado do craqueamento de lipídios e carboidratos. Em temperaturas elevadas (500 °) a superfície do catalisador torna-se suscetível a tais reações, devido a facilidade que os substratos terão ao interagir com a superfície do catalisador para a ocorrência do craqueamento, além de reações de desnitração (9, 26, 27). Na pirólise direta contabilizou-se 30,79% de compostos nitrogenados contra redução total no ensaio catalítico (MAcMo500). Esses resultados são similares aos encontrados na literatura, por exemplo, na investigação da pirólise de microalga na presença de zeólita do tipo HZSM-5 impregnada com metais, foi verificado que o processo ocorrido em 500 °C na presença de tais catalisadores proporcionou remoção de compostos nitrogenados de maneira significativa (28).

O bio-óleo MAcCo300 apresentou aumento de hidrocarbonetos, com predominância de cetonas (21,99%), furanos (17,84%) e aldeídos (11,42%), enquanto o MAcCo500 mostrou distribuição mais equilibrada, com elevação de hidrocarbonetos e presença significativa de aminas (34,62%), furanos (16,56%) e cetonas (8,15%). Em todas as amostras, predominou a fração C5–C10, especialmente em MAcMo500, indicando seletividade para compostos com potencial de aplicação como combustível (Figura 5b).

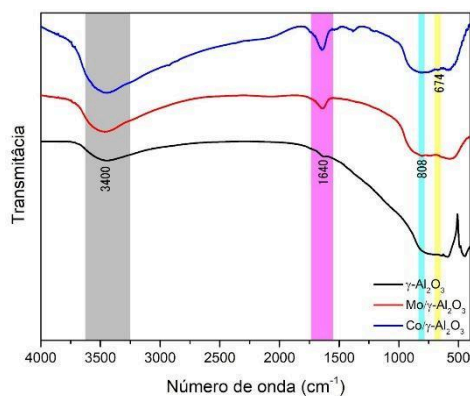


Figura 2. Espectros de FTIR dos catalisadores.

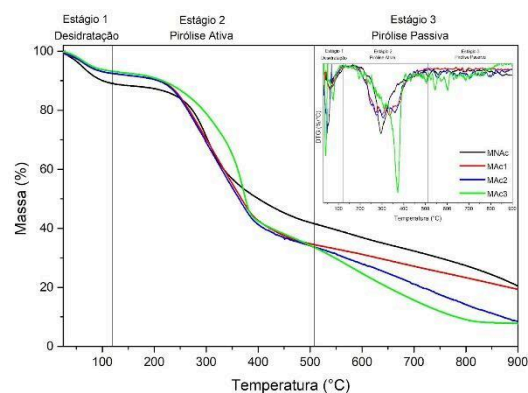


Figura 3. Curvas de TGA/DTG da microalga antes e após as acetilações.

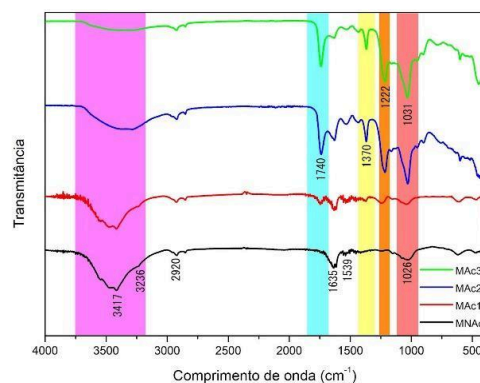
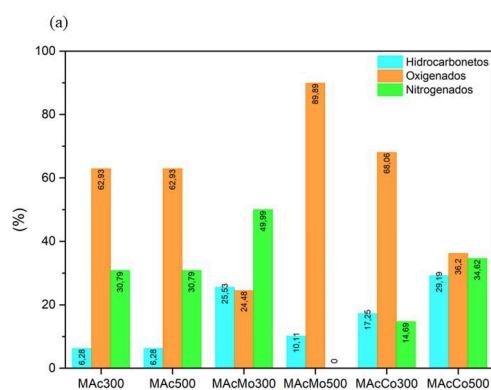


Figura 4. Espectros de FTIR da microalga antes e após as acetilações.



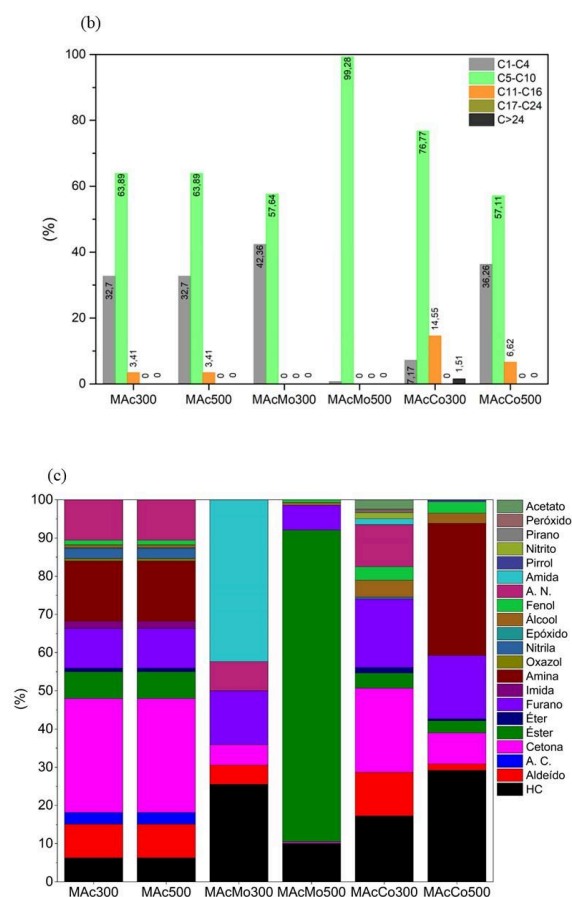


Figura 5. Resultados da pirólise com a) distribuição das classes químicas do bio-óleo; b) frações de hidrocarbonetos; c) grupos funcionais.

Conclusões

Os resultados demonstraram que a impregnação de Mo e Co na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi bem-sucedida, com evidências estruturais confirmadas por DRX e FTIR. A acetilação da microalga promoveu aumento da fração lipídica. A pirólise catalítica, especialmente com Mo/ $\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 500 °C, destacou-se pela seletividade na produção de ésteres e redução de compostos nitrogenados, enquanto Co/ $\text{-Al}_2\text{O}_3$ favoreceu hidrocarbonetos na faixa C5-C10. Esses resultados indicam que a combinação de pré-tratamento da biomassa com pirólise catalítica otimiza a qualidade do bio-óleo, reforçando o potencial da microalga em alternativa sustentável.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da

Resolução nº 918/2023 ANP, ao Instituto de química (IQ/UFRN), ao Programa de Pós-graduação em Engenharia do Petróleo (PPgEP) e aos laboratórios NUPPRAR/LABPROBIO, LABTAM pela disponibilização da estrutura e realização de análises.

Referências

- SCHULZ, V. et al. From fossil fuels to biofuels: Circular economy diversification for fossil fuel ports. Transportation Research Part D Transport and Environment, v. 144, p. 104796–104796, 5 maio 2025.
- OLSSON, J.; TOTH, G. B.; ALBERS, E. Biochemical composition of red, green and brown seaweeds on the Swedish west coast. Journal of Applied Phycology, v. 32, n. 5, p. 3305–3317, 16 maio 2020.
- Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: Carbohydrates, proteins, and lipids. Bioresource Technology, v. 130, p. 777–782, 1 fev. 2013.
- FONSECA, N.; FRÉTY, R.; SALES, E. A. Biogasoline Obtained Using Catalytic Pyrolysis of *Desmodesmus* sp. Microalgae: Comparison between Dry Biomass and n-Hexane Extract. Catalysts, v. 12, n. 12, p. 1517–1517, 25 nov. 2022.
- XUE et al. Performance of Catalytic Fast Pyrolysis using a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst with Compound Modification of ZrO_2 and CeO_2 . Catalysts, v. 9, n. 10, p. 849, 12 out. 2019.
- D. GARCÍA-PÉREZ et al. Influence of bimetallic characteristics on the performance of MoCoP and MoFeP catalysts for methyl laurate hydrodeoxygenation. Catalysis Today, v. 367, p. 43–50, 16 out. 2020.
- HAO, J. et al. Analytical pyrolysis of biomass using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 208, p. 115090–115090, 4 nov. 2024.
- HOANG, A. T. et al. Insight into the recent advances of microwave pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic biomass into sustainable biofuel. Chemosphere, v. 281, p. 130878, out. 2021.
- BATISTA, A. C. M. et al. Thermal and thermocatalytic degradation of *Desmodesmus* sp. microalgae with HBeta 38. Fuel, v. 365, 1 jun. 2024.

10. WANG, J. et al. Molybdenum-based catalysts supported on alumina for direct dehydrogenation of isobutane. *Molecular Catalysis*, v. 511, p. 111746–111746, 1 jul. 2021.
11. BEHNEJAD, B.; ABDOUSS, M.; TAVASOLI, A. Comparison of performance of Ni–Mo/ γ -alumina catalyst in HDS and HDN reactions of main distillate fractions. *Petroleum Science*, v. 16, n. 3, p. 645–656, 29 abr. 2019.
12. SUN, J. et al. Porous Co_3O_4 column as a high-performance Lithium anode material. *Journal of Porous Materials*, v. 28, n. 3, p. 889–894, 6 fev. 2021.
13. ABBASZADEH, B.; EBADI, A.; ESLAMI, S. Cobalt oxide nanoparticle supported on alumina as catalysts in the selective oxidation of alcohols in aqueous phase. *Biosciences Biotechnology Research Asia*, v. 13, n. 2, 2016.
14. NAQVI, S. R. et al. Recent progress in catalytic deoxygenation of biomass pyrolysis oil using microporous zeolites for green fuels production. *Fuel*, v. 333, 2023.
15. BHARDWAJ, P. et al. Designing of nickel cobalt molybdate/multiwalled carbon nanotube composites for suppression of electromagnetic radiation. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 1, 18 dez. 2018.
16. OMEIRI, M. et al. Aluminum oxide, cobalt aluminum oxide, and aluminum-doped zinc oxide nanoparticles as an effective antimicrobial agent against pathogens. *Heliyon*, v. 10, n. 10, p. e31462, maio 2024.
17. TANONGKIAT KIATSIRIROAT. Biochar production from freshwater algae by slow pyrolysis. (DOAJ: Directory of Open Access Journals), 1 maio 2012.
18. MOHIT, A.; REMYA, N. Pyrolysis characteristics and kinetics study of native polyculture microalgae using thermogravimetric analysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 14, n. 16, p. 19825–19833, 15 abr. 2023.
19. BILLER; ROSS. Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 1, p. 215–225, 1 jan. 2011.
20. XIANG, Q.; ZHOU, Y.; TAN, C.-X. Toxicity Effects of Polystyrene Nanoplastics with Different Sizes on Freshwater Microalgae *Chlorella vulgaris*. v. 28, n. 9, p. 3958–3958, 8 maio 2023.
21. GAITÁN-ALVAREZ, J. et al. Acetylation of tropical hardwood species from forest plantations in Costa Rica: an FTIR spectroscopic analysis. *Journal of wood science*, v. 66, n. 1, 16 jul. 2020.
22. FERREIRA, I. M. L. et al. Study of thermal decomposition of microalgae biomass pretreated by acetylation for biofuel production. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 148, p. 11825–11833, 2023.
23. SUBROTO, E. et al. Modification of starches and flours by acetylation and its dual modifications: A review of impact on physicochemical properties and their applications. *Polymers*, v. 15, n. 14, 9 jul. 2023.
24. K. S. Castro, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2020.
25. KONG, W. et al. Pyrolysis of *Spirulina platensis*, *Tetrademus obliquus* and *Chlorella vulgaris* by TG-FTIR and Py-GC/MS: Kinetic analysis and pyrolysis behaviour. *Energy*, v. 244, p. 123165, abr. 2022.
26. AYSU, T. et al. Ceria on alumina support for catalytic pyrolysis of Pavlova sp. microalgae to high-quality bio-oils. *Journal of Energy Chemistry*, v. 27, n. 3, p. 874–882, 2018.
27. NA, J.-G. et al. Rapid pyrolysis behavior of oleaginous microalga, *Chlorella sp.* KR-1 with different triglyceride contents. *Renewable Energy*, v. 81, p. 779–784, set. 2015.
28. NIU, Q. et al. Effects of porosity and acidity on deoxygenation and denitrogenation in catalytic pyrolysis of protein-rich microalgae with metal-doped zeolites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 183, 2024.