

ELETRÓLISE DE (NÃO-)KOLBE PARA CONVERSÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS: AVANÇOS RECENTES

Júlia C. C. V. Bento¹
Maria do Socorro Bezerra da Silva²
Jhudson Guilherme Leandro de Araújo³
Lívia Nunes Cavalcanti⁴
Amanda Duarte Gondim⁵

RESUMO

Os biocombustíveis são alternativas viáveis para reduzir os impactos ambientais do setor energético. Embora o hidroprocessamento seja amplamente empregado para produzir hidrocarbonetos renováveis a partir da biomassa oleaginosa, as condições severas de reação, a necessidade de reatores específicos e de catalisadores ainda impõem limitações práticas a esses processos. Nesse contexto, a descarboxilação eletrocatalítica de ácidos graxos via reação de Kolbe tem sido progressivamente explorada como alternativa para obter hidrocarbonetos em condições brandas e limpas de reação, utilizando aparatos experimentais simples. Sob essa perspectiva, esta mini-revisão objetiva apresentar os principais avanços relacionados à aplicação da eletrólise de Kolbe para valorização energética de matérias-primas de origem renovável. Os principais resultados reportados na literatura da última década reforçam a importância do estudo das condições reacionais para maximizar o rendimento e controlar a seletividade desse tipo de transformação. A influência de variáveis como solvente e material dos eletrodos foi demonstrada para diversos sistemas. Embora a maior parte dos protocolos reacionais ainda seja aplicada para a valorização de ácidos graxos derivados da biomassa em escala de laboratório, matrizes mais complexas também foram submetidas à eletrólise com sucesso. Além disso, os processos eletrocatalíticos puderam ser aplicados em cooperação com outros tipos de transformação para aproveitamento energético da biomassa. Nesse sentido, os exemplos orientam a necessidade de otimizar métodos que viabilizem a aplicação da eletrólise em escala industrial de forma eficiente e sustentável. Assim, as aplicações da eletrólise de Kolbe abrem caminho para inúmeras possibilidades no âmbito dos processos para obtenção de biocombustíveis *drop-in*.

Palavras-chave: Biocombustíveis, Eletrólise de Kolbe, Ácidos graxos, Hidrocarbonetos renováveis.

INTRODUÇÃO

¹ Mestranda do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, julia.vbento1@gmail.com;

² Mestranda do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, m.socorro@hotmail.com;

³ Mestrando do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, jhudsonaraujo@hotmail.com;

⁴ Professora co-orientadora: doutora, Instituto de Química - UFRN, liviacavalcanti81@gmail.com;

⁵ Professora orientadora: doutora, Instituto de Química - UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com.

O desenvolvimento de tecnologias que impulsionem a utilização de fontes de energia mais limpas e renováveis tem se estabelecido como uma tendência forte do setor energético (STAPLES et al., 2018). Nesse sentido, os biocombustíveis tornam-se opções promissoras e a expansão do seu uso reafirma a necessidade de processos cada vez mais eficientes para a sua obtenção.

Os óleos de origem vegetal representam uma das principais fontes renováveis de biocombustíveis. Devido a incompatibilidade de algumas de suas propriedades, como alta viscosidade, baixa volatilidade e baixo número de cetano, com a aplicação direta como combustível, as matrizes oleaginosas são preferencialmente utilizadas como matéria-prima para produção de biodiesel. Apesar do bom desempenho e vasta aplicabilidade desse biocombustível, dependendo do perfil graxo da matéria-prima utilizada para sua produção, uma mais baixa estabilidade oxidativa em comparação com o diesel e propriedades de escoamento inadequadas são observadas (CHONG et al., 2018).

Uma alternativa para produzir combustíveis com menor degradabilidade e propriedades de acordo com os padrões estabelecidos para aplicação são os processos de desoxigenação. Esses processos têm como finalidade a conversão de ácidos graxos livres, triglicerídeos ou ésteres de ácidos graxos (biodiesel) em hidrocarbonetos saturados ou insaturados, produzindo misturas com composição e propriedades semelhantes aos combustíveis de origem fóssil (ONG et al., 2019). No entanto, o hidroprocessamento, principal estratégia para promover reações de desoxigenação, ainda está associado a algumas limitações técnicas, como elevadas temperaturas e pressões, dependência de reatores específicos e de sistemas de catálise heterogênea, utilizando catalisadores-suportes pré-preparados (VÁSQUEZ; SILVA; CASTILLO, 2017). Sendo assim, processos alternativos para produzir biocombustíveis de maior qualidade a partir de óleos vegetais continuam sendo importantes matérias de pesquisa.

A eletrocatalise tem ressurgido como uma alternativa vantajosa de síntese orgânica verde. Os processos eletrocatalíticos oferecem diversas vantagens práticas, como as condições brandas de reação (temperatura e pressão ambientes); a substituição do uso de reagentes estequiométricos ou catalisadores tóxicos e de alto custo pelo aproveitamento do fluxo de elétrons no sistema para promover transformações de óxido-redução; e a redução na geração de resíduos (YAN; KUWAMATA; BARAN, 2017). Essas características tornam a eletrossíntese uma opção cada vez mais atrativa para a produção de biocombustíveis e valorização de compostos derivados de biomassa, de modo a promover processos mais limpos e sustentáveis.

Nesse sentido, a reação clássica de eletrólise de Kolbe se apresenta como uma estratégia de alta relevância para produção de hidrocarbonetos com potencial para aplicação como biocombustíveis, através da oxidação anódica de ácidos carboxílicos provenientes de biomassa (HOLZHÄUSER; MENSAH; PALKOVITS, 2020). Os ácidos graxos livres ou como parte da estrutura dos triglicerídeos são os principais componentes dos óleos vegetais e, por isso, a eletrólise de Kolbe oferece inúmeras possibilidades para valorização desses substratos.

Nesta perspectiva, este artigo consiste em uma breve revisão da literatura com o propósito de destacar os avanços recentes no contexto de aplicação da reação de Kolbe para conversão de ácidos graxos em hidrocarbonetos. A revisão do tema com base em referências da última década se propõe a discutir aspectos reacionais e sua influência no desenvolvimento de protocolos viáveis para produção de biocombustíveis *drop-in* a partir de matérias-primas abundantes e renováveis, como os óleos vegetais.

METODOLOGIA

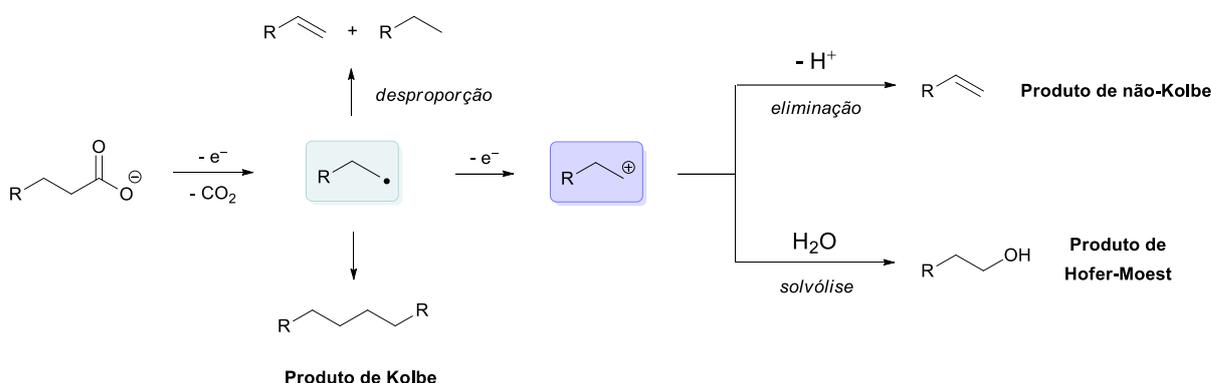
O levantamento bibliográfico foi realizado através de uma busca completa por artigos científicos na base de dados *SciFinder*, utilizando termos genéricos e específicos relacionados ao tema principal, como “*fatty acid*”, “*electrolysis*” e “*Kolbe*”. A partir disso, as referências que possuíam como discussão principal a eletrólise de ácidos graxos para sintetizar hidrocarbonetos, prioritariamente publicadas no período entre 2010-2020, foram selecionadas para compor a mini-revisão.

REAÇÃO DE KOLBE E NÃO-KOLBE

A eletrólise de Kolbe é um dos primeiros exemplos de reações eletro-orgânicas e consiste na oxidação anódica de carboxilatos em superfícies eletroativas (KOLBE, 1849). A depender das condições reacionais e da estrutura do carboxilato, produtos diversos podem ser obtidos como consequência de mecanismos baseados em processos de um ou dois elétrons (SCHÄFER, 1990). Como apresentado na figura 1, na superfície do anodo, os íons carboxilato são oxidados através da transferência de um elétron e, após descarboxilação, fornecem um radical alquila. Os radicais centrados no carbono podem dimerizar para fornecer o produto de Kolbe ou participar da reação de desproporção, resultando em hidrocarbonetos saturados e insaturados. Quando mais de um ácido carboxílico é submetido à eletrólise, o acoplamento dos

radicais de naturezas distintas também é possível (reação de Kolbe cruzada). Uma segunda oxidação do radical de carbono dá origem a um intermediário catiônico que pode sofrer rearranjos, reações de eliminação de hidrogênio β ou solvólise. A eliminação fornece alquenos, conhecidos como produtos de não-Kolbe. Já a solvólise, resulta em álcoois ou éteres, denominados produtos de Hofer-Moest. Além da conversão do ácido carboxílico, reações eletroquímicas paralelas como a oxidação do solvente e a evolução de oxigênio também podem ocorrer nesses sistemas.

FIGURA 1 – Mecanismo da reação de Kolbe



Fonte: Adaptado de Schäfer (1990)

O rendimento e a seletividade das reações de Kolbe são influenciados por variáveis como o pH, densidade de corrente aplicada, temperatura, material do anodo e solvente. De modo geral, o dímero é favorecido por altas densidades de corrente ($>0,25 \text{ A cm}^{-2}$), em superfícies de platina, soluções de alta concentração do carboxilato, utilizando metanol como solvente e temperatura na faixa de 10-45 °C (SCHÄFER, 1990). A partir disso, diversos estudos com o intuito de verificar os resultados da reação diante de mudanças em um ou mais desses parâmetros continuam a ser desenvolvidos.

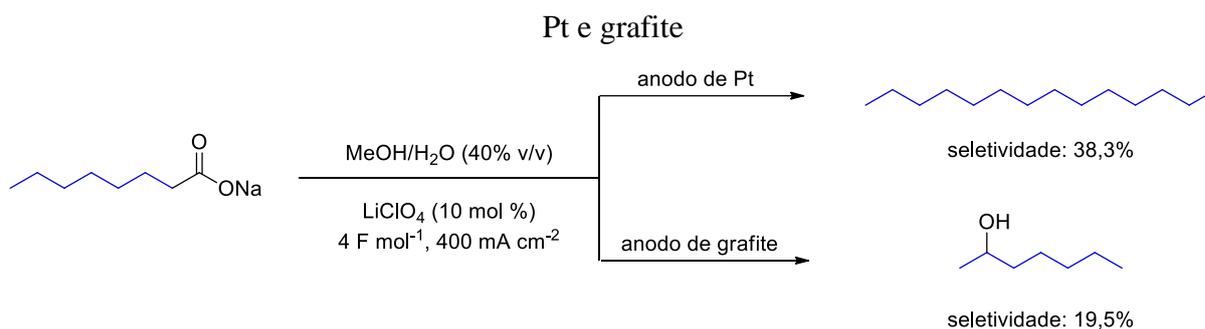
SÍNTESE DE HIDROCARBONETOS VIA ELETRÓLISE DE ÁCIDOS GRAXOS

A eletrólise de ácidos graxos para obtenção de hidrocarbonetos tem sido demonstrada em uma série de publicações nos últimos anos. O estudo da seletividade dessas reações é um aspecto primordial na análise do potencial de sua aplicação. No contexto da produção de combustíveis, em condições que favoreçam a formação do dímero, ácidos de cadeias alifáticas muito extensas não são substratos adequados. Nesse caso, observa-se a formação de produtos parafínicos com quantidades elevadas de carbono em suas fórmulas moleculares e propriedades

incompatíveis com os combustíveis fósseis convencionais, como alto ponto de ebulição e alta viscosidade (ZHANG; LIU; WU, 2018).

Rangarajan, Velayutham e Noel (2011) demonstraram que a seletividade da eletrólise depende de parâmetros reacionais, como material do anodo, quantidade de carga e densidade de corrente. Por exemplo, na eletrólise do octanoato de sódio, o uso de eletrodos de grafite inibiu completamente a formação do dímero (produto de Kolbe) e permitiu a obtenção de álcoois como produtos principais, além de uma mistura de ésteres diversos (isômeros do octanoato de heptila) como subprodutos, originados de rearranjos do intermediário carbocátion e posterior reação com o carboxilato. Já para a reação com eletrodo de trabalho de platina, nas mesmas condições, a formação do dímero foi favorecida dentre a mistura de produtos. A figura 2 apresenta os produtos principais das reações promovidas pelos eletrodos distintos, evidenciando a importância dessa variável para a seletividade desse tipo de transformação.

FIGURA 2 – Produtos majoritários da eletrólise do octanoato de sódio utilizando eletrodo de



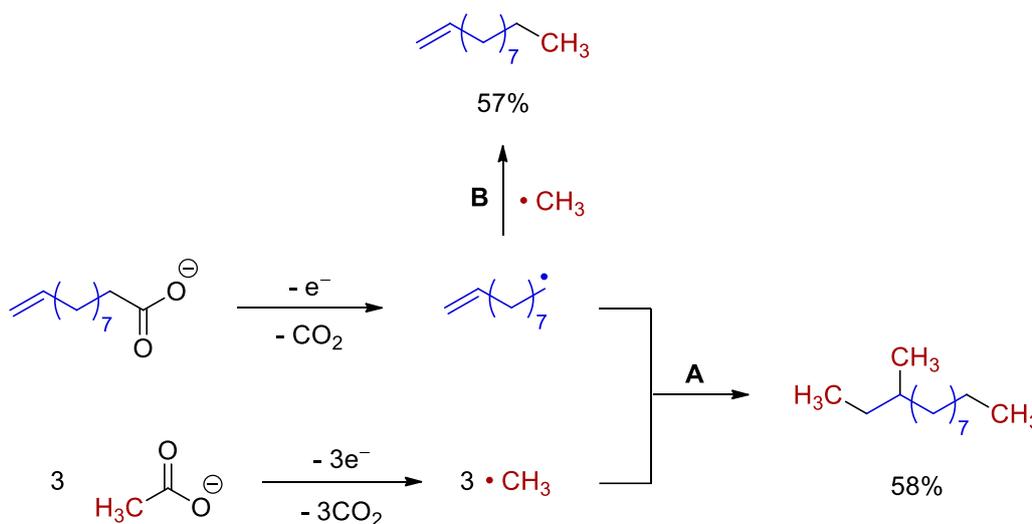
Fonte: adaptado de Rangarajan, Velayutham e Noel (2011).

A conversão de ácidos graxos presentes na composição de óleos vegetais, como o óleo de colza, pode ser realizada utilizando eletrodos de grafite (SCHRÖDER et al., 2015). Neste caso, os produtos de não-Kolbe também foram favorecidos e a formação do dímero não foi observada. Os ácidos oleico e esteárico puderam ser transformados em misturas de éteres e olefinas, sendo os hidrocarbonetos os produtos majoritários, com conversões superiores a 95% e eficiências de Faraday entre 20-40%. Os autores estimaram que a mistura obtida se assemelha ao diesel fóssil no que diz respeito às propriedades de ponto de ebulição e poder calorífico inferior, reforçando o potencial do método desenvolvido para futuras aplicações no contexto da produção de biocombustíveis.

A produção de uma mistura de alcanos, olefinas e álcoois foi reportada também na eletro-oxidação do ácido 10-undecilênico, ácido graxo insaturado presente no óleo de rícino

(STEPANOV et al., 2013). Eletrodos metálicos (Ir, Pt e liga de Pt-10% Ir) e de carbono (grafite, grafite pirolítico e carbono vítreo) foram testados nas reações de Kolbe cruzada entre o ácido 10-undecilênico e o ácido acético. A combinação cruzada dos intermediários formados durante a eletrólise de Kolbe é uma alternativa para obter hidrocarbonetos na faixa do diesel a partir de ácidos graxos de cadeias longas. Por exemplo, utilizando a liga de Pt-10% Ir como anodo, 58% do alcano resultado do acoplamento cruzado foi obtido como produto majoritário, a partir da reação entre três radicais metílicos e um radical vinila (figura 3, reação A). Como subprodutos, uma mistura de dienos e olefinas foi gerada através do intermediário catiônico (não representado na figura). Por outro lado, quando a reação foi conduzida em excesso de ácido acético (adição gradual do ácido 10-undecilênico), a formação da olefina terminal com 11 carbonos, correspondendo a 57% da mistura, pode ser observada (figura 3, reação B).

FIGURA 3 – Produtos majoritários das reações de Kolbe cruzada entre ácido acético e ácido 10-undecilênico utilizando liga de Pt-10% Ir como anodo



Fonte: adaptado de Stepanov et al. (2013).

A diversidade de produtos possíveis para as reações de Kolbe costuma dificultar a caracterização e quantificação das espécies formadas. Uma estratégia sem precedentes, baseada na Espectroscopia de Ressonância Magnética (RMN), permitiu monitorar a oxidação anódica do ácido valérico para formar o n-octano (BLÜMICH et al., 2019). Além de possibilitar a análise de aspectos quantitativos da transformação eletroquímica, o acompanhamento da reação, particularmente nas medidas realizadas *in situ*, indicou que o campo magnético aplicado interferiu nos fenômenos de transferência de carga e transporte de massa no sistema,

umentando a velocidade da conversão. Como consequência do aumento observado na eficiência da reação, os autores sugeriram que o efeito do campo magnético pode ser explorado para reduzir a energia necessária para realizar a eletrólise em média escala.

Apesar das muitas possibilidades de produtos formados a partir das reações de Kolbe, esses protocolos são alternativas atraentes para complementar processos bem estabelecidos para o aproveitamento energético de biomassa. Harnisch et al. (2017) reportaram a conversão de uma mistura de ácidos graxos de cadeia média (majoritariamente, C4 e C5), originada da fermentação anaeróbia de biomassa de milho, em produtos com potencial para aplicação como aditivos do diesel. O processo em três etapas, não otimizado e estudado ainda em escala de laboratório, envolvia a separação dos produtos ácidos (por exemplo, ácido n-caprílico e n-capróico) do caldo de fermentação através de extração líquido-líquido por membrana e posterior eletrólise em uma cela eletroquímica, utilizando eletrodos de Pt. Embora as etapas de conversão biológica e eletroquímica necessitem ser realizadas separadamente para evitar que os diversos produtos da fermentação interfiram na eficiência da eletrólise de Kolbe, o processo integrado apresenta vantagens importantes. De forma sinérgica, é possível reduzir o acúmulo dos ácidos carboxílicos no caldo fermentativo, reduzindo a inibição da atividade microbiana, e possibilitar a conversão efetiva destes compostos em combustíveis *drop-in* no reator eletroquímico.

A eletrólise de Kolbe também foi utilizada para melhorar o desempenho do processo de liquefação hidrotérmica (HOLLADAY et al., 2020). Neste caso, a corrente aquosa ácida gerada no processo de liquefação foi submetida à eletrólise de Kolbe. A quantidade de carbono, nitrogênio, enxofre e a demanda química de oxigênio da fração líquida foram reduzidas, a partir da oxidação dos componentes da mistura a ácidos carboxílicos, álcoois, CO₂ ou N₂, no caso dos compostos nitrogenados. Na cela eletroquímica, além da remoção da amônia, os ácidos carboxílicos puderam ser convertidos em hidrocarbonetos voláteis que puderam ser aproveitados para geração de calor, substituindo o gás natural. Da mesma forma, a quantidade de H₂ produzida no catodo foi suficiente para alimentar a unidade de hidrotreatamento e, ainda, ser comercializada, já que a produção estimada do gás é 2,6 vezes maior que a demanda. Assim, os autores demonstraram que produtos e subprodutos da eletrólise podem ser empregados em outros setores da própria planta industrial, dispensando a necessidade da unidade de remoção de NH₃, diminuindo a demanda por gás natural e aumentando o rendimento total de carbono do processo de liquefação.

Embora os exemplos anteriores atestem a relevância da eletrólise de Kolbe na valorização energética da biomassa e seus compostos derivados, a reação ainda está restrita a

aplicações fora da escala industrial. Nesse sentido, particular interesse tem sido observado no desenvolvimento de reatores eletroquímicos que viabilizem ou fundamentem os estudos para aumento da escala desse tipo de transformação (ZIOGAS; PENNEMANN; KOLB, 2020; KOLB et al., 2020). Ziogas, Pennemann e Kolb (2020) descreveram experimentos em um microrreator eletroquímico em fluxo para conversão de uma série de misturas de ácidos graxos em produtos líquidos com composição equivalente ao diesel fóssil ou óleo de aviação. As reações foram conduzidas em meio aquoso e procederam com conversões acima de 92%, rendimentos na faixa de 80-96% com excelentes seletividades para os produtos de Kolbe assimétrica e eficiências de Faraday superiores a 70%.

Uma das principais limitações que dificultam o aumento da escala das reações de Kolbe é o custo elevado da platina, material tradicionalmente utilizado para obter alcanos a partir da descarboxilação dos ácidos graxos. Por isso, o design de novos eletrodos, utilizando quantidades menores de platina e ou com o auxílio de outros metais para a eletrocatalise, tem sido um campo de pesquisa explorado. Nesse sentido, superfícies com boa atividade para reações de Kolbe foram fabricadas a partir de nanoestruturas de Pt suportadas em substratos porosos 3D, com a participação de outros metais, como irídio (nanopartículas core-shell Pt@Ir) ou titânio (Pt suportada em superfície de esponja de Ti, Pt@TS) (WANG et al., 2019; WANG et al., 2020). Os anodos apresentaram bom desempenho na obtenção de hidrocarbonetos a partir do ácido n-octanóico em meio aquoso.

Para os anodos produzidos com base nas nanoestruturas de Pt, Yuan et al. (2020) demonstraram que as propriedades eletroquímicas dessas superfícies estão fortemente correlacionadas com a estrutura cristalina do material. Anodos baseados em nanocristais com maiores razões de Pt(100):Pt(110) apresentaram maior atividade para descarboxilação, favorecendo a formação de olefinas (produtos de não-Kolbe) em detrimento do acoplamento radicalar. Cálculos teóricos com base na Teoria do Funcional da Densidade indicaram que a seletividade é resultado da maior magnetização da Pt(100), o que intensifica a interação da superfície com as espécies radicalares, favorecendo a formação de carbocátions após a segunda oxidação.

Na eletrólise de ácidos graxos, principalmente dos que possuem insaturação, é possível que a formação de filmes poliméricos na superfície do eletrodo de trabalho iniba a reação, reduzindo a conversão dos substratos (STEPANOV et al., 2013). Particularmente, a superfície da platina apresenta elevado caráter oleofílico, o que contribui para a redução da atividade do material à medida que ocorre a formação dos hidrocarbonetos. Liu et al. (2018) reportaram o

aumento do tempo de atividade de eletrodos de platina em pelo menos duas vezes, utilizando a superfície metálica na forma de micro- e nano-estruturas para reações em meio aquoso. Embora as reações não tenham sido avaliadas quanto ao rendimento, os eletrodos fabricados mantêm-se ativos por períodos mais extensos de reação, o que pode contribuir de forma positiva para o sucesso da eletrólise.

O solvente utilizado na eletrólise de ácidos graxos também é um fator decisivo. Em geral, o metanol é escolhido para a reação de Kolbe, uma vez que a presença de uma camada de carboxilatos na superfície do eletrodo suprime sua oxidação (SCHÄFER, 1990). Apesar disso, para produção de hidrocarbonetos, as reações realizadas em meio aquoso podem ser mais vantajosas por facilitar a separação entre produtos e reagentes, já que alcanos e alquenos, em geral, são pouco solúveis em água. Dessa forma, processos de separação não são necessários e as soluções eletrolíticas podem ser reutilizadas, o que reduz os custos técnicos dessas transformações. No entanto, a solubilidade dos substratos nas soluções eletrolíticas polares, sobretudo dos que possuem maiores cadeias alifáticas, pode limitar a eficiência da conversão. Como alternativa para contornar essa limitação, Okada, Kamimura e Chiba (2012) aplicaram uma mistura 1:1:2 (v/v/v) de piridina, metanol e acetonitrila e igual volume de ciclohexano, na presença de hidróxido de potássio como eletrólito de suporte, para eletrólise do ácido octanóico em condições galvanostáticas em superfícies de platina. O sistema de solventes apresentou características termomórficas. A 48 °C, uma mistura homogênea pode ser obtida, permitindo a formação do dímero com um rendimento de 95% (91% para reação com uma escala 10 vezes maior). O produto foi separado e a reutilização da solução eletrolítica foi possibilitada a partir do resfriamento do meio reacional, já que a 25 °C, a mistura se apresentava como um sistema bifásico.

Embora uma ampla gama de sistemas eletrocatalíticos tenha sido demonstrada para a conversão de ácidos graxos, estudos sobre a eletrólise direta de matrizes oleaginosas compostas por esses ácidos ainda são escassos. Schröder et al. (2015) reportaram a eletro-oxidação de uma emulsão do óleo de colza, utilizando KOH como eletrólito de suporte e anodos de grafite, no potencial constante de 3 V. Nessas condições, alquenos foram obtidos exclusivamente, com conversão de 50% do substrato (figura 4). O emprego do ultrassom para gerar a emulsão do óleo em água é um aspecto importante do método desenvolvido, uma vez que a conversão dos ácidos graxos que compõem o óleo de colza isolados não foi possível em meio aquoso. Apesar de promissor, o protocolo desenvolvido para eletrólise direta do óleo vegetal ainda possui

limitações no que diz respeito à caracterização dos subprodutos de oxidação do glicerol e à otimização das condições reacionais a fim de aumentar a eficiência da conversão.

O resíduo oleaginoso do processo Kraft de biomassa lignocelulósica (“*tall oil*”), composto dos ácidos graxos insaturados oleico e linoleico, também pode ser transformado via reação de não-Kolbe (WALDVOGEL et al., 2019). A eletrólise permitiu descarboxilar o óleo, aumentando a quantidade de ligações duplas na estrutura dos hidrocarbonetos resultantes, que, posteriormente, foram convertidos em resinas epóxi através da reação de epoxidação. O exemplo reafirma o potencial da eletrólise de Kolbe para a valorização de compostos, incluindo resíduos, provenientes do processamento da biomassa.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em síntese, foram discutidos os principais avanços reportados na última década no que diz respeito à aplicação da eletrólise de Kolbe para a valorização energética de ácidos graxos derivados da biomassa. Os resultados apresentados indicam que o ácido escolhido como substrato e as condições da reação são aspectos decisivos para a produção de misturas com propriedades semelhantes à gasolina, ao diesel ou ao bioquerosene.

Os eletrodos são os componentes fundamentais para a eletrocatalise. Assim, o estudo de materiais capazes de promover as reações de Kolbe, de controlar sua seletividade ou de reduzir os custos associados aos processos permanece em foco. Condições que viabilizem o aumento da escala da eletrólise de Kolbe também representam um campo de investigação em expansão. Nesse sentido, as reações em meio aquoso ou em sistemas termomórficos, além da realização dos processos em fluxo são estratégias sugeridas para reduzir custos operacionais, possibilitando o aumento da eficiência das transformações de forma sustentável.

Apesar de ainda escassos, exemplos que demonstram a eletrólise direta de matrizes complexas permitem que a reação de Kolbe seja considerada uma possível alternativa para promover a desoxigenação de óleos vegetais para obtenção de biocombustíveis *drop-in*. A inclusão de conversões eletrocatalíticas como etapas nos processos de aproveitamento energético da biomassa reforça a relevância da eletrossíntese no cenário da produção de biocombustíveis como possíveis etapas incorporadas nas biorrefinarias (PALKOVITS; PALKOVITS, 2019).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFRN pelo fomento à pesquisa e ao PRH-37.1/ANP-FINEP pelo financiamento.

REFERÊNCIAS

BLÜMICH, B. et al. Sustainable Electrocoupling of the Biogenic Valeric Acid under in Situ Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Conditions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 22, p. 18288-18296, 2019.

CHONG, C. T. *et al.* Liquid biofuels production and emissions performance in gas turbines: a review. **Energy Conversion and Management**, v. 173, p. 640-658, 2018.

HARNISCH, F. et al. Production of drop-in fuels from biomass at high selectivity by combined microbial and electrochemical conversion. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 10, p. 2231-2244, 2017.

HOLLADAY, J. D. et al. Electrocatalytic valorization into H₂ and hydrocarbons of an aqueous stream derived from hydrothermal liquefaction. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 51, n. 1, p. 107-118, 2020.

HOLZHÄUSER, F. J.; MENSAH, J. B.; PALKOVITS, R. (Non-)Kolbe electrolysis in biomass valorization – a discussion of potential applications. **Green Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 286-301, 2020.

KOLB, G. et al. Novel Flexible Electrochemical Microreactor and its Validation by Three Model Electrosyntheses. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 92, n. 5, p. 513-524, 2020.

KOLBE, H. Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen. **Annalen Der Chemie Und Pharmacie**, v. 69, n. 3, p. 257-294, 1849.

LIU, K. et al. Bioinspired Underwater Superoleophobic Electrodes with Superior Kolbe Electrochemical Performances. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 49, p. 1800712, 2018.

OKADA, Y.; KAMIMURA, K.; CHIBA, K. Cycloalkane-based thermomorphic systems for organic electrochemistry: an application to Kolbe-coupling. **Tetrahedron**, v. 68, n. 29, p. 5857-5862, 2012.

ONG, H. C. *et al.* Renewable aviation fuel by advanced hydroprocessing of biomass: challenges and perspective. **Energy Conversion and Management**, v. 199, p. 112015, 2019.

PALKOVITS, S.; PALKOVITS, R. The Role of Electrochemistry in Future Dynamic Bio-Refineries: a focus on (Non-)Kolbe electrolysis. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 91, n. 6, p. 699-706, 2019.

RANGARAJAN, T. M.; VELAYUTHAM, D.; NOEL, M. Anodic oxidation of alkane carboxylates and perfluoroalkane carboxylates at platinum and graphite anodes: product selectivity and mechanistic aspects. **Ionics**, v. 17, n. 9, p. 827-833, 2011.

SCHÄFER, H. -J. Recent Contributions of Kolbe Electrolysis to Organic Synthesis. In: STECKHAN, E. (ed.). **Electrochemistry IV**. Berlin: Springer-Verlag, 1990. p. 91-151.

SCHRÖDER, U. et al. Electrochemistry for Biofuel Generation: transformation of fatty acids and triglycerides to diesel-like olefin/ether mixtures and olefins. **ChemSusChem**, v. 8, n. 5, p. 886-893, 2015.

STAPLES, Mark D. *et al.* Aviation CO₂ emissions reductions from the use of alternative jet fuels. **Energy Policy**, v. 114, p. 342-354, 2018.

STEPANOV, A. A. et al. Application of vegetable oils for electrocatalytic synthesis of hydrocarbons. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 49, n. 3, p. 216-220, 2013.

VÁSQUEZ, Maria Cecilia; SILVA, Electro Eduardo; CASTILLO, Edgar Fernando. Hydrotreatment of vegetable oils: a review of the technologies and its developments for jet biofuel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 197-206, 2017.

WALDVOGEL, S. R. et al. Biobased Epoxy Resin by Electrochemical Modification of Tall Oil Fatty Acids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 12, p. 10855-10864, 2019.

WANG, Q. et al. Core-Shell Pt@Ir Nanothorns on Carbon Fiber Paper Electrodes for Carboxylic Acid Valorization via Kolbe Electrolysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 21, p. 18061-18066, 2019.

WANG, Q. et al. Electrochemical valorization of carboxylates in aqueous solution for the production of biofuels, fine chemicals, and hydrogen. **Green Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 525-531, 2020.

YAN, M.; KAWAMATA, Y.; BARAN, P. S. Synthetic Organic Electrochemical Methods Since 2000: on the verge of a renaissance. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 21, p. 13230-13319, 2017.

YUAN, G. et al. Kolbe Electrolysis of Biomass-Derived Fatty Acids Over Pt Nanocrystals in an Electrochemical Cell. **ChemCatChem**, v. 12, n. 2, p. 642-648, 2020.

ZHANG, Yimeng; LIU, Guangrui; WU, Jinhu. Electrochemical conversion of palmitic acid via Kolbe electrolysis for synthesis of n-triacontane. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 822, p. 73-80, 2018.

ZIOGAS, A.; PENNEMANN, H.; KOLB, G. Electrochemical Synthesis of Tailor-Made Hydrocarbons from Organic Solvent Free Aqueous Fatty Acid Mixtures in a Micro Flow Reactor. **Electrocatalysis**, v. 11, n. 4, p. 432-442, 2020.