

Pirólise catalítica de óleo de soja residual de fritura sobre a zeólita Ni/USY

Ana Carla Specht Boeira*, Francieli Martins Mayer, Márcia Messias da Silva, Maria do Carmo Rangel

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Química Inorgânica 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil

*ana_sboeira@hotmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, investigou-se o desempenho de catalisadores de níquel (3, 5 e 7 % m/m) suportado em zeólita USY na pirólise rápida do óleo de soja residual de fritura. Os experimentos foram realizados a 700 °C, durante 1 min, em micropirólizador acoplado a um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas (GC/qMS). Na ausência de catalisador (pirólise térmica), a conversão foi incompleta, com predominância de compostos oxigenados (70,79 %), incluindo ácidos graxos, álcoois e aldeídos. A pirólise catalítica, realizada de forma *in-situ*, favoreceu o craqueamento e a desoxigenação dos constituintes do óleo residual de fritura, com o aumento significativo na formação de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e outros compostos monoaromáticos. A zeólita USY reduziu os compostos oxigenados para 2,14 % e aumentou o teor de BTEX para 15,48 %. A incorporação de níquel potencializou as reações de desidrogenação e aromatização, sendo o catalisador com 5 % Ni o mais seletivo a BTEX. A distribuição dos hidrocarbonetos revelou predominância das frações gasolina (C5-C9) e querosene (C10-C15), com baixa produção de diesel (C16-C20). Os catalisadores Ni/USY demonstraram alta seletividade para produtos com valor comercial, evidenciando seu potencial para valorização de óleos vegetais residuais.

Palavras-chave: óleo de soja residual de fritura, pirólise catalítica, zeólita USY, desoxigenação

ABSTRACT - The performance of nickel catalysts (3, 5 e 7% w/w) supported on USY zeolite in the fast pyrolysis of residual soybean frying oil was investigated in this work. The experiments were carried out at 700 °C for 1 min using a micropyrolyzer coupled to a gas chromatograph with a quadrupole mass spectrometer (GC/qMS). In the absence of catalyst (thermal pyrolysis) the conversion was incomplete, with a predominance of oxygenated compounds (70.79%), including fatty acids, alcohols and aldehydes. The catalytic pyrolysis *in-situ* promoted cracking and deoxygenation of the oil constituents, significantly increasing the formation of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) and other monoaromatics. USY zeolite decreased oxygenated compounds to 2.14% and increased BTEX content to 15.48%. The incorporation of nickel enhanced dehydrogenation and aromatization, the catalyst containing 5% Ni being the most selective for BTEX. The hydrocarbon distribution showed a predominance of gasoline-range (C5–C9) and kerosene-range (C10–C15) compounds, with low production of diesel-range hydrocarbons (C16–C20). Ni/USY catalysts demonstrated high selectivity for commercially valuable products, highlighting their potential for the valorization of waste vegetable oils.

Keywords: waste soybean cooking oil, catalytic pyrolysis, USY zeolite, deoxygenation

Introdução

A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis e a preocupação com os impactos ambientais, associados ao descarte inadequado de resíduos, têm impulsionado o desenvolvimento de alternativas renováveis voltadas à conversão eficiente desses materiais em produtos de elevado valor agregado. Nesse contexto, os óleos e gorduras residuais surgem como matérias-primas promissoras para a produção de biocombustíveis e insumos químicos de alto valor comercial, amplamente disponíveis e de baixo custo (1,2). Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove), o consumo anual de óleo de cozinha no Brasil alcança três bilhões de litros. Um

quarto do volume, representando cerca de 700 milhões de litros, são despejados irregularmente a cada ano (3).

No Brasil, programas como o RenovaBio e a iniciativa Combustíveis do Futuro, promovidos pelo governo federal (4,5), têm incentivado as tecnologias para a produção de biocombustíveis focadas no aproveitamento de matérias-primas residuais (óleos de cozinha usados e gorduras animais). Essas políticas reforçam o papel estratégico dos biocombustíveis de segunda geração, como alternativa sustentável aos combustíveis fósseis e como ferramentas para a valorização de resíduos urbanos e industriais.

Entre as rotas de valorização do óleo residual de fritura, destaca-se a transesterificação, usada na produção de biodiesel. Embora o processo seja consolidado, gera

produtos com elevado teor de oxigênio, baixa estabilidade térmica, menor valor calorífico e tendência à corrosão, o que limita sua aplicação direta como combustíveis ou o processamento industrial (6). Outra rota relevante é o hidrotreatamento catalítico para produzir biocombustíveis de alta qualidade. Porém, esse processo requer altas pressões e grandes volumes de hidrogênio, de alto custo e derivado de fontes fósseis (7). Nesse cenário, a pirólise catalítica se destaca como um processo alternativo eficiente e versátil para a valorização de resíduos (1,2,8), na conversão de biomassa em hidrocarbonetos, com a vantagem de operar sob pressão atmosférica e sem hidrogênio (9). O catalisador melhora a qualidade e estabilidade do produto final (10), atuando no craqueamento, desoxigenação, isomerização e aromatização, evitando a etapa posterior de melhoria.

As zeólitas são os catalisadores mais estudados na pirólise, devido à sua elevada área superficial específica, acidez e estabilidade térmica, que as tornam eficientes no craqueamento de moléculas oxigenadas complexas, como aquelas dos óleos vegetais (7). Devido à sua porosidade uniforme, elas possuem a vantagem única, em reações de desoxigenação, de estabilizar os intermediários oxigenados por adsorção (11). A zeólita USY (*Ultra Stable Y*) é uma das mais usadas no craqueamento catalítico, pela sua acidez moderada e elevado tamanho de poro, permitindo a difusão de moléculas maiores, como os triglicerídeos (12–14).

Visando a aprimorar o desempenho das zeólitas, diversos metais ativos são incorporados em sua estrutura, originando os catalisadores bifuncionais. Entre os metais de transição, o níquel têm sido o mais usado pelo baixo custo e elevada atividade e seletividade na pirólise (7,10,15).

Neste contexto, o presente estudo objetiva investigar o desempenho de catalisadores de níquel (3, 5 e 7 % m/m) suportado em zeólita USY na pirólise rápida do óleo de soja residual de fritura, para a obtenção de produtos de alto valor agregado. Os teores de níquel foram definidos a partir de estudo anterior (16), no qual zeólitas beta contendo níquel produziram benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) e reduziram os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), na pirólise de resíduos lignocelulósicos. A inclusão do teor de 7 % visa a ampliar a faixa investigada, permitindo avaliar o efeito do aumento da carga metálica sobre as propriedades catalíticas. Além disso, também foi conduzida a pirólise do óleo de soja comercial, para comparar o efeito da matéria-prima sobre os produtos formados. O escopo deste estudo está alinhado com os princípios da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, da Organização das Nações Unidas (17), ao propor alternativas tecnológicas para a valorização de resíduos, redução de impactos ambientais e desenvolvimento de soluções energéticas mais limpas e eficientes. A conversão de resíduos lipídicos urbanos em insumos de maior valor agregado contribui com as metas globais de sustentabilidade, estimulando práticas de produção e consumo responsáveis.

Experimental

Obtenção e caracterização dos óleos vegetais

O óleo de soja residual de fritura (OF) foi doado por um restaurante localizado em Porto Alegre- RS, enquanto o óleo vegetal de soja (OS) foi adquirido em estabelecimento comercial da mesma cidade. Antes do uso, o óleo residual foi filtrado à vácuo, com a finalidade de remover impurezas. As amostras de óleo foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um equipamento modelo Alpha-P (Bruker Corporation), com 24 varreduras, resolução de 4 cm⁻¹ e célula de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante em platina.

Preparação dos catalisadores

A zeólita Y ultraestável (USY, SiO₂/Al₂O₃ molar = 30, *Zeolyst International*, EUA) foi impregnada por via úmida, com soluções de nitrato de níquel, para obter teores finais de 3, 5 e 7 % (m/m) de níquel (Amostras USY3Ni, USY5Ni e USY7Ni). Os materiais foram secos a 110 °C por 24 h e calcinados (2 °C min⁻¹) a 550 °C, por 5 h, visando decompor o precursor metálico e formar a fase ativa (NiO) (16).

Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos em intervalos angulares 2θ = 3–50° com passo de 0,02. Foi usado um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com fonte de Cu-Kα (λ = 1,54 Å), operando a 40 kV e 17 mA.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas em um equipamento Micromeritics, modelo Tristar II 3020. Antes das análises, as amostras (cerca de 100 mg), foram aquecidas a 300 °C, sob vácuo, por 24 h, para remover contaminantes e umidade residuais. A área superficial específica (S_{BET}) foi determinada pelo método Brunauer-Emmet-Teller. O volume total de poros (V_{total}) foi calculado pelo volume de gás adsorvido em p/p° = 0,99. A área superficial externa (S_{ext}) e o volume de microporos (V_{micro}) foram determinados pelo método t-plot.

Os teores de níquel, silício e alumínio foram determinados em um espectrômetro de absorção atômica em chama, Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 200. As amostras foram decompostas por via úmida, usando ácidos concentrados (HNO₃, HCl e HF) e digestão em um forno micro-ondas modelo MARS 6® (CEM Corporation).

Avaliação dos catalisadores na pirólise do óleo de soja

Os catalisadores foram avaliados na pirólise do óleo de soja residual de fritura (OF), em um micropirólizador EGA/Py-3030D (Frontier Laboratories Ltd.), acoplado a um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas (GC/qMS) Shimadzu, modelo QP2010-Ultra. Em cada ensaio, foram utilizados 2 µL de óleo de soja residual de fritura (OF) e 1,84 mg de catalisador (proporção 1:1). Para fins de comparação, foi realizada a pirólise do óleo de soja

comercial. As reações foram realizadas a 700 °C, por 1 min, sob fluxo de hélio (99,999%). Essas condições reacionais foram definidas com base na literatura (18,19). A temperatura foi otimizada experimentalmente (700 °C), para maximizar a conversão dos triglicerídeos e ácidos graxos livres presentes no óleo de fritura. Este valor favorece o craqueamento térmico das cadeias graxas longas e facilita a desoxigenação e aromatização, especialmente sobre os catalisadores. A razão óleo:catalisador de 1:1 (m/m) foi adotada para garantir uma boa interação entre a biomassa e os sítios ativos do catalisador, maximizando a conversão em sistemas microanalíticos. Os vapores gerados na pirólise foram transferidos através de uma interface aquecida até o injetor do GC, operando em modo split (1:50). O GC/qMS foi equipado com uma coluna capilar SH-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm; 5% difenil / 95% dimetilpolisiloxano). Todos os experimentos foram realizados em duplicata. O processamento dos dados foi realizado utilizando o software GCMS Solution. A identificação dos compostos foi baseada na comparação dos espectros de massa com o banco de dados NIST 20 e na análise dos índices de retenção obtidos com um padrão de alcanos saturados (C7–C30, Sigma Aldrich). A área percentual relativa de cada pico (%) foi determinada a partir da área cromatográfica total de cada experimento para avaliação semiquantitativa.

Resultados e Discussão

Caracterização dos óleos vegetais

Os espectros de FTIR das amostras de óleo (Figura 1) apresentaram bandas características de grupos funcionais associados aos triglicerídeos. A banda mais intensa, em ~1745 cm⁻¹, corresponde ao estiramento da ligação C=O dos grupos éster dos triacilgliceróis. Na região de ~3006 cm⁻¹, observa-se uma banda atribuída ao estiramento das ligações =C–H, típica das duplas ligações cis dos ácidos graxos insaturados. A sua intensidade está diretamente relacionada ao grau de insaturação do óleo. As bandas em ~2920 cm⁻¹ e ~2850 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações C–H em grupos metileno (–CH₂–) de cadeias alifáticas longas. Elas são típicas de ácidos graxos saturados e insaturados com longas cadeias carbônicas. Em ~1465 cm⁻¹ e ~1377 cm⁻¹, notam-se bandas de deformação angular das ligações C–H em grupos metileno e metil, respectivamente. Essas vibrações confirmam a presença de cadeias alifáticas ramificadas ou lineares. As bandas entre 1230 e 1100 cm⁻¹ são devido ao estiramento das ligações C–O dos grupos éster, típicas de compostos lipídicos. A banda em ~722 cm⁻¹ corresponde à vibração de deformação fora do plano dos grupos CH₂, indicando a presença de longas sequências de grupos metileno em cadeia alifática.

Nota-se que o espectro do óleo residual de fritura foi similar ao óleo novo (Figura 1). Isso indica que, mesmo após modificações térmicas e oxidativas, durante o uso culinário, a estrutura funcional básica dos lipídios foi preservada.

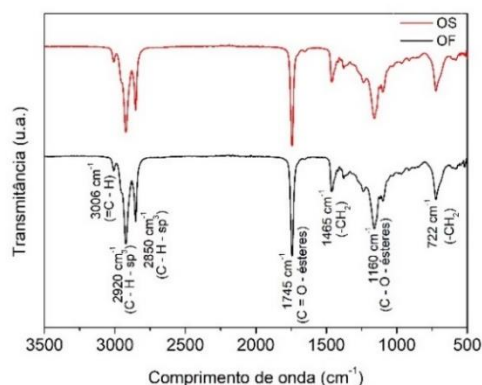


Figura 1. Espectro de FTIR das amostras de óleo de soja vegetal (OS) e óleo de soja residual de fritura (OF).

Caracterização dos catalisadores

A Figura 2 mostra os padrões de difração de raios X das amostras. Todos os difratogramas apresentaram reflexões características do padrão de zeólita Y, localizadas em 2θ = 6,2; 10,1; 11,8; 15,6; 18,6; 20,3 e 23,8°, correspondendo aos planos cristalinos (111), (220), (311), (331), (333), (440) e (622), respectivamente (20). A presença destas reflexões confirma que a estrutura da zeólita USY foi preservada, após a impregnação e o tratamento térmico. Nos difratogramas dos catalisadores com teores mais altos de níquel (USY5Ni e USY7Ni), são observados dois picos adicionais, em 2θ = 37,2° e 43,3°, indicando a presença de cristais de óxido de níquel (NiO) (21). Na amostra com o teor mais baixo do metal (USY3Ni), eles não foram detectados, provavelmente devido à sua baixa concentração.

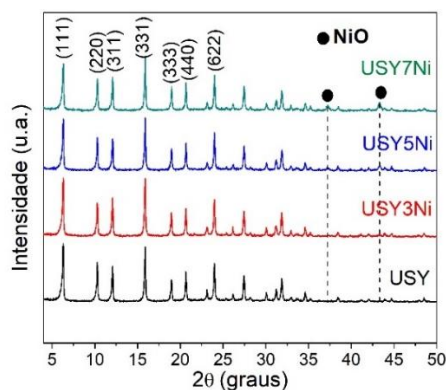


Figura 2. Padrão de difração de raios X dos catalisadores.

A influência da impregnação de níquel nas propriedades texturais da zeólita USY foi avaliada por fisissorção de nitrogênio. Os resultados estão apresentados na Tabela 1. A área superficial específica da zeólita USY foi de 794 m²/g, e está de acordo com o valor fornecido pelo fabricante (780 m²/g), considerando a variabilidade estimada de 10 % do modelo BET. Além disso, a diminuição das áreas superficiais específicas e volume de microporos, após a

impregnação com níquel, está dentro do erro experimental do método de cálculo. Isto indica que os cristais de NiO não bloquearam os poros da zeólita USY. As isotermas das amostras (Figura 3) são do Tipo I, confirmando que elas apresentam estrutura microporosa, mesmo após a incorporação do níquel.

Tabela 1. Propriedades texturais da zeólita USY comercial, e dos catalisadores com diferentes teores de níquel.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{tot} (cm ³ /g)
USY	794	244	0,24	0,49
USY3Ni	770	207	0,25	0,48
USY5Ni	720	197	0,23	0,46
USY7Ni	723	204	0,23	0,46

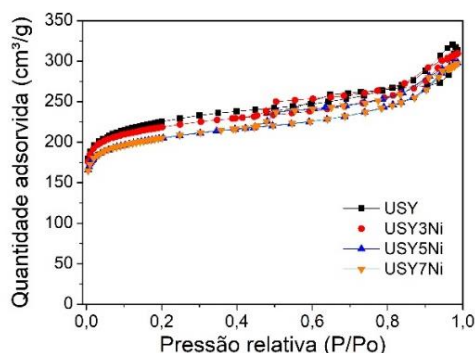


Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da zeólita USY comercial e contendo 3, 5 e 7 % (m/m) de níquel.

Os teores de níquel e a razão silício:alumínio (Si/Al) dos catalisadores são mostrados na Tabela 2. Observa-se que os teores de metal são ligeiramente inferiores aos valores teóricos previstos (3, 5 e 7 %). Contudo, essa discrepância é considerada aceitável, uma vez que perdas podem ocorrer durante as etapas de filtração e/ou secagem do material, além de possíveis limitações associadas ao equilíbrio de reação durante o procedimento de impregnação por via úmida. Além disso, verificou-se que não houve variações significativas da razão Si/Al após a impregnação do material com os diferentes teores de níquel, confirmando a preservação da estrutura básica do material.

Tabela 2. Composição química da zeólita USY comercial, e do material impregnado com diferentes teores de níquel.

Catalisador	Composição teórica de Ni (%)	Composição experimental de Ni (%)	Si/Al (molar)
USY	-	-	15
USY3Ni	3,0	2,3	16
USY5Ni	5,0	4,0	15
USY7Ni	7,0	5,4	15

Avaliação do desempenho dos catalisadores na pirólise do óleo de soja residual de fritura

Os resultados obtidos na pirólise térmica indicaram a formação de olefinas (23,65 %) e parafinas (2,14 %), com predominância significativa de ácidos graxos (68,00 %). Esses dados demonstram que a pirólise térmica não é eficiente para promover a completa conversão da fração graxa do óleo residual de fritura. Outros produtos, como álcoois e aldeídos, também foram formados, resultando em um alto teor total de compostos oxigenados (70,79 %). A Tabela 3 mostra a distribuição média dos compostos obtidos na pirólise do óleo de soja residual de fritura.

Quando a pirólise foi realizada sobre a zeólita USY, observou-se uma conversão mais eficiente do óleo, com ausência de ácidos graxos. Nesse caso, foi identificado um baixo teor de compostos oxigenados (2,14 %). Além disso, foram observados teores mais elevados de BTEX (15,48 %) e outros compostos monoaromáticos (30,19 %).

O uso dos catalisadores USY3Ni, USY5Ni e USY7Ni resultou em um aumento ainda mais expressivo na proporção de BTEX e de outros monoaromáticos, enquanto os teores de olefinas, parafinas e compostos oxigenados foram reduzidos. A amostra USY5Ni apresentou o melhor desempenho (Figura 4). Esse comportamento pode ser atribuído à elevada atividade catalítica da zeólita USY, cuja estrutura porosa e acidez promovem o craqueamento dos triglicerídeos e ácidos graxos e favorecerem a formação de compostos aromáticos. Conforme esperado, o níquel na potencializou as reações de desidrogenação e aromatização, contribuindo para o aumento da seletividade no processo de pirólise de óleos residuais de fritura.

Esse perfil de distribuição é coerente com dados previamente publicados (1) que indicam elevada seletividade de catalisadores baseados em zeólitas Y e ZSM-5 para a formação de compostos monoaromáticos como o benzeno e seus derivados, durante a pirólise catalítica de óleos vegetais. Outros estudos também apontaram que as zeólitas são eficientes na remoção de oxigênio (1,11), promovendo a conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos com maior grau de desoxigenação.

A formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), frequentemente associada à formação de coque, foi observada nos experimentos com catalisadores. Na pirólise térmica (ausência de catalisador), esses compostos não foram detectados, o que sugere a ausência de coque. Contudo, em presença da zeólita USY, o teor de PAHs aumentou para 5,01 %, indicando maior propensão à deposição de carbono no catalisador.

Por outro lado, a impregnação da zeólita com níquel levou à redução dos teores de PAHs, com valores variando de 2,27 % (USY3Ni) a 1,20 % (USY7Ni). Essa tendência sugere que a presença de níquel reduz a formação de intermediários aromáticos policíclicos, por favorecer rotas competitivas como a desidrogenação e a aromatização, e por impedir a

condensação de compostos mais pesados. Esses resultados estão em consonância com outros autores (2,7), que sugeriram que os catalisadores com níquel podem ser mais resistentes à formação de coque, especialmente nas condições de pirólise rápida, por promoverem reações seletivas que evitam o acúmulo de compostos de alto peso molecular.

Tabela 3. Distribuição percentual dos produtos da pirólise térmica e catalítica do óleo de soja residual de fritura (OF). BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos; MA: monoaromáticos; PAHs: poliaromáticos; TO: total de compostos oxigenados. Valores expressos como média $\pm$ desvio padrão.

Classe, área %	OF	USY	USY3Ni	USY5Ni	USY7Ni
BTEX	2,22 $\pm 0,28$	15,48 $\pm 0,14$	19,92 $\pm 2,22$	21,56 $\pm 2,54$	19,59 $\pm 2,25$
MA	1,20 $\pm 0,26$	30,19 $\pm 1,12$	36,61 $\pm 0,44$	32,97 $\pm 0,42$	36,92 $\pm 6,56$
PAHs	0,00 $\pm 0,00$	5,01 $\pm 0,17$	2,27 $\pm 1,27$	2,55 $\pm 1,29$	1,20 $\pm 0,33$
Naftalenos	0,00 $\pm 0,00$	20,08 $\pm 0,36$	17,76 $\pm 3,61$	20,71 $\pm 2,29$	16,30 $\pm 0,27$
Olefinas	23,65 $\pm 2,15$	23,13 $\pm 0,66$	18,21 $\pm 5,46$	18,20 $\pm 3,30$	20,69 $\pm 7,77$
Parafinas	2,14 $\pm 0,36$	3,98 $\pm 0,12$	3,04 $\pm 0,29$	2,63 $\pm 0,23$	3,81 $\pm 0,72$
TO	70,79 $\pm 2,52$	2,14 $\pm 0,26$	2,18 $\pm 0,90$	1,38 $\pm 0,43$	1,49 $\pm 1,16$

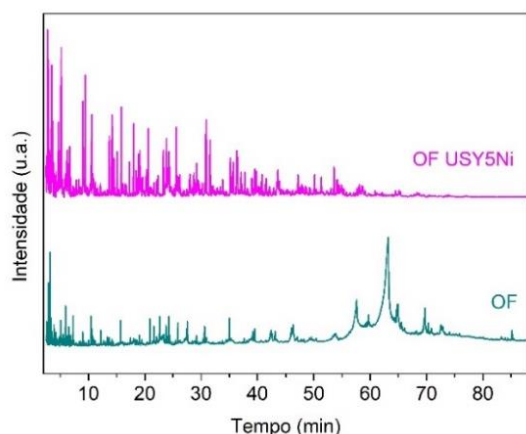


Figura 4. Cromatogramas comparando a pirólise térmica e catalítica (amostra USY5Ni) do óleo de soja residual de fritura.

Com base na classificação dos compostos identificados, os hidrocarbonetos foram agrupados conforme sua correspondência com frações comerciais: gasolina (C5–C9), querosene (C10–C15) e diesel (C16–C20). A Figura 5 apresenta a distribuição percentual relativa das áreas dessas frações, considerando exclusivamente os compostos identificados como hidrocarbonetos.

A análise da distribuição revela que, independentemente do sistema avaliado, a fração gasolina foi majoritária, representando aproximadamente 55% a 60% dos produtos não oxigenados. Isto está associado à fragmentação eficiente das cadeias dos triglicerídeos e ácidos graxos presentes no óleo, favorecida pelas condições de pirólise adotadas. Observa-se, ainda, que a incorporação de níquel nas zeólitas USY resultou em um aumento relativo da fração querosene, o que pode indicar um menor grau de craqueamento secundário, favorecendo a formação de produtos de cadeia mais longa. Por outro lado, a fração diesel manteve-se pouco expressiva em todos os casos, com valores inferiores a 10%.

Esse perfil é coerente com os dados reportados por Dada et al. (18), que investigaram catalisadores Cu-SrO suportados em diferentes zeólitas, na co-pirólise de biomassa e óleo de cozinha residual. Os autores observaram elevada formação de compostos aromáticos predominantemente nas faixas de hidrocarbonetos compatíveis com as frações comerciais de gasolina e querosene. Não foram relatados compostos mais pesados, compatíveis com o diesel.

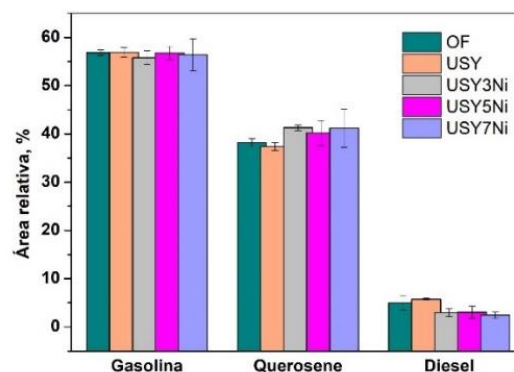


Figura 5. Distribuição percentual média das frações comerciais de hidrocarbonetos (gasolina: C5–C9, querosene: C10–C15, diesel: C16–C20) obtidas por pirólise térmica (OF) e catalítica (USY, USY3Ni, USY5Ni e USY7Ni) do óleo de soja residual de fritura.

Para fins comparativos, a pirólise térmica e catalítica do óleo de soja comercial foi conduzida sob as mesmas condições reacionais da pirólise do óleo residual de fritura. Observou-se um comportamento semelhante quanto à eficiência dos catalisadores no craqueamento e na desoxigenação dos componentes graxos da amostra. A pirólise térmica do óleo comercial resultou na formação de 51,33 % de compostos oxigenados, dos quais cerca de 47,00 % correspondem a ácidos graxos. Por outro lado, os catalisadores Ni/USY aumentaram significativamente a produção de BTEX e monoaromáticos, mas reduziram expressivamente a proporção de compostos oxigenados.

Entretanto, observou-se um aumento na produção de compostos poliaromáticos (PAHs) indesejáveis, quando

comparado ao perfil de produtos obtidos na pirólise catalítica do óleo residual de fritura. Esse resultado mostra que a composição inicial do óleo pode influenciar na distribuição dos produtos formados, especialmente no que diz respeito às reações de aromatização.

Conclusões

Catalisadores de níquel (3, 5 e 7 % m/m) suportado em zeólita USY (Ni/USY), preparados por impregnação de nitrato de níquel, são ativos e seletivos no craqueamento e na desoxigenação de compostos graxos, favorecendo a formação de hidrocarbonetos aromáticos, especialmente BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e olefinas. A pirólise térmica dos óleos de soja residual de fritura e comercial foram incompletas, resultando em 68,0 e 47,0 % de ácidos graxos, respectivamente. Além disso, foram observados baixos teores de BTEX (2,2 e 4,6 %), em contraste com teores mais de olefinas (23,6 e 37,0 %). Quando a pirólise foi realizada sobre a zeólita USY, foram obtidos baixos teores de compostos oxigenados (2,1 e 3,9%, com os óleos residual e comercial, respectivamente). Além disso, houve um aumento significativo na produção de BTEX (15,5 e 13,3 %) e uma redução na formação de olefinas (23,1 e 21,7 %). Sobre as zeólitas com níquel (Ni/USY), a redução dos compostos oxigenados foi ainda maior (1,4 %, para o óleo residual e zeólita USY5Ni), além de um aumento na produção de BTEX (21,6 %, com o óleo residual e a zeólita USY5Ni). Esses resultados mostram o papel do níquel na desidrogenação e aromatização, atrelado às características intrínsecas da zeólita, sendo essencial para a conversão eficiente de óleos vegetais.

Os catalisadores Ni/USY apresentaram desempenho promissor na valorização de resíduos lipídicos por pirólise, contribuindo para a redução da carga oxigenada e promovendo seletivamente a formação de compostos aromáticos e olefinas, produtos de interesse industrial. A possibilidade de adaptar o perfil dos produtos finais pela escolha da matéria-prima e da carga metálica do catalisador destaca o potencial dessa rota no desenvolvimento de processos sustentáveis de conversão de resíduos em produtos químicos e energéticos de maior valor agregado.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) através do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o setor de petróleo e gás (ANP/PRH 50.1). Agradecem, também, à FINEP através Instrumento Contratual Código N.º 01.22.0231.00.

Referências

1. A. Irawan; M. A. Firdaus; T. Kurniawan; S. Steven;

- P. Hernowo; R. Yuniarti; et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2024**, 181, 106567.
2. Y. Wang; Q. Yang; L. Ke; Y. Peng; Y. Liu; Q. Wu; et al., *Fuel*. **2021**, 283, 119170.
3. Abiove. Balanço de Oferta/Demanda Complexo Soja Brasil, 2022.
4. Ministério de Minas e Energia. RenovaBio, 2023.
5. Ministério de Minas e Energia. Programa Combustível do Futuro, 2024.
6. X. Zhao; L. Wei; S. Cheng; J. Julson, *Catalysts*. **2017**, 7, 1-25.
7. S. Khan; A. N. K. Lup; K. M. Qureshi; F. Abnisa; W. M. A. W. Daud; M. F. A. Patah, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2019**, 140, 1-24.
8. M. C. Rangel; F. M. Mayer; M. da S. Carvalho; G. Saboia; A. M. de Andrade, *Biomass*. **2023**, 3, 31-63.
9. G. Abdulkareem-Alsultan; N. Asikin-Mijan; H. V. Lee; U. Rashid; A. Islam; Y. H. Taufiq-Yap, *Catalysts*. **2019**, 9, 1-25.
10. F. M. Mayer; A. P. de Oliveira; D. L. de Oliveira Júnior; A. S. dos Santos; E. H. Tanabe; C. A. Zini; et al., *J. Braz. Chem. Soc*. **2024**, 35, 1-10.
11. J. Liang; G. Shan; Y. Sun, *Renew. Sustain. Energy Rev*. **2021**, 139, 110707.
12. B. Thangaraj; Y. K. Lee, *Fuel*. **2025**, 380, 133220.
13. Q. Zheng; L. Huo; H. Li; S. Mi; X. Li; X. Zhu; et al., *Fuel*. **2017**, 202, 563-571.
14. L. Li; Z. Ding; K. Li; J. Xu; F. Liu; S. Liu; et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2016**, 117, 268-272.
15. N. Arun; R. V. Sharma; A. K. Dalai, *Renew. Sustain. Energy Rev*. **2015**, 48, 240-255.
16. F.M. Mayer; A.P.S. de Oliveira; D. L. O. Junior; B. C. Agustini; G. A. da Silva; E. H. Tanabe; D. Ruiz; M. C. Rangel; C. A. Zini, *Waste Biomass Valori*. **2022**, 13, 1717-1729.
17. ONU. Agenda de 2030 para o desenvolvimento sustentável, 2015.
18. T. K. Dada; A. Vuppalladiyam; A. X. Duan; R. Kumar; E. Antunes, *Bioresour. Technol*. **2022**, 360, 127515.
19. T. Schimitz; A. M. de Andrade; F. M. Mayer, *Catal. Today*, **2025**, 444, 115010.
20. M. M. J. Treacy; J. B. Higgins in *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Structure Commission of the International Zeolite Association, 4th Ed.; Elsevier, **2001**; 1-586.
21. P. Chintakanan; T. Vitidsant; P. Reubroycharoen; P. Kuchonthara; T. Kida; N. Hinchiranan, *Fuel*. **2021**, 293, 120472.