

Conversão de óleo residual de fritura em biocombustíveis avançados: uso de catalisadores de rutênio suportados em metacaulim

Denner S. Carvalho^{*1}, Leonardo G. Abreu¹, Patricia A. Robles-Azocar^{1,2}

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

²Programa de pós-graduação em inovação tecnológica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

*denner.silva59@gmail.com (Denner S. Carvalho)

Resumo/Abstract

Neste trabalho foi investigado a obtenção de biocombustíveis drop-in pela hidrodesoxigenação (rota HEFA) do óleo residual de fritura, utilizando catalisadores de rutênio suportados em metacaulim tratados acidificamente. Os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios X e adsorção/dessorção de N₂. Os catalisadores Ru/K-500 e Ru/K-700, apresentaram elevados valores de área específica, 245 m²/g e 390 m²/g, respectivamente. Os testes catalíticos demonstraram que os catalisadores apresentaram alta atividade hidrogenante e desoxigenante, com destaque para o Ru/K-700, mais eficiente na desoxigenação. As análises de infravermelho confirmaram a formação de hidrocarbonetos saturados, que podem ser compatíveis com diesel verde e bioquerosene de aviação. Os resultados evidenciam o potencial do uso de resíduos oleosos como matéria-prima sustentável, e a eficácia dos catalisadores de rutênio suportados em argilas modificadas como alternativa promissora para a produção de biocombustíveis avançados.

Palavras-chave: caulim, rutênio, biocombustíveis, drop-in.

This work investigated the production of drop-in biofuels through hydrodeoxygenation (HEFA route) of used cooking oil, using ruthenium catalysts supported on acid-treated metakaolinite. The prepared materials were characterized by X-ray diffraction and N₂ adsorption/desorption. The catalysts Ru/K-500 and Ru/K-700 showed high specific surface areas, 245 m²/g and 390 m²/g, respectively. Catalytic tests demonstrated that the catalysts exhibited high hydrogenation and deoxygenation activity, with Ru/K-700 standing out as more efficient in deoxygenation. Infrared analyses confirmed the formation of saturated hydrocarbons, which may be compatible with green diesel and aviation bio-kerosene. The results highlight the potential of using oily waste as a sustainable feedstock, and the effectiveness of ruthenium catalysts supported on modified clays as a promising alternative for the production of advanced biofuels.

Keywords: kaolin, ruthenium, biofuels, drop-in.

Introdução

A utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia é um dos principais responsáveis pela intensificação do aquecimento global e do efeito estufa (1). Em resposta a esses desafios, durante a 21^a Conferência das Partes (COP21) da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, realizada em Paris em 2015, o Brasil assumiu o compromisso de reduzir suas emissões de gases de efeito estufa em 37% até 2025 e 43% até 2030, tomando como referência os níveis de 2005 (2). Nesse cenário, os biocombustíveis emergem como uma alternativa para mitigar as emissões de gases de efeito estufa e reduzir os efeitos do aquecimento global.

Dessa forma, os biocombustíveis drop-in, como o diesel verde e o bioquerosene de aviação (BioQAv), ganham destaque, pois são bio- hidrocarbonetos líquidos, possuindo, portanto, estrutura química similar às dos combustíveis fósseis (3). Desse modo, esses biocombustíveis apresentam

propriedades físico-químicas equivalentes aos fósseis, permitindo seu uso em maiores quantidades, tanto em misturas quanto puros, em motores e infraestruturas já existentes, sem a necessidade de grandes modificações (4-5).

Dentre as principais rotas de conversão da biomassa em bio-hidrocarbonetos destaca-se o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) (6). Esse processo visa remover as moléculas de oxigênio presentes nos óleos vegetais através da combinação de reações de desoxihidrogenação (HDO), descarboxilação (DCOx) e descarbonilação (DCO) (7-8).

O hidroprocessamento é realizado sob altas pressões de hidrogênio e elevadas temperaturas, utilizando um catalisador adequado (9-10). Na literatura, catalisadores de metais nobres como platina (Pt), paládio (Pd), rutênio (Ru) e ródio (Rh) destacam-se pela eficiência na desoxigenação catalítica, possibilitando a obtenção de bio-hidrocarbonetos (11-12).

Somado a isso, na indústria do petróleo são comumente utilizados aluminossilicatos, tais como diversos tipos de zeólitas e argilas como a caulinita, metacaulinita, dentre outras como catalisadores de craqueamento catalítico e hidroisomerização (13). A hidroisomerização tem grande importância para as reações de HEFA, visto que hidrocarbonetos não-lineares tem menor ponto de congelamento, maior octanagem e índice de cetano, propriedades estas muito importantes para um combustível ser utilizado (14).

Tem-se destacado o uso de óleos vegetais como matéria-prima para a reação de HEFA, tais como os óleos de coco, de palma, de soja e, até mesmo, óleos residuais provenientes da indústria alimentícia, como o óleo residual de fritura (15-16). Segundo dados do Instituto de Economia Agrícola de São Paulo, é constatada a predominância dos óleos de palma e soja, com produções de 77,56 e 60,21 milhões de toneladas, respectivamente (17). Esses óleos são amplamente utilizados na indústria alimentícia, resultando em uma grande quantidade de resíduos oleicos industriais.

Consequentemente, o setor de biocombustíveis busca uma matéria-prima escalável que não interfira na produção de alimentos, visando obter biocombustíveis drop-in a preços competitivos (4). Dessa maneira, o óleo residual de fritura, devido à sua elevada disponibilidade no mercado e baixo custo, destaca-se como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, como o diesel verde e o bioquerosene de aviação (18).

Com isso, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção de biocombustíveis drop-in a partir do hidroprocessamento do óleo residual de fritura catalisado por catalisadores de rutênio suportados em matrizes sólidas, tais como argilas naturais modificadas (caulim e metacaulim).

Experimental

Preparo dos catalisadores

Inicialmente, o caulim (Química Moderna) foi submetido à calcinação a 500 °C e 700 °C por 3 horas, com o objetivo de promover a formação da fase metacaulinita, estruturalmente mais suscetível à lixiviação ácida de alumínio em comparação à fase original de caulinita.

Após o tratamento térmico, os materiais calcinados foram submetidos a um processo de desaluminação por meio de ataque ácido. Para isso, 2 g de cada amostra foram aquecidos sob refluxo em solução de HCl 3 mol L⁻¹ a 90 °C por 2 horas. Em seguida, os sólidos foram lavados com água deionizada e secos em estufa a 110 °C por 12 horas.

Após a secagem, procedeu-se à impregnação de 1,041 mmol de cloreto de rutênio (III) (RuCl₃, Sigma-Aldrich) em 2 g de cada material, visando obter uma carga metálica de 5% molar de rutênio nos catalisadores. As amostras

resultantes foram denominadas Ru/K-500 e Ru/K-700, conforme a temperatura de calcinação empregada.

Perfil de ácidos graxos da matéria-prima

A matéria-prima utilizada como substrato das reações de hidredesoxigenação foi o óleo residual de fritura, proveniente de uma empresa de batatas-fritas localizada em Belo Horizonte. O perfil de ácidos graxos do óleo residual de fritura foi determinado pela técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID). Para a execução da técnica foi necessário a hidrólise do óleo, seguida de uma etapa de esterificação para convertê-lo em componentes mais voláteis.

Reações de HEFA

As reações de HEFA utilizando-se o óleo residual de fritura (5,0 g) como matéria-prima foram realizadas em um reator em batelada de 100 mL de aço inoxidável e aquecido em uma chapa IKA C-MAG HS-7. A atividade catalítica dos materiais Ru/K-500 e Ru/K-700 foi avaliada empregando-se 300,0 mg de catalisador, correspondente a 6% em massa em relação ao óleo, sob atmosfera de hidrogênio. As reações foram realizadas sem o uso de solvente.

Ao término da reação, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente e, em seguida, despressurizado com segurança. Após sua abertura, a fração líquida sobrenadante foi separada por filtração e analisada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). O catalisador recuperado foi lavado sequencialmente com acetona e acetato de etila, posteriormente seco, pesado e devidamente armazenado para análises posteriores.

Condições de testes catalíticos efetuadas

Neste trabalho, foram realizados os experimentos descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Diferentes condições de HEFA do óleo residual de fritura:

Catalisador	Temp. /°C	Pressão H ₂ /atm	Tempo /h
Ru/K-700	350	30	3,0
Ru/K-700	350	30	2,5
Ru/K-500	350	30	3,0
Caulim	350	30	3,0

^aCondições da reação: óleo residual de fritura (5,0 g), Catalisador (300,0 mg).

Resultados e Discussão

A análise por difração de raios X (DRX) confirma a estrutura de caulinita para o material de partida natural (Fig. 1). Todos os sinais identificados foram verificados de acordo com a literatura (19). Os picos muito intensos em $2\theta = 12,5^\circ$ ($d_{001} = 7,07 \text{ \AA}$) e $2\theta = 25,09^\circ$ ($d_{002} = 3,55 \text{ \AA}$) são sinais característicos de DRX da caulinita, confirmando que esse mineral de argila é o constituinte principal do material analisado.

A estrutura do caulim é sensível ao tratamento térmico, e a calcinação do caulim entre $550\text{--}950^\circ\text{C}$ provoca a amorfização de sua estrutura, formando uma fase conhecida como metacaulim (19). Relata-se que essa transformação ocorre devido à perda da água estrutural, acompanhada por uma reorganização da estrutura, em que apenas uma pequena parte dos octaedros de AlO_6 é mantida, sendo o restante transformado em unidades de alumínio tetra-e penta-coordenadas, mais reativas (19-21).

Nos difratogramas observados (Fig. 1), o aquecimento a 500°C e 700°C por 3 horas levou à destruição quase completa da estrutura, de modo que os difratogramas de DRX mostram a formação de um material amorfo, evidenciada pela ausência de reflexões definidas na faixa de $15\text{--}25^\circ 2\theta$ (Fig. 1). A presença residual de reflexões difusas, especialmente em $20,79^\circ$ e $26,69^\circ$, indica que a destruição da estrutura da caulinita não foi completa (21). A presença de padrões de difração em torno de $28,15^\circ$, $34,91^\circ$ e $53,96^\circ$ nos materiais Ru/K-500 e Ru/K-700 são referentes a fase RuO_2 (PDF:43-1027) (Fig.1).

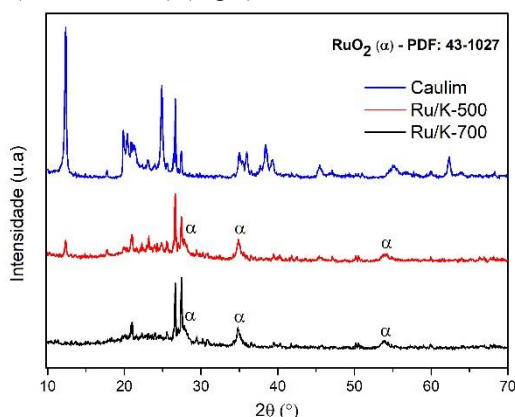


Figura 1. Difratograma de raios X do Caulim, e dos catalisadores Ru/K-500 e Ru/K-700. α - RuO_2 ; Fonte: Cu (30 kV, 30 mA, $\lambda = 0,154 \text{ nm}$).

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 observadas indicam a presença de microporos para o caulim (Fig 2 (a)) e o catalisador Ru/K-500 (Fig. 2 (b)). Para o material Ru/K-700 (Fig 2 (c)), é possível notar uma histerese, o que indica a presença de poros maiores. Os metacaulins ativados com ácido possuem estruturas microporosas e apresentam

valores de área superficial superiores ao caulim não tratado (Tabela 2). Esse aumento é atribuído à lixiviação ácida, que resulta na presença de sílica amorfa na amostra, sendo que o material Ru/K-700 registrou a maior área superficial, atingindo $390 \text{ m}^2/\text{g}$.

Além disso, verificou-se um incremento na área e no volume microporos dos metacaulins lixiviados, diretamente influenciado pelas condições de preparo. Dessa forma, alguns dos metacaulins tratados com ácido podem ser considerados promissores para aplicações catalíticas.

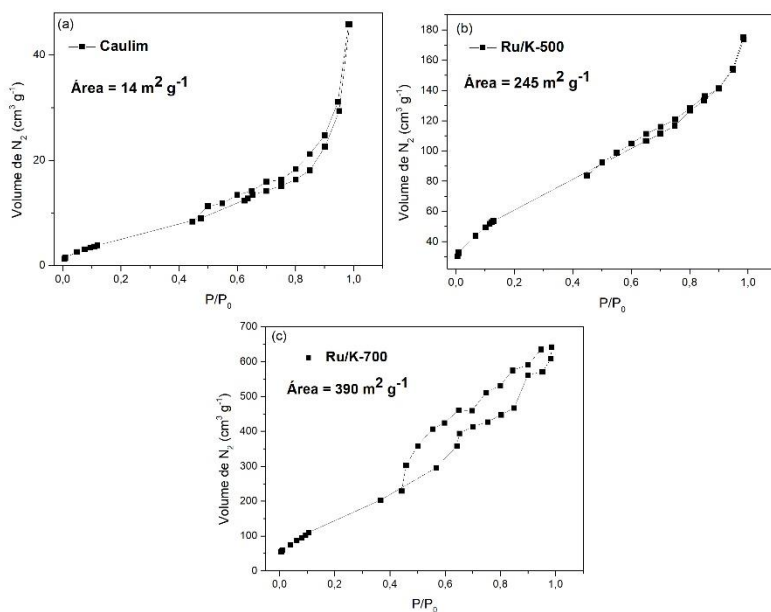


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) Caulim, (b) Ru/K-500 e (c) Ru/K-700.

Tabela 2. Valores de área específica e porosidade para os catalisadores estudados:

Catalisador	Área específica / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Volume de poros / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Diâmetro de poros BJH /nm
Ru/K-700	390	0,99	4,3
Ru/K-500	245	0,19	3,8
Caulim	14	0,07	3,8

O perfil cromatográfico do óleo residual de fritura analisado neste estudo revela a presença de compostos de cadeias saturadas contendo entre 12 e 20 átomos de carbono, com predominância de cadeias de 16 e 18 átomos de carbono, correspondendo a 50% e 41% da composição total do óleo, respectivamente. As análises preliminares por cromatografia gasosa dos produtos resultantes da reação com catalisadores de rutênio suportados em metacaulim demonstram uma similaridade com o perfil cromatográfico

das cadeias carbônicas do óleo derivatizado. Esse resultado indica que os catalisadores Ru/K-500 e Ru/K-700 possuem atividade hidrogenante e desoxigenante, permitindo a conversão do óleo em hidrocarbonetos saturados.

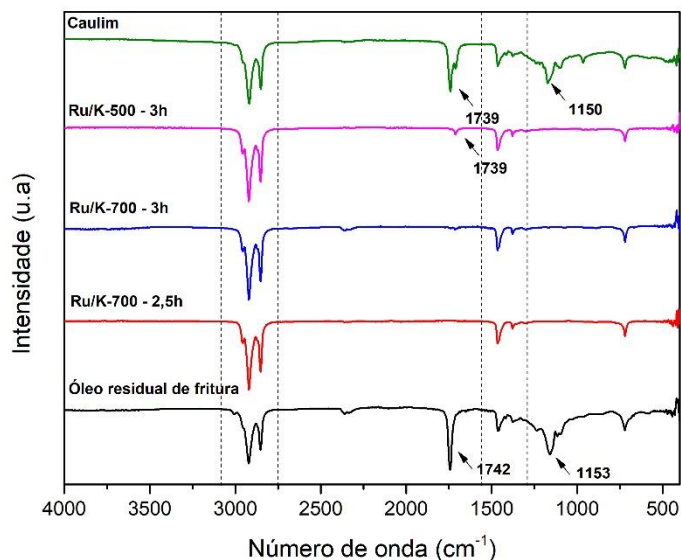


Figura 3. Espectros na região do infravermelho (FTIR) dos produtos de reação HEFA e da matéria-prima (óleo residual de fritura).

A Figura 3 apresenta os espectros na região do infravermelho da matéria-prima (óleo residual de fritura) e dos produtos da reação HEFA. O espectro do óleo de fritura exibe uma banda em 1742 cm^{-1} , correspondente ao grupo carbonila de éster ($\text{C}=\text{O}$), enquanto as bandas em 1154 cm^{-1} e 1108 cm^{-1} indicam a absorção de $\text{C}-\text{O}$ de éster. Nos espectros das reações catalisadas por rutênio suportado em caulim, identificam-se bandas características de hidrocarbonetos. A região próxima a 3000 cm^{-1} apresenta o estiramento $\text{C}-\text{H}$, enquanto a banda em 1461 cm^{-1} corresponde à absorção de dobramento de grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$), a banda em 1378 cm^{-1} está associada ao dobramento de grupos metila ($-\text{CH}_3$) e a banda em 720 cm^{-1} indica o movimento de rocking de quatro ou mais grupos metileno ($-\text{CH}_2-$).

O catalisador Ru/K-700 promoveu um elevado grau de desoxigenação, evidenciado pela ausência da banda em torno de 1740 cm^{-1} . Já o catalisador Ru/K-500 demonstrou uma atenuação dessa banda, indicando sua eficácia no processo. No entanto, ao utilizar exclusivamente o caulim, constatou-se que essa condição não é suficiente para converter o óleo em hidrocarbonetos, sendo observado pela prevalência das bandas em 1739 cm^{-1} e 1158 cm^{-1} , características dos grupos ($\text{C}=\text{O}$) e ($\text{C}-\text{O}$) de éster. O que evidenciam a relevância do metal ativo (rutênio) para a hidrodesoxigenação completa.

Além disso, a condição de menor tempo de permanência no reator (2 horas e 30 minutos) também resultou em alta

desoxigenação da molécula, verificada pela ausência de bandas na região de 1700 cm^{-1} . As análises espectrais indicam que o rutênio apresenta boa atividade catalítica nas reações estudadas, comprovando a efetividade dos catalisadores de rutênio suportados em caulim modificado para reações de hidrodesoxigenação do óleo residual de fritura.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que os catalisadores de rutênio suportados em metacaulim (Ru/K-500 e Ru/K-700) apresentam atividade catalítica significativa nas reações de hidroprocessamento do óleo residual de fritura, promovendo elevada conversão e desoxigenação. O material Ru/K-700, em especial, se destacou por sua maior área superficial e eficiência na remoção de grupos oxigenados, resultando em produtos com perfil semelhante ao de hidrocarbonetos saturados. Esses resultados indicam o potencial do uso de resíduos oleosos como matéria-prima viável e sustentável para a produção de biocombustíveis drop-in, contribuindo para a valorização de resíduos e redução da dependência de combustíveis fósseis.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP-FAPESP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP no 50/2015. À Fapemig, CNPq, Capes, Laremar – UFMG, Centro de Microscopia da UFMG, Programa de pós-graduação em inovação tecnológica da UFMG (PPGIT-UFMG) e ao Núcleo de Extensão do DQ-UFMG.

Referências

- BAIRD, Colin; CANN, Michael. Química ambiental. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, **2011**. 844p.
- SOCIAL, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e (org.). Paineis NDC – nossa contribuição para as metas de redução de emissões do Brasil. **2023**.
- CREMONEZ, Paulo André; FEROLDI, Michael; OLIVEIRA, Carlos de Jesus de; TELEKEN, Joel Gustavo; ALVES, Helton José; SAMPAIO, Silvio César. Environmental, economic and social impact of aviation biofuel production in Brazil. New Biotechnology, Paraná, v. 32, n. 2, p. 263-271, mar. **2015**.
- MOREIRA, Julia de Barros Dias. Catalisadores heterogêneos de cobalto e nióbio suportados em carvão hidrotermal para obtenção de bio-hidrocarbonetos a partir do hidroprocessamento catalítico do ácido oleico. Vânia Pasa. **2021**. Dissertação (mestrado).

5. KARGBO, Hannah; HARRIS, Jonathan Stuart; PHAN, Anh N.. "Drop-in" fuel production from biomass: critical review on techno-economic feasibility and sustainability. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [S.L.], v. 135, p. 110168, jan. **2021**.
6. ARUN, N.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 48, p. 240–255, **2015**.
7. GOSSELINK, Robert W.; HOLLAK, Stefan A. W.; CHANG, Shu-Wei; VAN HAVEREN, Jacco; DE JONG, Krijn P.; BITTER, Johannes H.; VAN ES, Daan S.. Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds. *Chemsuschem*, [S.L.], v. 6, n. 9, p. 1576-1594, ago. **2013**.
8. LIN, Cheng-Han; CHEN, Yu-Kai; WANG, Wei-Cheng. The production of bio-jet fuel from palm oil derived alkanes. *Fuel*, [S.L.], v. 260, p. 116345, jan. **2020**.
9. GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. et al. A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, n. October 2016, p. 709–729, **2017**.
10. DING, Shengzhe; PARLETT, Christopher M.A.; FAN, Xiaolei. Recent developments in multifunctional catalysts for fatty acid hydrodeoxygenation as a route towards biofuels. *Molecular Catalysis*, [S.L.], v. 523, p. 111492, maio **2022**.
11. PATTANAIK, B. P.; MISRA, R. D. Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, p. 545–557, **2017**.
12. CHEN, S.; ZHOU, G.; MIAO, C. Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 101, n. December 2018, p. 568–589, **2019**.
13. EMAM, A. E. Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry; *ARNP Journal of Science and Technology*, VOL. 3, NO. 4, April **2013**.
14. Jan Krzysztof Wójcik, Marek Główna, Przemysław Boberski, Karol Postawa, Karolina Jaroszevska, The importance of hydroisomerization catalysts in development of sustainable aviation fuels: Current state of the art and challenges, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2025**.
15. BRANDÃO, Ruana D.; FREITAS JÚNIOR, Antônio M. de; OLIVEIRA, Silvia C.; SUAREZ, Paulo A. Z.; PRAUCHNER, Marcos J.. The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel. *Biomass Conversion And Biorefinery*, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 837-847, 20 out. **2020**.
16. I·IMÁČEK, Pavel; KUBIČKA, David; I·EBOR, Gustav; POSPÍLIL, Milan. Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil. *Fuel*, [S.L.], v. 89, n. 3, p. 611-615, mar. **2010**.
17. AGRÍCOLA, Instituto de Economia. Mercado mundial de óleos vegetais: panorama e perspectivas. *Análise e Indicadores do Agronegócio*. v. 8, n. 5, maio **2023**. ISSN: 1980-0711.
18. GOH, Brandon Han Hoe; CHONG, Cheng Tung; GE, Yuqi; ONG, Hwai Chyuan; NG, Jo-Han; TIAN, Bo; ASHOKKUMAR, Veeramuthu; LIM, Steven; SELJAK, Tine; JÓZSA, Viktor. Progress in utilisation of waste cooking oil for sustainable biodiesel and biojet fuel production. *Energy Conversion And Management*, [S.L.], v. 223, p. 113296, nov. **2020**.
19. Luís Adriano S. do Nascimento, Laura M.Z. Tito, Rômulo S. Angélica, Carlos E.F. da Costa, José R. Zamian, Geraldo N. da Rocha Filho, Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 101, Issues 3–4, **2011**, Pages 495-503.
20. J.A. Torres-Luna, J.G. Carriazo, Porous aluminosilicic solids obtained by thermal-acid modification of a commercial kaolinite-type natural clay, *Solid State Sciences*, Volume 88, **2019**, Pages 29-35.
21. Maria N. Timofeeva, Valentina N. Panchenko, Konstantin P. Volcho, Sergey V. Zakusin, Victoria V. Krupskaya, Antonio Gil, Oksana S. Mikhalechenko, Miguel A. Vicente, Effect of acid modification of kaolin and metakaolin on Brønsted acidity and catalytic properties in the synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 414, **2016**, Pages 160-166.