

Pirólise Catalítica de Óleos de Amêndoa e Polpa de Macaúba sobre Zeólitas Ni/USY: uma Avaliação Comparativa

Vitória P. Drügg^{1*}, Ana Carla S. Boeira¹, Maria do Carmo Rangel¹.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. *vitdrugg@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho foram obtidos catalisadores baseados em zeólita USY comercial, impregnada com 3,5 e 7% (m/m) de níquel, para avaliá-los e comparar seu desempenho na pirólise catalítica dos óleos de polpa e de amêndoa de macaúba. A pirólise térmica dos óleos de polpa e amêndoa de macaúba não foi completa, resultando em 40,6% e 73,6% de ácidos graxos, respectivamente, além de outros compostos oxigenados, como aldeídos e cetonas. Os catalisadores promoveram reações de craqueamento, desoxigenação e aromatização dos constituintes dos óleos, com expressivo aumento na formação de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e compostos monoaromáticos, especialmente com o óleo da polpa de macaúba. A introdução de níquel favoreceu as reações de desidrogenação e aumentou a seletividade a hidrocarbonetos aromáticos leves. O óleo da polpa de macaúba apresentou maior suscetibilidade à conversão catalítica, alcançando os teores mais baixos de compostos oxigenados (1,0%) e os maiores rendimentos de compostos aromáticos (30,2 %) sobre o catalisador USY5Ni. Por outro lado, a conversão do óleo da amêndoa foi mais baixa, mas a presença de níquel também foi determinante para a redução de compostos oxigenados e a formação de compostos de interesse industrial.

Palavras-chave: Pirólise catalítica, Óleo de macaúba, zeólita USY.

ABSTRACT - Catalysts based on commercial USY zeolite impregnated with 3, 5, and 7 % (m/m) of nickel were prepared in this work, to compare and evaluate their performance in the catalytic pyrolysis of macauba pulp and kernel oils. The thermal pyrolysis of macauba pulp and kernel oils were not complete, resulting in 40.6 % and 73.6 % of fatty acids, respectively, along with other oxygenated compounds such as aldehydes and ketones. The catalysts promoted cracking, deoxygenation, and aromatization reactions of the oil constituents, with a significant increase in the formation of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes) and monoaromatic compounds, especially for the pulp oil. The introduction of nickel favored dehydrogenation reactions and enhanced the selectivity toward light aromatic hydrocarbons. The macauba pulp oil showed greater susceptibility to catalytic conversion, reaching the lowest levels of oxygenated compounds (1.0%) and the highest yields of aromatic compounds (30.2%) over the USY5Ni catalyst. On the other hand, the conversion of almond oil was lower, but the presence of nickel was also decisive for the reduction of oxygenated compounds and the formation of compounds of industrial interest.

Keywords: Catalytic pyrolysis, Macauba oil, USY zeolite.

Introdução

A substituição de combustíveis de fontes fósseis, por fontes de energia renováveis, se tornou uma necessidade mundial, devido à preocupação com os impactos ambientais, levando à busca por alternativas mais sustentáveis (1). Nesse cenário, a biomassa e os óleos vegetais surgem como fontes promissoras na produção de biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado (2,3). Entre as matérias-primas disponíveis, destaca-se a macaúba (*Acrocomia Aculeata*), uma palmeira oleaginosa, nativa da América Latina, que se distingue por sua elevada produtividade e adaptabilidade em diferentes condições climáticas. Seus frutos contêm duas fontes distintas de óleo: a polpa (mesocarpo) e a amêndoa (endosperma), com composições químicas e propriedades físico-químicas distintas. O óleo da polpa é majoritariamente composto por

triglicerídeos insaturados, favorecendo reações de desoxigenação e craqueamento, características desejáveis na produção de biocombustíveis. Por outro lado, o óleo da amêndoa é composto por ácidos graxos saturados de cadeia curta, conferindo uma maior viscosidade, sendo útil também para a produção de biocombustíveis (4,5).

Existem diversas rotas de conversão termoquímica, a pirólise apresenta vantagens operacionais relevantes, por ser conduzida sob pressão atmosférica e não necessitar de hidrogênio, ao contrário de outros métodos, como a hidredesoxigenação (HDO). No entanto, a pirólise térmica de óleos vegetais tende a gerar produtos altamente oxigenados, com baixa estabilidade e poder calorífico limitado. Para superar essas limitações, a pirólise catalítica tem sido amplamente investigada, pois o uso de catalisadores promove reações como craqueamento,

desoxigenação e aromatização, resultando em produtos mais estáveis e com maior teor energético (2,6). Nesse contexto, as zeólitas destacam-se como catalisadores, por sua elevada área superficial específica, acidez e estrutura porosa uniforme, que favorecem a seletividade e a eficiência catalítica (7).

Dentre as zeólitas disponíveis, a zeólita USY (estrutura faujasita) apresenta elevada acidez, grande volume de poro e estabilidade térmica, sendo amplamente utilizada em processos de craqueamento catalítico (8). A modificação dessa zeólita com metais de transição, como o níquel, confere características bifuncionais ao catalisador, potencializando sua performance em processos de desoxigenação e na produção seletiva de hidrocarbonetos aromáticos (9,10).

Experimental

Preparação dos catalisadores.

Na obtenção dos catalisadores, a zeólita Y ultra estável (USY, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, Zeolyst International, EUA) foi impregnada (via úmida) com soluções de nitrato de níquel, para obter catalisadores com 3, 5 e 7% em massa de níquel (Amostras USY3Ni, USY5Ni e USY7Ni). Após a impregnação, os materiais foram secos a 110 °C, por 24 h e, posteriormente, aquecidos (2°C min^{-1}) até 550 °C, sob fluxo de ar, permanecendo nesta temperatura por 5 h.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram analisados por difração de raios X (DRX), em um difratômetro da Rigaku, modelo Última IV, com fonte Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), operando a 40 KV e 17 mA, e os difratogramas coletados em intervalos angulares $2\theta = 3 - 50^\circ\text{C}$ com passo de 0,02.

As propriedades texturais dos materiais foram analisadas através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. Nas medidas de fisissorção, foi utilizado um equipamento da Micromeritics, modelo Tristar II 3020. As amostras foram tratadas previamente a 300 °C, sob vácuo, por 24 h para remover possíveis contaminantes e umidade residual. A partir do método Brunauer-Emmet-Teller (BET), foi determinada a área superficial específica (S_{BET}). A área superficial externa (S_{ext}) e o volume de microporos (V_{micro}) foram determinados pelo método t-plot. O volume total de poros (V_{total}) foi calculado pelo volume de gás adsorvido em $p/p^\circ=0,99$.

A partir da espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), foram determinados os teores de níquel e da razão Si/Al nos catalisadores, utilizando um equipamento Perkim-Elmer, modelo AAnalyst 200. As amostras foram decompostas por via úmida, utilizando ácidos concentrados (HNO_3 , HCl e HF) e digestão em forno micro-ondas modelo MARS 6® (CEM Corporation).

Avaliação dos catalisadores

Os catalisadores obtidos e a zeólita USY comercial foram avaliados na pirólise rápida dos óleos da amêndoa (OAM) e polpa (OPM) da macaúba, provenientes de uma planta piloto da Universidade Federal de Viçosa. As análises foram realizadas em um micropirólizador EGA/Py 3030D (Frontier Laboratories Ltd) acoplado a um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massa GC-MS Shimadzu QP2010-Ultra. Em cada experimento, foram utilizados 2 μL de OAM e 1,84 mg do catalisador (razão 1:1) ou 2 μL de OPM com 1,83 mg de catalisador, mantendo a razão de 1:1. Foram feitos também experimentos de pirólise térmica com óleos (OAM e OPM) na ausência de catalisadores, para fins de comparação. Cada experimento foi realizado em duplicata, a fim de avaliar a reprodutibilidade do método. A pirólise foi realizada a 700 °C por 1 min, sob fluxo constante de hélio e os vapores resultantes foram transferidos por meio de uma interface aquecida até o injetor do cromatógrafo, operando em modo split (1:50). O GC/qMS foi equipado com uma coluna capilar SH-5MS (30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μm ; 5% difenil / 95% dimetilpolisiloxano). No processamento dos dados, foi utilizado o software GCMS Solution e a identificação dos compostos foi realizada comparando os espectros de massas com o banco de dados NIST 20 e os índices de retenção dos compostos, obtidos com um padrão de alcanos saturados (C7-C30), Sigma Aldrich. A partir da área cromatográfica total de cada experimento, foi determinada a área percentual relativa de cada pico.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas, apresentados na Figura 1, dos catalisadores impregnados com diferentes teores de níquel e da zeólita USY comercial, apresentaram reflexões características da zeólita Y, localizadas em $2\theta = 6,2; 10,1; 11,8; 15,6; 18,6; 20,3$ e $23,8^\circ$, correspondendo aos planos cristalinos (111), (220), (311), (331), (333), (440) e (622), respectivamente (5). Estes picos confirmaram que a estrutura foi preservada após a impregnação e o tratamento térmico. Além disso, nos difratogramas dos catalisadores impregnados com teores mais altos de níquel (USY5Ni, USY7Ni) foram detectados, também, picos referentes aos cristais de óxido de níquel, em $2\theta = 37,2^\circ$ e $43,3^\circ$, confirmando a presença de metal na amostra. Já na amostra com teor mais baixo de Ni, estes picos não foram detectados, evidenciando a baixa concentração do metal.

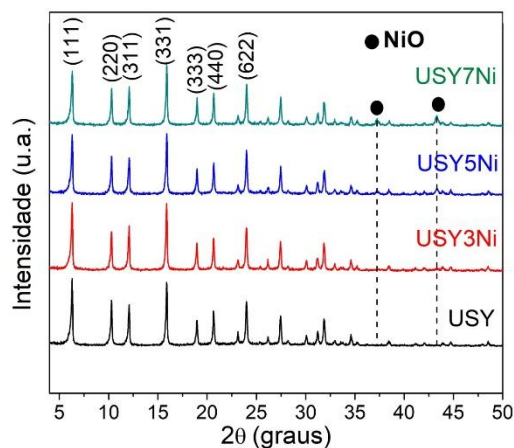


Figura 1. Padrão de difração de raios x dos catalisadores.

A avaliação da influência da impregnação com níquel nas propriedades texturais da zeólita USY foi realizada por meio de análises de fisissorção de nitrogênio, conforme mostrado na Tabela 1. A área superficial específica da zeólita USY foi de 794 m²/g, que é um valor compatível com o fornecido pelo fabricante (780 m²/g), considerando a margem de variação de 10%, associada ao modelo BET. Além disso, a redução observada nos valores de área superficial específica e no volume de microporos, após a impregnação com níquel, encontra-se dentro do intervalo de erro experimental do método utilizado, indicando que os cristais de NiO não obstruíram os poros da zeólita USY. A Figura 2 exibe as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores, as quais são do tipo I, confirmando que os materiais apresentam estrutura microporosa.

Tabela 1. Propriedades texturais da zeólita USY comercial, e do material impregnado 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

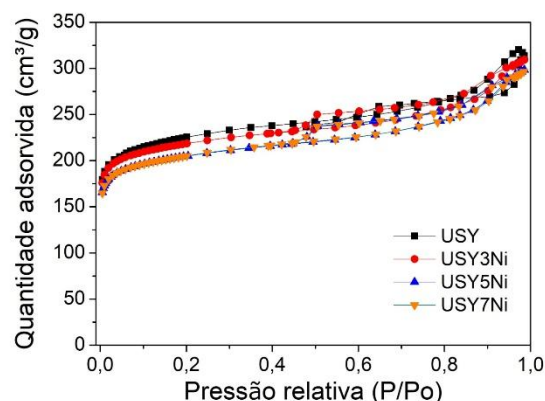


Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da zeólita USY comercial e impregnada com diferentes teores de níquel.

Analisando os valores de níquel incorporado e a razão silício:alumínio (Si/Al) dos catalisadores, presentes na Tabela 2, nota-se que os teores metálicos obtidos são ligeiramente inferiores aos valores teóricos esperados (3, 5 e 7%), o que pode ser atribuído a perdas ocorridas durante as etapas de filtração e/ou secagem, bem como a limitações relacionadas ao equilíbrio da reação no processo de impregnação úmida. Apesar disso, tais diferenças são consideradas aceitáveis. Observou-se, também, que a razão Si/Al permaneceu praticamente inalterada após a incorporação do níquel, indicando que a estrutura da zeólita foi mantida.

Tabela 2. Composição química da zeólita USY comercial e impregnada 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 dos catalisadores

Para avaliar o desempenho dos catalisadores na conversão dos óleos da polpa e da amêndoa de macaúba, realizou-se inicialmente a pirólise térmica (sem catalisador) de cada óleo. No caso do óleo da polpa (Tabela 3), observou-se a predominância de olefinas (36,0%) e compostos oxigenados (56,6%), sendo deste último 40,58% de ácidos graxos. Isto evidencia uma conversão parcial dos triglicerídeos presentes, com baixa formação de compostos aromáticos. No caso do óleo da amêndoa (Tabela 4), a pirólise térmica resultou em um teor ainda mais elevado de compostos oxigenados (84,7%), sendo 73,65% destes,

ácidos graxos que não foram convertidos, além de menores proporções de olefinas (13,5%) e baixa proporção de compostos aromáticos, indicando uma conversão menos eficiente.

Com o uso da zeólita USY, houve uma melhora significativa na qualidade dos produtos obtidos. No caso do óleo da polpa, foi observado um aumento nos teores de BTEX (13,5%) e compostos monoaromáticos (28,8%), além de uma redução acentuada na fração oxigenada (2,6%), demonstrando a capacidade da zeólita de promover reações de desoxigenação e aromatização. No caso do óleo da amêndoa, a zeólita USY também reduziu expressivamente os compostos oxigenados (de 84,7% para 42,3%) e elevou os teores de BTEX (7,5%) e outros compostos monoaromáticos (9,4%) embora em menor proporção do que para o óleo da polpa, em função das diferenças na composição inicial dos óleos.

Tabela 3. Distribuição percentual média dos produtos da pirólise térmica e catalítica do óleo da polpa de macaúba. BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos; MA: monoaromáticos; PAH: poliaromáticos; TO: total de compostos oxigenados.

Classe, área %	OPM	USY	USY3Ni	USY5Ni	USY7Ni
BTEX	1,7	13,5	16,2	18,5	17,5
MA	0,2	28,8	30,9	30,2	32,6
Naftalenos	0,0	20,1	17,6	20,3	18,4
Olefinas	36,0	23,9	26,8	22,5	23,5
Parafinas	5,0	6,5	4,6	4,2	4,2
TO	56,6	2,6	1,7	1,0	1,0

A introdução de níquel na zeólita (amostras USY3Ni, USY5Ni e USY7Ni) resultou em melhorias adicionais em ambos os casos. Na pirólise do óleo da polpa, os catalisadores com níquel aumentaram progressivamente os teores de BTEX (16,2–17,5%) e monoaromáticos (30,9–32,6%), ao mesmo tempo em que reduziram, ainda mais, o conteúdo de compostos oxigenados (1,7–1,0%). A amostra USY5Ni apresentou o melhor desempenho global, combinando alta formação de aromáticos (especialmente BTEX) com baixa produção de oxigenados.

Um comportamento semelhante foi observado com o óleo da amêndoa. O uso dos catalisadores USY3Ni, USY5Ni e USY7Ni levou a uma queda acentuada nos compostos oxigenados (para 25,5%, 17,6% e 12,7%, respectivamente), além do aumento consistente na geração de BTEX (8,2–9,5%) e monoaromáticos (8,6 para 11,8%). Esses resultados indicam que, embora a matéria-prima inicial (óleo de amêndoa) seja mais resistente à conversão, a presença de níquel contribui significativamente para a eficiência do processo catalítico, possivelmente devido ao maior teor de ácidos graxos saturados em sua composição.

Esse comportamento pode ser atribuído à elevada acidez e estrutura porosa da zeólita USY, que favorecem as reações de craqueamento e aromatização dos compostos oxigenados presentes nos óleos vegetais. A incorporação de níquel intensifica esses efeitos, promovendo reações adicionais de desidrogenação e contribuindo para uma maior seletividade na formação de hidrocarbonetos aromáticos de alto valor agregado.

Tabela 4. Distribuição percentual média dos produtos da pirólise térmica e catalítica do óleo da amêndoa de macaúba. BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos; MA: monoaromáticos; PAH: poliaromáticos; TO: total de compostos oxigenados.

Classe, área %	OAM	USY	USY3Ni	USY5Ni	USY7Ni
BTEX	0,2	7,5	8,2	8,0	9,5
MA	0	9,4	8,6	10,6	11,8
Naftalenos	0	6,4	6,0	5,3	6,5
Olefinas	13,5	30,7	48,8	56,3	56,3
Parafinas	1,6	3,7	2,9	2,3	3,3
TO	84,7	42,3	25,5	17,6	12,7

As Figuras 3 e 4 mostram os cromatogramas obtidos na pirólise térmica dos óleos OAM e OPM, respectivamente, comparando com a pirólise sobre o catalisador de melhor desempenho. Observam-se mudanças significativas no perfil dos compostos obtidos, após a introdução do catalisador USY7Ni.

A pirólise térmica do OAM apresentou um cromatograma com picos bem definidos e alargados, refletindo a formação predominante ácidos graxos e derivados, conforme indicado na Tabela 4 (84,7% de oxigenados). A utilização do catalisador USY7Ni, por outro lado, resultou em um perfil cromatográfico com menor intensidade global, indicando uma conversão mais eficiente da fração graxa e significativa redução nos compostos oxigenados (12,7%). Além disso, houve um aumento notável na complexidade do perfil cromatográfico na pirólise catalítica, com teores mais elevados de BTEX (9,5%) e monoaromáticos (12,5%). Observou-se, ainda, o desaparecimento dos picos mais alargados correspondentes aos ácidos graxos remanescentes, o que é compatível com a ação do catalisador na promoção de reações de desoxigenação, desidrogenação e aromatização. Ainda assim, comparativamente ao óleo de polpa, a conversão do OAM se mostrou menos eficiente, possivelmente devido à composição inicial de triglicerídeos desse óleo, sendo mais resistente ao craqueamento.

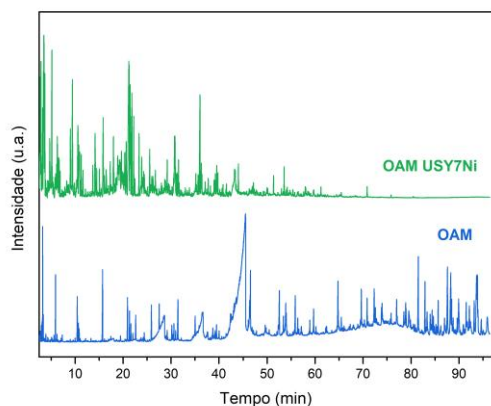


Figura 3. Cromatogramas obtidos na pirólise térmica e catalítica / (amostra USY7Ni) do óleo de amêndoa de macaúba.

Com o óleo de polpa (OPM), a pirólise térmica também apresentou um padrão com alguns picos mais alargados, correspondentes aos ácidos graxos não convertidos. O cromatograma obtido na pirólise catalítica sobre a amostra USY5Ni revela uma drástica mudança no perfil dos picos, com o desaparecimento dos sinais referentes a ácidos graxos, principalmente em menores tempos de retenção, indicando a maior conversão dos compostos oxigenados em compostos aromáticos e olefinas mais leves. A ação do catalisador promoveu uma queda acentuada no teor de oxigenados (1,0%) e um aumento expressivo nas frações de BTEX (18,5%) e monoaromáticos (30,2%) indicando que o OPM é uma matéria-prima mais suscetível à conversão catalítica nas condições empregadas. Esse desempenho superior pode estar relacionado à menor massa molar e maior insaturação dos triglicerídeos presentes no óleo da polpa.

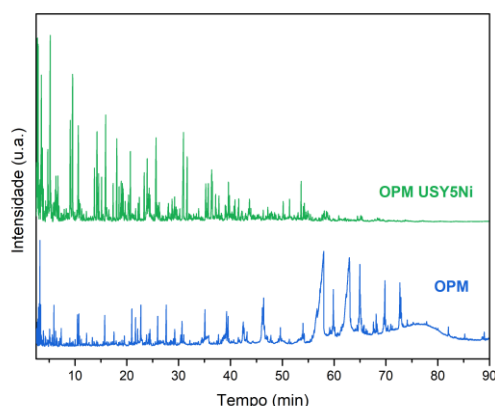


Figura 4. Cromatogramas obtidos para a pirólise térmica e catalítica (amostra USY5Ni) do óleo da polpa de macaúba (OPM).

Conclusões

A caracterização físico-química dos catalisadores mostrou que a estrutura cristalina da zeólita USY foi preservada após a impregnação, e que as propriedades texturais permaneceram adequadas para a aplicação catalítica.

Os resultados obtidos na pirólise catalítica dos óleos da polpa e amêndoa de macaúba demonstram que a zeólita USY impregnada com níquel (3, 5 e 7% m/m), promoveu melhorias significativas na qualidade dos produtos obtidos, especialmente a redução dos compostos oxigenados e o aumento na formação de hidrocarbonetos aromáticos leves (BTEX e monoaromáticos).

A análise dos produtos da pirólise indicou que o óleo da polpa de macaúba apresentou maior suscetibilidade à conversão catalítica, alcançando os teores mais baixos de compostos oxigenados (1,0%) e os maiores rendimentos de compostos aromáticos (30,2 %) sobre o catalisador USY5Ni. Além disso, embora a conversão do óleo da amêndoa tenha sido menos eficiente, a presença de níquel também foi determinante para a redução de compostos oxigenados e a formação de compostos de interesse industrial.

Conclui-se que os catalisadores Ni/USY, em especial a amostra com teores mais elevados de níquel, representam uma alternativa promissora para a conversão eficiente de óleos vegetais em biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado por meio da pirólise catalítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP através do Instrumento Contratual Código N.º 01.22.0231.00. E ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq).

Referências

- Shang, Yuping, et al. *Applied Energy* 362 (2024): 122994
- Rangel, M. C. et al. *Biomass* 2023, 3, 31-63
- Duan, Y.; Pandey, A.; Zhang, Z.; Awasthi, M.K.; Bhatia, S.K.; Taherzadeh, M.J. *Ind. Crops Prod.* 2020, 153, 112568.
- Del Río, José C., et al. *Industrial Crops and Products* 84 2016: 294-304.
- Moreira, Júlia de Barros Dias, Daniel Bastos de Rezende, and Vânia Márcia Duarte Pasa. *Fuel* 269 (2020): 117253.
- 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. 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
- B. Thangaraj; Y. K. Lee, *Fuel.* 2025, 380, 133220.



8. 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.
9. 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
10. N. Arun; R. V. Sharma; A. K. Dalai, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *48*, 240–255