



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

INSTITUTO DE QUÍMICA

THAMIRIS MONTEIRO DE BARROS

**CONVERSÃO TERMOCATALÍTICA DO ÓLEO DE FRITURA PARA OBTENÇÃO
DE HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS**

Natal, RN

2022

THAMIRIS MONTEIRO DE BARROS

**CONVERSÃO TERMOCATALÍTICA DO ÓLEO DE FRITURA PARA OBTENÇÃO
DE HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS**

Trabalho de conclusão de curso como parte integrante dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em Química do Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientadora: Prof.^a. Dra. Amanda Duarte Gondim

Co-orientadora: Prof.^a. Dra. Aruzza Mabel de Morais Araújo

Natal, RN

2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Barros, Thamiris Monteiro de.

Conversão termocatalítica do óleo de fritura para obtenção de hidrocarbonetos renováveis / Thamiris Monteiro de Barros. - 2022.

76f.: il.

Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Programa de Graduação em Química, Natal, 2022.

Orientadora: Dr.^a Amanda Duarte Gondim.

Coorientadora: Dr.^a Aruzza Mabel de Moraes Araújo.

1. Conversão termocatalítica - Monografia. 2. Pirólise - Monografia. 3. Óleo de fritura - Monografia. 4. Al-MCM-41 - Monografia. I. Gondim, Amanda Duarte. II. Araújo, Aruzza Mabel de Moraes. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 54

THAMIRIS MONTEIRO DE BARROS

**CONVERSÃO TERMOCATALÍTICA DO ÓLEO DE FRITURA PARA OBTENÇÃO
DE HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
como parte integrante dos requisitos
necessários para obtenção do grau de bacharel
em Química do Petróleo pela Universidade
Federal do Rio Grande do Norte.

Aprovado em 30/05/2022.

Profa. Dra. Amanda Duarte Gondim (Orientadora)

UFRN

Profa. Dra. Aruzza Mabel de Moraes Araújo (Co-orientadora)

UFRN

Dra. Emily Cintia Tossi de Araujo Costa (Membro)

UFRN

*Aos meus pais, que me guiaram até aqui, e à
minha filha, Ísis, meu maior motivo para
prosseguir.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por Seu amor e por todas as bênçãos concedidas que me trouxeram até aqui.

Aos meus pais por me guiarem sempre no caminho da educação, incentivando e acreditando em mim, me dando as melhores condições que podiam, me dando amor, colo e forças. A minha família, pelo apoio, conselhos, amor, paciência e educação, por estarem sempre ao meu lado e pela pessoa que sou.

A minha filha, Ísis, por ser a minha maior força para continuar quando achei que não era mais possível, por sempre me alegrar com um sorriso, por ser tão incrível, por existir e por ser o maior amor da minha vida.

A Prof.^a. Dr.^a. Amanda Duarte Gondim, pela oportunidade e orientação deste trabalho, carisma, confiança e aprendizado.

A Prof.^a. Dr.^a. Aruzza Mabel pela oportunidade e co-orientação deste trabalho, assim como paciência, carisma, confiança, apoio e todo o aprendizado.

A ANP pela bolsa concedida, dando suporte financeiro para tornar possível a realização deste trabalho.

A todos os colegas do Programa de Recursos Humanos: Biocombustíveis e Energias Renováveis 37 - PRH-37/ANP pelo apoio e conhecimento compartilhados. Em especial, Sérgio, Alessa, Victória e Gabriel, pela amizade, companheirismo e suporte quando mais precisei, sendo essenciais para a realização deste trabalho.

A todos do Laboratório de Análise Ambiental, Processamento Primário e Biocombustíveis - LABPROBIO, pelo apoio na realização deste trabalho. Em especial, a Mayara que me acompanhou desde minha primeira iniciação científica, com toda paciência e companheirismo.

As amizades feitas durante a graduação, em especial, Alessa, Juciara, Natanny e Nathália, pela amizade, apoio, incentivo, risadas e momentos, por se fazerem tão especiais durante esses anos, tornando essa caminhada mais leve e agradável. Por não me permitir desistir, por acolher minhas falhas, ouvir minhas reclamações e acreditar e confiar tanto em mim.

Ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos - NUPPRAR, a Central Analítica e ao Laboratório de Peneiras Moleculares - LABPEMOL, pelas análises realizadas.

A UFRN, ao Instituto de Química e a todos os professores com os quais tive a oportunidade de aprender, pelo aprendizado, conhecimento e crescimento pessoal adquiridos, pelo apoio e por me ensinarem a amar a química.

A todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O óleo de fritura é uma biomassa residual, de alta disponibilidade, baixo custo e rica em triglicerídeos e ácidos graxos, tendo alto potencial para a produção de biocombustíveis de segunda geração. Neste trabalho, os catalisadores Al-MCM-41 e Ni/Al-MCM-41 foram sintetizados e estudados para a conversão do óleo de fritura no processo de pirólise a fim de obter bio-óleos aplicáveis à biocombustíveis, sobretudo, hidrocarbonetos líquidos. A peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 foi sintetizada por método hidrotérmico, impregnado com metal níquel por via úmida e, então, caracterizados por análise de difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para determinação da estabilidade térmica dos materiais e das condições utilizadas nas reações de pirólise, foi realizado o estudo térmico e cinético do óleo de fritura puro e com catalisadores através da análise termogravimétrica (TGA/DTG) entre 30 °C e 600 °C, em diferentes taxas de aquecimento (10, 20, 30 e 40 °C/min). Para determinação da energia de ativação das reações foram conduzidos os estudos cinéticos pelos métodos isoconversionais de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (OFW) a partir dos dados da análise térmica. As pirólises térmicas e termocatalíticas do óleo de fritura foram realizadas com rampas de temperatura entre 350-550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 5 minutos. Pela caracterização dos catalisadores foi constatada a formação do material mesoporoso Al-MCM-41, contudo, após calcinação e impregnação de níquel o material apresentou perda de ordenação dos poros. Esse resultado interferiu na cinética da degradação termocatalítica das amostras com catalisadores, sobretudo, com Ni/Al-MCM-41, apresentando as maiores energias de ativação. Dessa forma, os rendimentos líquidos da pirólise térmica apresentaram-se superiores às pirólises termocatalíticas. Por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) foi observado alto teor de oxigenados no bio-óleo de pirólise térmica e atividade catalítica do Al-MCM-41 para desoxigenação, aumentando em 25% o rendimento de hidrocarbonetos. No entanto, os bio-óleos produzidos apresentaram baixo teor de hidrocarbonetos, logo, é necessário pós-tratamento desses materiais ou, ainda, maiores otimizações na síntese dos catalisadores e condições de reação para sua aplicação na produção de hidrocarbonetos renováveis.

Palavras-chaves: conversão termocatalítica; pirólise; óleo de fritura; Al-MCM-41

ABSTRACT

Frying oil is a residual biomass, of high availability, low cost and rich in triglycerides and fatty acids, with high potential for the production of second-generation biofuels. In this work, the catalysts Al-MCM-41 and Ni/Al-MCM-41 were synthesized and studied for the conversion of frying oil in the pyrolysis process in order to obtain bio-oils applicable to biofuels, especially liquid hydrocarbons. The Al-MCM-41 mesoporous molecular sieve was synthesized by hydrothermal method, impregnated with nickel metal by wet method and, then, characterized by analysis of X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (FRX) and spectroscopy in the Fourier transform infrared (FTIR). To determine the thermal stability of the materials and the conditions used in the pyrolysis reactions, a thermal and kinetic study of the pure frying oil and with catalysts was carried out through thermogravimetric analysis (TGA/DTG) between 30 °C and 600 °C, in different heating rates (10, 20, 30 and 40 °C/min). To determine the activation energy of the reactions, kinetic studies were carried out by the isoconversional methods of Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Ozawa-Flynn-Wall (OFW) from the thermal analysis data. The thermal and thermocatalytic pyrolysis of the frying oil was carried out with temperature ramps between 350-550 °C, with a heating rate of 10 °C/min and a residence time of 5 minutes. By the characterization of the catalysts, the formation of the mesoporous material Al-MCM-41 was verified, however, after calcination and nickel impregnation, the material showed a loss of pore order. This result interfered in the kinetics of thermocatalytic degradation of samples with catalysts, especially with Ni/Al-MCM-41, presenting the highest activation energies. Thus, the net yields of thermal pyrolysis were higher than those of thermocatalytic pyrolysis. By gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) it was observed a high content of oxygenates in the bio-oil from thermal pyrolysis and catalytic activity of Al-MCM-41 for deoxygenation, increasing the hydrocarbon yield by 25%. However, the bio-oils produced had a low content of hydrocarbons, therefore, post-treatment of these materials is necessary, or even greater optimizations in the synthesis of catalysts and reaction conditions for their application in the production of renewable hydrocarbons.

Keywords: thermocatalytic conversion; pyrolysis; frying oil; Al-MCM-41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos possíveis de formação do MCM-41.....	29
Figura 2 - Difratomogramas de raios-X das amostras de Al-MCM-41 não calcinada e calcinada.....	43
Figura 3 - Difratomogramas de raios-X da amostra de Ni/Al-MCM-41 a baixo e alto ângulo.....	44
Figura 4 - Espectro na região do infravermelho de (a) direcionador orgânico, CTMABr, (b) Al-MCM-41 não calcinada, (c) Al-MCM-41 calcinada e (d) Ni/Al-MCM-41.....	46
Figura 5 - Espectros no infravermelho das amostras de Al-MCM-41 calcinada (Al-MCM-41 C) e Ni/Al-MCM-41.....	47
Figura 6 - Comportamento térmico e termocatalítico do óleo de fritura à taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min, (b) 20 °C/min, (c) 30 °C/min e (d) 40 °C/min.....	48
Figura 7 - Linearização das amostras (a) OFT, (b) OFT+Al-MCM-41 e (c) OFT+Ni/Al-MCM-41 obtidas pelo método OFW para energia de ativação.....	50
Figura 8 - Coeficiente de Correlação para (a) OFT, (b) OFT+Al-MCM-41 e (c) OFT+Ni/Al-MCM-41.....	51
Figura 9 - Energia de ativação da degradação térmica e termocatalítica do óleo de fritura pelo método (a) OFW e (b) KAS.....	52
Figura 10 - Espectros na região do infravermelho das amostras de (a) óleo de fritura puro, (b) bio-óleo de pirólise térmica, bio-óleos de pirólise termocatalítica utilizando (c) Al-MCM-41 e (d) Ni/Al-MCM-41.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frações típicas de petróleo.....	20
Tabela 2 - Diferentes tipos de pirólise.....	27
Tabela 3 – Condições do estudo da pirólise térmica do óleo de fritura por planejamento fatorial 2^3	40
Tabela 4 - Condições de reação da pirólise térmica e catalítica do óleo de fritura.....	41
Tabela 5 - Distância interplanar e parâmetro de rede das amostras de Al-MCM-41 e Ni/Al-MCM-41	44
Tabela 6 - Composição dos catalisadores Al-MCM-41 e Ni/Al-MCM-41 obtidas por FRX.....	44
Tabela 7 - Eventos de perda de massa da decomposição térmica e termocatalítica do óleo de fritura.....	47
Tabela 8 - Valores de coeficiente de correlação para degradação térmica e termocatalítica do óleo de fritura.....	50
Tabela 9 - Rendimentos dos ensaios de pirólise térmica do óleo de fritura.....	52
Tabela 10 - Rendimentos da pirólise térmica e termocatalítica do óleo de fritura.....	53
Tabela 11 - Teor de hidrocarbonetos e compostos oxigenados dos bio-óleos da pirólise térmica do óleo de fritura.....	54
Tabela 12 - Composição de ácidos carboxílicos no bio-óleo da pirólise térmica do óleo de fritura.....	55
Tabela 13 - Teor de hidrocarbonetos e compostos oxigenados nos bio-óleos de pirólise termocatalítica do óleo de fritura com Al-MCM-41 e Ni/Al-MCM-41.....	56
Tabela 14 - Composição do bio-óleo de pirólise catalítica do óleo de fritura com Ni/Al-MCM-41.....	56
Tabela 15 - Frações de hidrocarbonetos obtidas pela pirólise térmica e termocatalítica do óleo de fritura.....	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ao	Parâmetro de rede
Al-MCM-41	Catalisador mesoporoso Al-MCM-41 com razão Si/Al de 50
Al-MCM-41 C	Catalisador Al-MCM-41 calcinado
Al-MCM-41 NC	Catalisador Al-MCM-41 não calcinado
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Standards Technical Methods
ATJ	Alcohol-to-jet
BEN	Balanço Energético Nacional
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CO₂	Dióxido de carbono
CO₂e (t)	Tonelada de dióxido de carbono equivalente
d₁₀₀	Distância interplanar (100)
DRX	Difração de raios-X
DTG	Diferencial termogravimetria
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FTIR	Fourier Transformer Infrared Spectroscopy (Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier)
GEE	Gases de efeito estufa
HEFA	Hydroprocessed esters and fatty acids (ésteres e ácidos graxos hidroprocessados)
HVO	Hydrotreated vegetable oil (óleo vegetal hidrotratado)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional da Química Pura e Aplicada)
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
MME	Ministério de Minas e Energias
Ni(NO₃)₂·6H₂O	Nitrato de níquel hexahidratado

NO_x	Óxidos de nitrogênio
OFT	Óleo de fritura
OFT+Al-MCM-41	Óleo de fritura com catalisador Al-MCM-41
OFT+Ni/Al-MCM-41	Óleo de fritura com catalisador Ni/Al-MCM-41
OFW	Osawa-Flynn-Wall
RENOVABIO	Política Nacional de Biocombustíveis
SEEG	Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa
SO_x	Óxidos de enxofre
TGA	Análise termogravimétrica
WCO	Waste cooking oil (óleo de cozinha residual)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVOS GERAIS	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 PETRÓLEO.....	19
3.2 BIOMASSA	21
3.3 BIOMASSA RESIDUAL.....	22
3.4 ÓLEO DE FRITURA	22
3.5 BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS.....	24
3.6 DIESEL VERDE	25
3.7 PIRÓLISE.....	26
3.8 CATALISADORES	28
3.8.1 MCM-41	29
3.8.2 CATALISADORES DE NÍQUEL	30
3.9 TÉCNICAS ABORDADAS.....	31
3.9.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	31
3.9.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	32
3.9.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	32
3.9.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (GC-MS).....	33
3.9.5 ANÁLISE TÉRMICA	33
3.10 ESTUDO CINÉTICO.....	33
3.10.1 MODELO CINÉTICO DE KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE (KAS).....	35

3.10.2 MODELO CINÉTICO OZAWA-FLYNN-WALL	35
3.11 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	36
4 METODOLOGIA.....	37
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	37
4.2 SÍNTESE DO CATALISADOR	37
4.2.1 IMPREGNAÇÃO DO METAL	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	38
4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	38
4.3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	39
4.3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	39
4.4 ESTUDOS TÉRMICO E CINÉTICO DO ÓLEO DE FRITURA	40
4.4.1 ESTUDO CINÉTICO.....	40
4.4.2 ESTUDO TÉRMICO	40
4.5 PIRÓLISE TÉRMICA E TERMOCATALÍTICA DO ÓLEO DE FRITURA	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	42
5.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	42
5.1.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	44
5.1.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	45
5.2 ESTUDO TÉRMICO E CINÉTICO DO ÓLEO DE FRITURA	47
5.3 PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA DO ÓLEO DE FRITURA.....	54
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS.....	55
5.4.1 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (GC-MS).....	55

5.4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DOS BIO-ÓLEOS.....	58
6 CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Relatório Especial do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, publicado em outubro de 2018, é estimado que, no ritmo atual, o aquecimento global venha a atingir cerca de 1,5 °C nos próximos anos e uma das alternativas para que o aquecimento esteja limitado a esse valor é aumentar o uso de energias sustentáveis na matriz energética mundial a partir do ano de 2020 (IPCC, 2018).

Os setores industrial e de transportes são os maiores consumidores de energia no Brasil, juntos somando um total de 63% do Consumo Final por Setor no ano de 2020. O setor de transportes é um dos principais consumidores de derivados de petróleo, sendo responsável por 31% do consumo energético nacional, e fazendo uso majoritário de óleo diesel (44%) e gasolina automotiva (25%), ambos emitindo gases poluentes durante a queima (BEN, 2022).

Dessa forma, a ampliação do uso de biocombustíveis pode diminuir significativamente a emissão de gases de efeito estufa (GEE), limitando a contribuição ao aquecimento global pela emissão de CO₂, NO_x, SO_x e materiais particulados na queima de combustíveis fósseis, e, assim, a busca por fontes renováveis para esse fim tem crescido nos últimos anos (ZABEU e SILVA, 2021).

A matriz energética brasileira é composta por cerca de 47% de energias renováveis, estando associada à produção e consumo de energia hidrelétrica e biocombustíveis, como etanol anidro e biodiesel, de forma obrigatória nos combustíveis convencionais, e etanol hidratado (BEN, 2022).

O biodiesel, principal substituto do óleo diesel convencional, derivado de fontes renováveis como óleo vegetal, gordura animal ou óleo de fritura residual, é composto por alquil ésteres de ácidos graxos, comumente produzido através da reação transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol, em catálise ácida ou básica. Comercializado em todo o país com um teor de 10% de biodiesel ao óleo diesel A, o diesel B apresenta vantagens como eficiência de combustão elevada, balanço de CO₂, redução de emissão de particulados, entre outros. Contudo, o biocombustível apresenta algumas desvantagens quanto à estabilidade oxidativa, causando formação de depósitos em filtros e injetores, e uma maior emissão de óxidos de nitrogênio quando comparada ao petrodiesel (RAMOS *et al.*, 2019; ESTRELLA, 2018; SCHIRMER e GAUER, 2012).

Dados os fatos supracitados, em março de 2020 foi iniciado o processo de Consulta Pública para regulamentação e especificação do diesel verde no Brasil, a qual ocorreu no dia 17 de setembro de 2020, sendo então aprovada a Resolução nº 842 em 14 maio de 2021. Determinando, dessa forma, que o biocombustível deverá ser adicionado ao diesel de origem fóssil, já com a adição de biodiesel no teor em vigência, numa mistura ternária (ANP, 2020).

O diesel verde, também chamado de diesel parafínico, tem como uma de suas principais rotas, até o momento, a hidrodessoxigenação de óleos vegetais produzindo o chamado HVO (*hydrotreated vegetable oil*, em inglês). Tal rota possui desvantagens econômicas e ambientais pelo alto consumo de gás hidrogênio, o qual é obtido de fontes fósseis e eleva o custo de produção do biocombustível. Uma forma alternativa para sua produção sem o uso de hidrogênio é através da conversão termocatalítica de triglicerídeos em hidrocarbonetos parafínicos em condições que favoreçam a desoxigenação, em atmosfera inerte.

A produção do diesel renovável a partir de óleos, vegetais ou residuais, por conversão termocatalítica apresenta resultados positivos na literatura, principalmente quanto a desoxigenação catalítica (ALSULTAN *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2016; ROMERO *et al.*, 2016). A peneira molecular mesoporosa, MCM-41 e Al-MCM-41, também tem sido estudada na produção de biocombustíveis e demonstrou bons resultados, atribuídos ao tamanho de poros e uma grande área superficial específica.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo a obtenção de biocombustíveis avançados a partir da conversão termocatalítica por processo de pirólise utilizando catalisadores de níquel suportados em Al-MCM-41, utilizando óleo de cozinha usado como biomassa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho foi o estudo da conversão termocatalítica na pirólise, com baixo teor de hidrogênio, do óleo de fritura com uso de catalisadores de níquel suportados em Al-MCM-41 para obtenção de hidrocarbonetos renováveis na faixa do diesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a peneira molecular mesoporosa do tipo Al-MCM-41;
- Impregnar o metal níquel nos suportes por via úmida para obtenção do catalisador Ni/Al-MCM-41;
- Caracterizar os materiais obtidos por análises de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e termogravimetria (TGA/DTG);
- Pirólise térmica e termocatalítica do óleo de fritura na ausência de hidrogênio;
- Caracterizar os bio-óleos de pirólise por cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (GC-MS) e FTIR para determinação de suas composições químicas e propriedades físicas;
- Avaliar a atividade catalítica;
- Avaliar a desoxigenação do óleo de fritura.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PETRÓLEO

Composto por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, com presença em menor quantidade de heteroátomos e asfaltenos (TISSOT et al., 1984), “o petróleo em estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro” (THOMAS et al., 2004).

Desde as eras mais remotas da humanidade, o uso de petróleo é registrado para os mais diversos fins: assentar tijolos, embalsamar mortos, impermeabilizar potes de cerâmica, etc. Em 1859 sua busca tornou-se marcante após a descoberta de um poço com 21 metros de profundidade por Edwin L. Drake, em Tittusville, na Pensilvânia, marcando o início da era do petróleo com a substituição do querosene de carvão e o óleo de baleia, usados na iluminação, por seus produtos e com o passar das décadas, é hoje uma das matérias-primas mais utilizadas pela indústria (THOMAS et al., 2004).

No Brasil, o petróleo tem sua marca inicial em 1858 com o direito de extração de betume concedido a José Barros Pimentel pelo Marquês de Olinda, para produção de querosene na Bahia. Com o passar dos anos, o petróleo e seus derivados tomaram importante posição na indústria brasileira, principalmente no setor energético, sobretudo com a criação da Petrobras. O Brasil, com sua extensão territorial e mais de 214 milhões habitantes, se tornou um dos maiores mercados consumidores de recursos energéticos, com 33,1% da oferta energética interna correspondendo a petróleo e derivados (LUCCHESI, 1998; IBGE, 2022; BEN, 2021).

As frações do petróleo são definidas de acordo com seus pontos de ebulição, apresentados na Tabela 1. O principal uso dessas frações está diretamente relacionado com o setor de transporte como combustíveis. Como dito anteriormente, o óleo cru contém, mesmo que em menores proporções, heteroátomos além do oxigênio, nitrogênio, enxofre e outros metais. Esses compostos são considerados contaminantes e sua presença em combustíveis é indesejada pelo impacto ambiental causado pela queima desses.

Tabela 1- Frações típicas do petróleo

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	C ₁ - C ₂	gás combustível
Gás liquefeito de petróleo - GLP	Até 40	C ₃ - C ₄	gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40-175	C ₅ - C ₁₀	combustível de automóveis, solvente
Querosene	175-235	C ₁₁ - C ₁₂	iluminação, combustível de aviões a jato
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	diesel, fornos
Gasóleo pesado	305-400	C ₁₈ - C ₂₅	combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ - C ₃₈	óleos lubrificantes
Resíduo	> 510	C ₃₈₊	asfalto, piche, impermeabilizantes

FONTE: THOMAS et al., 2004

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) regulamenta as características físico-químicas mínimas necessárias para o desempenho adequado de cada combustível, garantindo a segurança no transporte, armazenamento e manuseio e qualidade desses. Pela Resolução nº 807, de 23/01/2020 é estabelecido um teor máximo de enxofre de 50 mg/kg na gasolina tipo C e pela Resolução ANP nº 50, de 23/12/2013 se estabelece as especificações do óleo diesel de uso rodoviário, com o S-10 com teor máximo de enxofre de 10 mg/kg e S-500 com teor máximo de enxofre de 500 mg/kg.

A queima desses compostos libera gases poluentes que causam impactos tanto no ambiente, com a formação de chuvas ácidas, por exemplo, quanto na saúde humana, sobretudo, no sistema respiratório. O estudo de Oliveira *et al.* (2011) mostra que a inalação de materiais particulados, derivados da queima de combustível e biomassa, causa graves problemas no sistema respiratório, principalmente na região Sudeste do país e na Amazônia, chegando a levar a óbito crianças e idosos.

Uma forma de diminuir a emissão desses gases e, conseqüentemente, os impactos causados por eles, é a ampliação de biocombustíveis na matriz energética. Esses combustíveis, principalmente aqueles derivados de biomassa vegetal, são capazes de compensar a emissão de carbono por sua “absorção através da fotossíntese no crescimento da planta energética da espécie vegetal” (EPE, 2005). Segundo matéria da Embrapa (2015), o uso de diesel B20 em frota urbana de ônibus, por 40 cidades brasileiras com mais de 500 mil habitantes, poderia reduzir cerca de 70% das emissões causadas pela produção do combustível e até 15% em sua queima.

3.2 BIOMASSA

As principais fontes de energia da matriz energética mundial são não renováveis, as quais emitem poluentes durante a queima, contribuindo para o efeito estufa. O aquecimento global se deve, em grande parte, pelo uso de produtos derivados de petróleo como fonte energética. Com a preocupação em frear os efeitos dessas emissões, a conversão de biomassa em energia tem se tornado cada vez mais conveniente.

Biomassa é toda e qualquer matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, a partir da qual é possível a produção de energia (ANEEL). Utilizada para produção de biocombustíveis, as chamadas biomassas modernas podem ter origem de matéria lenhosa e residual, enquanto as biomassas tradicionais são aquelas usadas para geração de energia e usos mais residenciais, como aquecimento e alimentação em comunidades mais isoladas (BORGES *et al.*, 2016).

O Brasil, com toda sua extensão territorial e diversidade florestal, tem capacidade para ser uma potência na participação de biomassa na matriz energética nacional, sobretudo, com um grande potencial de não causar competição com o setor de alimentos. Atualmente, o país já é um dos com maiores participações de energia renovável em sua matriz energética, cerca de 48,4% em 2020 (BEN, 2021). Esse percentual deve-se, além do grande uso de energia hidrelétrica, a adição obrigatória de etanol anidro e biodiesel em gasolina e óleo diesel convencional, respectivamente, além da comercialização do etanol hidratado.

A conversão de biomassa em biocombustíveis apresenta muitas vantagens, sendo as principais o seu baixo teor de emissões de gases poluentes durante sua queima e a compensação de carbono emitido pelo seu ciclo de carbono. Mas, pensando no uso de biomassa residual,

podemos adicionar a essa lista a reutilização de materiais que poderiam se tornar possíveis poluentes quando descartados de maneira incorreta.

3.3 BIOMASSA RESIDUAL

O setor brasileiro de resíduos foi responsável pela emissão de 950 milhões de toneladas de carbono equivalente entre os anos de 2009 e 2019, emitindo cerca de 4,4% de CO_{2e} (t) das emissões totais em 2019. Dessa forma, a utilização desses resíduos para fins energéticos é capaz de promover a redução do acúmulo desses mesmos, assim como da emissão de GEE (SEEG, 2020; BARROS, ARAÚJO e GONDIM, 2021).

A biomassa residual pode ir desde resíduos urbanos, como plásticos e matéria orgânica, até materiais lignocelulósicos, como resíduos florestais e agrícolas. Alguns desses resíduos já vêm sendo estudados para a produção de energia no Brasil, com investimentos em pesquisas a respeito do etanol de segunda geração, por exemplo, inclusive com a construção de duas usinas de escala comercial, utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima não tão somente para a produção do biocombustível, como para a alimentação das caldeiras, ainda fazendo-se necessário o aprimoramento dessa rota para solucionar algumas dificuldades que são encontradas (LORENZI e ANDRADE, 2019). O uso dessas matérias-primas também é relatado para a produção de outros biocombustíveis, como o bioquerosene de aviação, diesel parafínico, biodiesel etc (CHEN e WANG, 2019; CHEN, HSIEH e WANG, 2020; ZAHOS-SIAGOS e KARONIS, 2018).

Além dos biocombustíveis automotivos, também podem ser utilizados como fontes de energia elétrica, na forma de compactados de biomassa florestal e agrícola para geração de energia (NONES et al., 2016), biogás a partir de dejetos da agroindústria (BAUNGRATZ et al., 2013), assim como resíduos alimentares e plásticos.

3.4 ÓLEO DE FRITURA

O óleo de cozinha residual é o óleo vegetal utilizado para frituras que, após uso repetido, apresenta um alto teor de ácidos graxos livres, tornando-se impróprio para consumo. O descarte

correto desse material é um cuidado que deve ser tomado devido aos impactos que pode causar ao ambiente, como impermeabilização de solos e contaminação de lençóis freáticos, rios e mares, afetando tanto a vida marinha quanto a humana (GONÇALVES e CHAVES, 2014; BARROS, ARAÚJO e GONDIM, 2021). Logo, a utilização desse resíduo como matéria-prima para obtenção de produtos com valor agregado é interessante e torna-se imprescindível, além disso, seu uso na produção de biodiesel já é bem relatado na literatura.

Os óleos vegetais são compostos por cerca de 90 a 98% de triglicerídeos, constituídos de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol, contendo de 12 a 20 átomos de carbono e insaturações (SOUZA *et al.*, 2022). No processo de fritura, esses componentes passam por reações de hidrólise, oxidação, polimerização, além da transferência de material entre o alimento e o óleo, resultando em um elevado teor de ácidos graxos livres após repetidos usos e, dessa forma, as propriedades físico-químicas dos óleos de fritura usados diferem das propriedades dos óleos vegetais puros (FERREIRA *et al.*, 2020).

A obtenção de biodiesel utilizando o óleo de fritura como matéria-prima pode ser realizada através de diversos métodos além da transesterificação, que é o mais comum, como esterificação, assistência por micro-ondas, por eletrólise, pirólise, entre outros (RAQEEB e BHARGAVI, 2015; YUSUFF *et al.*, 2018; SILVA FILHO *et al.*, 2018; FERIA, GALEANO, MALAGÓN-ROMERO, 2021). Um dos pontos negativos do uso desse óleo é a necessidade de pré-tratamento devido ao alto teor de ácidos graxos livres, contaminantes e água, que podem incluir etapas de lavagem, centrifugação, evaporação e esterificação ácida, além disso, o uso de misturas de álcoois que poderiam otimizar a reação de esterificação elevam o custo de produção (YAAKOB *et al.*, 2013; STEPHEN, PERIYASAMY, 2018).

Apesar do crescente uso do biodiesel em todo o mundo, com uma previsão de seu percentual mínimo obrigatório chegar até 15% no diesel B no país até 2023 (CNPE, 2018), ele apresenta algumas desvantagens quando utilizados em maiores quantidades nos motores atuais. O biodiesel possui algumas propriedades físicas também diferentes do diesel de petróleo, por exemplo, um maior ponto de combustão por suas diferentes composições químicas. Por esse mesmo motivo, os óleos não são totalmente compatíveis entre si, o que impossibilita o uso do biocombustível diretamente nos motores de ciclo diesel convencionais. Desse modo, outros combustíveis alternativos ao diesel fóssil vêm sendo buscados.

3.5 BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS

O setor de transporte é o setor que consome mais energia não elétrica no Brasil, sendo, assim, o principal consumidor de combustíveis fósseis do país e, portanto, um dos principais responsáveis pelos danos ambientais causados pelo uso desses combustíveis. O uso de combustíveis alternativos é uma forma de minimizar os efeitos causados pela emissão desses poluentes na atmosfera, liberados durante a queima dos combustíveis convencionais.

Produzidos a partir de fontes renováveis, os biocombustíveis, e a ampla variedade de suas matérias-primas, compõem uma alternativa promissora para a mitigação das emissões de GEE. Com o avanço das tecnologias e dos investimentos à pesquisa e desenvolvimento (P&D), os combustíveis alternativos têm evoluído de acordo, com rotas de produção otimizadas de forma a diminuir os impactos ambientais e socioeconômicos que os métodos atuais podem causar, como a competição com o setor de alimentos, algum teor de emissões e custos de produção.

Dessa forma, hoje podemos classificar esses combustíveis em três gerações baseados no tipo de matéria-prima, principalmente. Na primeira geração, temos biocombustíveis derivados de matérias-primas comestíveis, geralmente obtidos por métodos bioquímicos, como o etanol de cana-de-açúcar e o biodiesel de óleo de soja. Na segunda geração, os derivados de biomassa não-comestível por métodos bioquímicos e termoquímicos. Por fim, na terceira geração, os derivados de biomassa de algas por métodos bioquímicos e termoquímicos (WHY et al., 2019). Alguns autores ainda consideram uma quarta geração que deriva das microalgas geneticamente modificadas (ARON et al., 2020). Os mesmos processos podem levar a diferentes tipos de biocombustíveis dependendo de sua biomassa, diferenciando principalmente no pré-tratamento de cada matéria-prima.

Além dessas classificações supracitadas, existem os chamados biocombustíveis avançados que correspondem às últimas gerações e, geralmente, possuem a mesma estrutura química que seus correspondentes fósseis de, principalmente, hidrocarbonetos, utilizados desde veículos de transporte terrestre até marítimo e aéreo. Esses hidrocarbonetos renováveis são chamados de “*drop-in*” e a principal vantagem, além da completa compatibilidade com os combustíveis fósseis, é a possibilidade de utilização diretamente nos motores atuais com pouca ou nenhuma alteração, sendo o bioquerosene e o diesel verde os alternativos para querosene e diesel fósseis, respectivamente. Ainda pouco comercializados, o primeiro voo com

bioquerosene de aviação no país aconteceu em 2013 e atualmente algumas companhias aéreas na América do Norte e Europa, como United Airlines, SAS e KLM, já utilizam algum percentual de combustível de aviação sustentável (SAF – *sustainable aviation fuel*, em inglês) em alguns voos (MACIEL, 2013; UNITED Airlines; RIBEIRO, 2019).

A respeito da produção desses hidrocarbonetos renováveis, um ponto importante é a coprodução entre eles, ou seja, dependendo das condições reacionais, o mesmo mecanismo poderá gerar mais produtos líquidos na faixa de diesel ou de querosene, assim como na faixa da biogasolina. O hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA), a gaseificação e síntese de Fischer-Tropsch (FT) e, mais recentemente, o ATJ (alcohol-to-jet) são algumas das rotas de produção já são normatizadas e regulamentadas pela American Society for Testing and Materials (ASTM) e pela ANP no Brasil.

3.6 DIESEL VERDE

No Brasil, o transporte de mercadorias e passageiros é feito, principalmente, por meio rodoviário com uso de automóveis pesados (caminhões de cargas, vans e ônibus) movidos a óleo diesel. Dessa forma, a busca por fontes renováveis para produção deste combustível tem crescido nos últimos anos e, apesar da produção de biodiesel ser bem consolidada em todo o mundo, inclusive com uso de até 20% em diesel em alguns países, o biodiesel apresenta algumas desvantagens e os investimentos no diesel alternativo parafínico vêm se tornando cada vez maiores.

O diesel verde é um combustível renovável de mesma composição química que o diesel fóssil, hidrocarbonetos parafínicos com 8 a 16 átomos de carbono, com propriedades quase idênticas a esse, podendo ser produzido a partir de fontes vegetais, animais ou residuais. Por se tratar de um combustível *drop-in*, é completamente miscível no óleo convencional e utilizado diretamente nos motores de ciclo Diesel, o que é de potencial interesse do setor automotivo na busca pelo abatimento de metas de descarbonização.

A Política Nacional de Biocombustíveis - RenovaBio visa à expansão dos biocombustíveis na matriz energética nacional levando em conta segurança energética, previsibilidade de mercado e mitigação de emissões de gases poluentes, sendo composta por três eixos estratégicos: (1) metas de descarbonização; (2) certificação da produção de

biocombustíveis, e; (3) crédito de descarbonização (MME). Seguindo isso, em setembro de 2020 ocorreu a Audiência para especificação do diesel verde no Brasil, sendo a Resolução ANP nº 842, de 14 de maio de 2021 aprovada pela Diretoria Colegiada da ANP constituindo o primeiro passo para introdução do diesel verde no país, estabelecendo as especificações e parâmetros para o controle de qualidade do biocombustível. Em vigor a partir de 1º de junho do mesmo ano, a resolução estabeleceu as rotas de produção:

- (i) hidrotratamento de óleo vegetal, de algas, de microalgas, gordura animal e ácidos graxos de biomassa;
- (ii) gás de síntese de biomassa via Fischer-Tropsch;
- (iii) fermentação de carboidratos presentes em biomassa;
- (iv) oligomerização de álcool etílico ou isobutílico; e
- (v) hidrotermólise catalítica de óleo vegetal, de algas, de microalgas, gordura animal e ácidos graxos de biomassa.

A regulamentação do diesel alternativo também é capaz de viabilizar a produção e comercialização do QAV sintético, regulamentado pela Resolução ANP nº 778/2019, uma vez que ambos os biocombustíveis são produzidos pelos mesmo processos supracitados (ANP, 2021).

A produção de combustíveis alternativos na faixa do diesel por essas rotas é amplamente relatada na literatura, inclusive utilizando óleo de cozinha usado como biomassa (WANG *et al.*, 2018; ZAHOS-SIAGOS e KARONIS, 2018; SANT'ANNA, 2019; SANTOS e ALENCAR, 2020; WANG *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2021). No caso do processo HEFA, é utilizado o gás hidrogênio para promover a desoxigenação dos ácidos graxos em hidrocarbonetos lineares, no entanto, na maioria dos processos esse gás é obtido por fontes fósseis e eleva o custo de produção, logo, a pirólise catalítica é uma rota promissora para obtenção desse biocombustível.

3.7 PIRÓLISE

A reação de pirólise corresponde ao craqueamento térmico ou termocatalítico de moléculas sob atmosfera de gás inerte, livre de oxigênio, em temperaturas acima de 400 °C. Sendo relatado frequentemente para produção de biocombustíveis, os produtos desse processo são divididos em gases pirolíticos, bio-óleo e biocarvão que estarão mais presentes de acordo

com as condições reacionais utilizadas, como tempo de permanência, temperatura e taxa de aquecimento. Dessa maneira, podemos dividir a pirólise em alguns tipos dependendo desses parâmetros e do produto desejado, como descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Diferentes tipos de pirólise

Processo	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Produtos principais
Carbonização	Horas/Dias	400 – 450	Carvão vegetal
Convencional	5 – 30 min	até 600	Bio-óleo, carvão e gases
Rápida	0,5 – 5 s	500 - 550	Bio-óleo
Flash			
- Líquidos	< 1 s	< 650	Bio-óleo
- Gases	< 1 s	> 650	Gás combustível
Ultrarrápida	< 0,5 s	1000	Químicos e gás combustível

FONTE: Adaptado de VIEIRA *et al.*, 2014

Como é possível observar, o rendimento de cada fração será determinado pelas condições de reação, à medida que menores temperaturas e tempos de residências mais longos favorecerá a produção de biocarvão, temperaturas elevadas favorecem a produção de gases e temperaturas moderadas favorecem os produtos líquidos.

As pirólises convencional e rápida, com tempos de permanência curtos e temperaturas moderadas, promovem a degradação térmica da biomassa de forma a evitar reações secundárias e favorecer a produção de bio-óleo. A composição de seus produtos depende da composição da matéria-prima utilizada, contudo, em sua maioria, os gases são compostos de CO, CO₂ e metano, enquanto o biocarvão de carbono elementar e hidrogênio. Enquanto isso, a composição do óleo de pirólise é uma mistura complexa de composto orgânicos, incluindo hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois, cetonas, fenóis, entre outros (SILVA, 2020; ZHANG *et al.*, 2022).

Em geral, o bio-óleo apresenta vantagens ambientais por ser renovável, gerando uma compensação de carbono pelo seu ciclo de vida quando usado como biocombustível, e a ausência de enxofre em sua composição. No entanto, apresenta maior teor de água, sólidos suspensos, acidez, instabilidade e menor poder calorífico quando comparado aos combustíveis

fósseis, tais propriedades que podem assemelhar-se às propriedades combustíveis após processos de aprimoramento (*upgrading*) (GOUVEIA FILHO, 2016).

O uso de óleo de fritura na reação de pirólise na produção de biocombustíveis líquidos possui resultados relevantes, porém, os produtos dessas reações necessitam de otimizações em suas propriedades combustíveis para ser utilizados (TRABELSI et al., 2018; INTARAPONG, PAPONG e MALAKUL, 2015). Nos estudos de Lam e colaboradores (2017) sobre a pirólise de óleo de fritura auxiliada por micro-ondas, o bio-óleo obtido com rendimento de 73%, aproximadamente, apresentou alto poder calorífico, baixas emissões de NO_x e SO_x e baixo teor de compostos oxigenados, propriedades favoráveis para produção de biocombustíveis na faixa do diesel.

Durante a pirólise ocorrem duas reações principais: craqueamento primário de triglicerídeos em ácidos carboxílicos, seguido por sua desoxigenação no craqueamento secundário. A depender da matéria-prima, condições de reação e dos catalisadores utilizados, produtos com altos teores de oxigenados podem ser obtidos, dessa forma, a fim de diminuir esse teor, o craqueamento secundário deve ser favorecido durante o processo.

3.8 CATALISADORES

Os catalisadores são definidos como substâncias capazes de aumentar a velocidade de uma reação, utilizando energias de ativação mais baixas, sem afetar a energia global de Gibbs padrão (IUPAC). Isso porque os catalisadores não são consumidos durante a reação, eles entram como reagentes e são regenerados ao fim da reação, podendo ser reutilizados.

A catálise pode ocorrer de forma homogênea, heterogênea e biológica, incluindo catalisadores gasosos, líquidos, sólidos e enzimáticos. Quando os produtos, reagentes e catalisadores apresentam uma mesma fase, trata-se de catálise homogênea; analogamente, na catálise heterogênea apresenta-se pelo menos duas fases. Enquanto na biocatálise são empregadas enzimas ou células inteiras como catalisadores (ROSS, 2018).

Como um dos biocombustíveis mais utilizados no Brasil, a reação de transesterificação com catalisadores homogêneos é a principal rota de produção de biodiesel, o que apresenta algumas desvantagens, como uma maior dificuldade na recuperação desses catalisadores ao fim

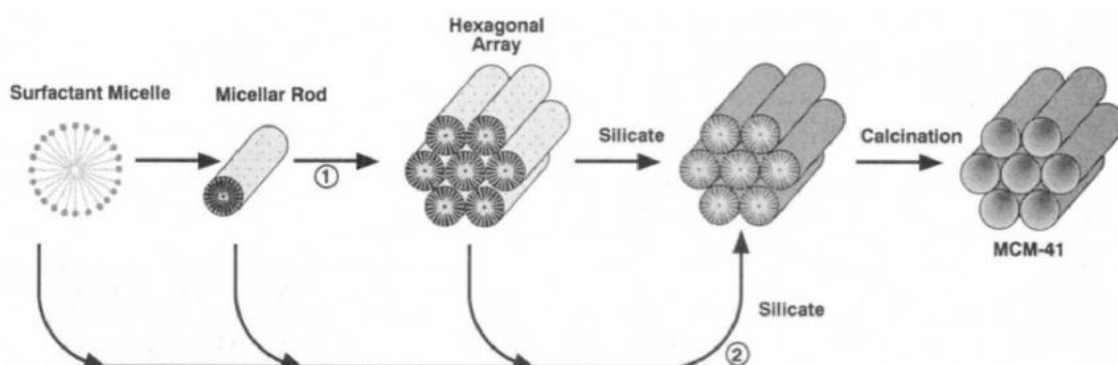
da reação e a formação de sabão, tornando necessário tratamentos posteriores (CAVALCANTE, 2018).

A catálise heterogênea tem sido amplamente estudada na produção de biocombustíveis como caminho alternativo à catálise homogênea, podendo apresentar menores tempo e custos de produção. Os mais empregados na literatura atualmente são os catalisadores de metais de transição e, principalmente, de metais nobres como paládio, platina e rutênio, entre outros, por suas características de estabilidade e seletividade (LUDWIG e SCHINDLER, 2017). No entanto, catalisadores de metais nobres possuem custos elevados e a busca pela aplicação de outros metais com menores custos também é crescente.

3.8.1 MCM-41

Sintetizada por Beck et al. (1992), a peneira molecular mesoporosa MCM-41, da família M41S, é frequentemente utilizada como suporte catalítico para diversas reações na indústria. O material é um silicato de estrutura hexagonal unidimensional (Figura 1) com tamanhos de poros de 15 a 100 Å, alta área superficial, permitindo a dispersão de materiais cataliticamente ativos e boa estabilização partículas de óxido de metal ou metal, formando bons catalisadores suportados. O tamanho de seus poros também permite a entrada de reagentes volumosos (YU *et al.*, 2013; LAGHAEI *et al.*, 2016).

Figura 1 - Mecanismos possíveis de formação do MCM-41



FONTE: BECK *et al.*, 1992

As propriedades do MCM-41 como catalisador, tais como natureza mesoporosa ordenada que permite o craqueamento de macromoléculas, alta área superficial específica que

fornece sítios superficiais para adsorção e reações catalíticas, estabilidade térmica e hidrotermais, lhes conferem boas condições de uso como suporte catalítico para conversão termocatalítica de triglicerídeos de óleos vegetais e residuais em hidrocarbonetos renováveis. Contudo, o MCM-41 apresenta baixa acidez, basicidade e propriedades redox que limitam suas aplicações. A acidez do material pode ser relacionada com a razão Si/Al, na qual a incorporação de alumínio em sua estrutura fornece a formação de sítios ácidos de Brønsted, elevando sua acidez com a diminuição da razão (CHI *et al.*, 2018; GUAN *et al.*, 2018).

A incorporação de alumínio sobre MCM-41 favorece a interação entre o substrato e a superfície do suporte e, dessa forma, aumenta a atividade catalítica do material, além de causar modificação do silanol superficial que influencia na estabilidade estrutural. O uso desse suporte na conversão de triglicerídeos de óleos vegetais em hidrocarbonetos é regularmente explorada na literatura (ARAÚJO *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2021).

3.8.2 Catalisadores de níquel

Os catalisadores de níquel suportados são estudados por sua aplicabilidade em vários processos catalíticos de hidrotratamento, reforma a vapor, polimerização, metanação, entre outros (PAPPAS *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2018; MU *et al.*, 2015; MUNNIK *et al.*, 2014). Os tratamentos de biomassa lignocelulósica em biocombustíveis usando catalisadores de níquel é relatada, no caso da reforma a vapor de hidrocarbonetos “o níquel é amplamente considerado como o metal mais adequado” (ZIN, LEA-LANGTON, DUPONT e TWIGG, 2012), quanto a hidrotratamento catalítico, o níquel também se mostra o principal metal utilizado, com exceção dos metais nobres (ARDIYANTI *et al.*, 2016).

A desoxigenação de óleos, vegetais ou residuais consiste na remoção de oxigênio de moléculas de ácidos graxos de triglicerídeos em hidrocarbonetos e dióxido ou monóxido de carbono e água, por descarboxilação ou descarbonilação, respectivamente, ambos caminhos ocorrendo simultaneamente durante o processo. Essa reação é favorecida pela impregnação de níquel em suportes catalíticos pelas diferenças na acidez resultantes da interação entre a densidade superficial dos sítios de níquel e o suporte, aumentando a atividade catalítica dos catalisadores na produção de hidrocarbonetos para biocombustíveis, inclusive a partir de óleo

de fritura (CAMARGO *et al.*, 2020; KAMARUZAMAN *et al.*, 2020; KHALIT *et al.*, 2021; PAPADOPOULOS *et al.*, 2021).

O metal suportado em catalisadores do tipo Al-MCM-41 é estudado com diversas finalidades, como no favorecimento da produção de gás hidrogênio, desempenhando papel importante no processo de gaseificação de biomassa, além da co-produção de bio-óleo que contribui para a redução de geração de coque, da desoxigenação de ácidos graxos, em liquefação hidrotermal catalítica e em pirólise catalítica (YE *et al.*, 2018; FENG *et al.*, 2021; CASTRO *et al.*, 2020), nos quais a atividade catalítica é aumentada com o carregamento do metal (NUGRAHA *et al.*, 2021).

3.9 TÉCNICAS ABORDADAS

As propriedades físico-químicas, como área superficial específica, tamanho e ordenação de poros, acidez, comportamento térmico e composição, são determinantes para as atividades catalíticas e favorecimento de algumas reações dos materiais catalíticos. Para determinação dessas propriedades são utilizadas técnicas de caracterização, tanto para os catalisadores quanto para os produtos de reação, sendo as principais: difração de raios-X, fluorescência de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho, cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS) e análise térmica.

3.9.1 Difração de raios-X (DRX)

Na análise de difração de raios-X, a amostra é irradiada por feixes de raios-X, provocando a excitação de seus elétrons e vibração desses na frequência do feixe, emitindo raios-X nessa mesma frequência. Então, a interação entre os elétrons e a radiação incidente resulta numa interferência construtiva que é detectada. Nas estruturas cristalinas, como o caso dos materiais metálicos, as direções de espalhamentos que ocorrem na difração de raios-x satisfazem a Lei de Bragg (Equação 1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

onde, n corresponde a ordem de difração, λ ao comprimento de onda do feixe incidente, θ ao ângulo formado entre os feixes e os planos do cristal e d a distância entre os planos dos átomos, a partir do qual pode ser obtido o parâmetro de rede (SILVA, 2020).

3.9.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raios-X é uma técnica físico-química não destrutiva que determina, através da excitação de elétrons por fonte de radiação, a presença e proporção de elementos químicos de número atômico maior ou igual a 9 em uma amostra, com exceção de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Quando elétrons em seu estado fundamental são excitados, há uma promoção de nível energético desses e, dessa forma, emissão de energia específica para cada elemento (SANTOS *et al.*, 2013; NASCIMENTO-DIAS, OLIVEIRA e ANJOS, 2017).

3.9.3 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho é uma análise qualitativa não destrutiva, frequentemente utilizada para determinação da existência de compostos, que envolve a interação entre frequência de radiação eletromagnética e moléculas de uma amostra que criam interferências, medidas por um interferômetro no núcleo do FTIR. Essas frequências são absorvidas pelas ligações covalentes presentes na amostra, sendo observadas na faixa do vermelho vibracional de número de onda entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (CAVALCANTE *et al.*, 2020; BUIATTE, 2019).

O interferômetro detecta as interferências causadas pela recombinação de feixes de luz que foram separados e viajaram caminhos diferentes, que interferem entre si e criam sinais de interferência de maneira a formar uma única onda. A transformada de Fourier utilizada nesta técnica fornece vantagens como na taxa de transferência, inibindo a atenuação de radiação (NASCIMENTO FILHO *et al.*, 2019).

3.9.4 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)

A cromatografia é uma análise físico-química qualitativa e quantitativa, utilizada para separar, identificar e quantificar compostos químicos presentes numa amostra, em que seus distribuem-se entre uma fase estacionária e uma fase móvel, sendo eluídos de acordo com suas afinidades e, dessa forma, deixam a coluna em diferentes tempos, chamados de tempo de retenção (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Na cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, os componentes da amostra são eluídos por um gás inerte, correspondente a fase móvel, pela fase estacionária, que pode ser líquida ou gasosa, até o detector por espectrometria de massa que agrega alta seletividade e sensibilidade na detecção de massas ao método (SANTOS, 2018).

3.9.5 Análise térmica

A análise térmica corresponde a um conjunto de técnicas para determinar as propriedades físicas de substâncias e/ou seus produtos de reação através de uma programação de temperatura. Especificamente, a termogravimetria (TGA) é uma técnica na qual a variação de massa da amostra devido a transformações físicas ou químicas é monitorada em função do tempo ou da temperatura, fornecendo o perfil da decomposição térmica de materiais com variação da temperatura e faixas de maior degradação (BELINI, 2018; TELES e MOUCHREK FILHO, 2022).

As medidas são realizadas por um analisador termogravimétrico, uma termobalança, composta por uma microbalança de precisão acoplada a um forno, no qual a amostra é aquecida linearmente. Através dos resultados da análise é possível determinar parâmetros cinéticos da degradação térmica da amostra, como energia de ativação, constantes de reação, fator pré-exponencial, efeito da temperatura e caminhos de reação (TELES e MOUCHREK FILHO, 2022; CUNHA, 2020).

3.10 ESTUDO CINÉTICO

É possível realizar o estudo da cinética de reação de pirólise com os resultados da análise térmica a fim de determinar o progresso da reação e determinar a dependência da taxa de progressão em parâmetros do processo. Para a otimização das condições de reação, é importante ter conhecimento desses parâmetros cinéticos, como energia de ativação (energia necessária para que as colisões entre as partículas reagentes resultem na formação de complexo ativado), fator pré-exponencial e modelos de reação de degradação térmica (DHYANI e BHASKAR, 2018; THOMAS *et al.*, 2020).

Segundo Dhyani e Bhaskar (2018), os métodos isoconversionais (ou livres, *model-free*), que se baseiam na estimativa de valores de energia de ativação durante a decomposição térmica da amostra, a cada grau de conversão (α), possuem vantagem quanto aos métodos de ajuste por não necessitarem assumir um modelo de reação. Dessa forma, para materiais como a biomassa, que a reação ocorre em diferentes etapas e variáveis mecanismos de decomposição, esses métodos tornam-se ideais (CASTRO, 2020; DHYANI e BHASKAR, 2018).

Na termogravimetria não-isotérmica as amostras são submetidas a uma ou mais razões constantes de aquecimento, resultando em perdas de massa em função da temperatura e do gradiente empregado. Sendo assim, o grau de conversão (α) pode ser calculada pela Equação 2:

$$\alpha = \left(\frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \right) \quad (2)$$

onde m_0 é a massa inicial, m é a massa em cada ponto no tempo e m_∞ a massa final (FERREIRA *et al.*, 2018). Em uma reação cinética, a razão de conversão ($d\alpha/dt$) é descrita em função de $k(t)$ e $f(\alpha)$ de acordo com a Equação 3:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

em que $f(\alpha)$ é a função do mecanismo de reação e k é a constante de velocidade, dependente da temperatura, dada pela equação de Arrhenius (Equação 4):

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

onde E_a é a energia de ativação aparente, R é a constante de gás ideal ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), A é o fator pré-exponencial e T a temperatura absoluta em kelvin.

Combinando as Equações 3 e 4, temos a Equação 5:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

Em condições não isotérmicas com aquecimento da amostra a uma taxa $\beta = dT/dt$ constante, em que t é o tempo e β é a taxa de aquecimento, a taxa de conversão pode ser dada pela Equação 6:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6)$$

Segundo Farias *et al.* (2020), os métodos isoconversionais são os mais utilizados devido sua confiabilidade, sobretudo, os métodos Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (OFW).

3.10.1 Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

O modelo KAS baseia-se na Equação de Kissinger (Equação 7):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{max}} \quad (7)$$

onde, $g(\alpha)$ é o modelo de reação integral e é constante em um determinado valor de conversão para n ordens de reação. Fornecendo os parâmetros cinéticos a partir de um gráfico $\ln(\beta_i/T_{\alpha,i}^2)$ versus $1000/T_{\alpha,i}$, para um valor de conversão (α) de 0,1, logo,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A\alpha}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}} \quad (8)$$

cujo gráfico onde a inclinação é igual a $(-E_a/R)$ e o fator pré-exponencial pode ser calculado com $n = 1$ (FARIAS *et al.*, 2020).

3.10.2 Método Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

No método OFW, o valor de energia de ativação e fator pré-exponencial são obtidos pela representação da relação linear de Doyle (1965) com um valor de conversão em um gráfico de $\ln(\beta)$ por $1000/T_{(\alpha,i)}$ para diferentes taxas de aquecimento, a cada conversão, de acordo com a Equação 8 (FARIAS *et al.*, 2020):

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{E_g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (9)$$

3.11 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Uma parte de extrema importância da condução de experimentos é seu planejamento, a falta de raciocínio estatístico e a ausência desta etapa podem ser o motivo do insucesso da investigação. Antes de qualquer experimento, é necessária a determinação das variáveis e os resultados desejados, que podemos chamar de fatores e resposta, além do objetivo experimental. Com um planejamento experimental adequado, é possível estimar como as respostas são afetadas pelos fatores e os efeitos dessas interações (MAINARDI e BIDOIA, 2020; POLINO *et al.*, 2020).

Em um planejamento fatorial, os efeitos de todas as variáveis e suas interações são avaliados, ou seja, um planejamento de b^k , uma combinação de k fatores estudados em b níveis. Esses níveis correspondem às condições de operação do fator e são identificados por um nível baixo (-) e um nível alto (+). A partir de duas variáveis de influência, esse tipo de planejamento é o mais indicado, principalmente 2^k , tendo como vantagens o estudo de múltiplas variáveis ao mesmo tempo, separando seus efeitos, com menor quantidade de ensaios sem perder qualidade de informação (LEITE FILHA *et al.*, 2021; SANTOS e GUARIEIRO, 2021).

No planejamento experimental da pirólise, os valores das variáveis a serem estudadas e seus níveis podem ser determinados através da análise térmica e do estudo cinético da biomassa a ser utilizada.

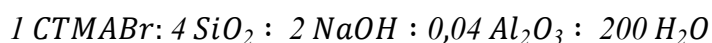
4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

- Sílica gel – SiO_2
- Hidróxido de sódio – NaOH
- Óxido de alumínio – Al_2O_3
- Água destilada
- Brometo de cetiltrimetilamônio – CTMABr
- Nitrato de níquel hexahidratado - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Óleo de fritura (fornecido por restaurantes da cidade de Natal, no Rio Grande do Norte)

4.2 SÍNTESE DO CATALISADOR

A síntese do suporte catalítico do tipo Al-MCM-41 foi realizada através de método hidrotérmico segundo adaptações de Araújo *et al.* (2017) a partir da mistura dos reagentes em proporção estequiométrica para obter gel de composição molar:



Inicialmente, foram preparadas duas soluções. Em uma solução A adicionou-se sílica gel (SiO_2), hidróxido de sódio (NaOH), óxido de alumínio (Al_2O_3) e água destilada, em agitação entre 60-70 °C durante 2 horas. Na solução B foram adicionados o direcionador orgânico CTMABr e água destilada sob agitação constante e temperatura ambiente por 30 minutos. Quando ambas prontas, a solução B foi lentamente adicionada à solução A. O gel que se forma foi mantido sob agitação constante em temperatura ambiente por 60 minutos. Então, o gel é transferido para autoclaves de teflon que foram mantidas em estufa à temperatura de 100 °C durante 48 horas. Após o período determinado, o gel foi lavado com água até um pH básico e seco a temperatura ambiente.

O material obtido foi calcinado à 450 °C, partindo da temperatura ambiente, à uma rampa de temperatura de 10 °C/min, sob fluxo de gás nitrogênio por 1 hora na temperatura máxima e, em seguida, com fluxo de ar sintético por mais 1 hora. Para confirmar a obtenção do catalisador e a remoção do direcionador orgânico, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.2.1 Impregnação do metal

O catalisador obtido, Al-MCM-41, foi impregnado com solução de nitrato de níquel hexahidratado, segundo adaptação da metodologia de Shu *et al.* (2015), para obtenção de 2% do metal sobre o suporte catalítico. Uma massa de Al-MCM-41, determinada a partir da Equação 10, foi adicionada a uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, agitado durante 6 h, seco em estufa a 105 °C por 10 h e, por fim, calcinado a 550 °C por 5 h.

$$m_{\text{sal}} = \frac{\%_{\text{met}} \cdot m_{\text{sup}} \cdot \text{MM}_{\text{sal}}}{\text{MM}_{\text{met}} \cdot (100 - \%_{\text{met}})} \quad (10)$$

Utilizada por Tafarel (2018), a equação relaciona a porcentagem do metal desejada ($\%_{\text{met}}$), a massa do suporte que será utilizada (m_{sup}), a massa molar do sal (MM_{sal}) e a massa molar do metal (MM_{met}) para obter a massa de sal que deverá ser pesada (m_{sal}).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Para comprovar a formação do material mesoporoso, da incorporação do metal nos suportes e determinação das propriedades físico-químicas dos catalisadores, foi realizada a caracterização dos materiais: Al-MCM-41 calcinado (Al-MCM-41 C), não calcinado (Al-MCM-41 NC) e Ni/Al-MCM-41 por análises DRX, FRX e FTIR.

4.3.1 Difração de raios-X (DRX)

As amostras foram enviadas ao LABPEMOL para análise de DRX em um equipamento modelo Bruker D2Phaser equipado com detector Lynxeye, utilizando radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e filtro de níquel com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA. As análises foram realizadas numa faixa angular 2theta de 1° a 10° , com fenda divergente de 0,1 mm, fenda central de 3 mm e fenda convergente de 0,5 mm a passo de 0,01e e tempo de aquisição de 0,3 s. Para as amostras de Ni/Al-MCM-41 também foram realizadas análises em alto ângulo, 2theta de 10° a 70° , com fenda divergente de 0,6 mm e fenda convergente de 1 mm, a passos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 0,1 s.

A partir da Lei de Bragg (Equação 1) e da distância interplanar [100], d_{100} , pela análise do gráfico obtido, é calculado o parâmetro de rede segundo a Equação 11:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (11)$$

4.3.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

As amostras de Al-MCM-41 C foram analisadas por FRX para determinação de sua composição química, como a razão Si/Al e o teor do metal incorporado ao suporte. A técnica quantifica os elementos químicos presentes no material com número atômico maior ou igual a 9, ou seja, do flúor ao urânio.

A análise foi realizada em aparelho Bruker S2 Ranger com radiação Pd anode Max. power 50 W, voltagem máxima de 50 kV, corrente máxima de 2 mA e detector XFlash® Silicon Drift Detector. Seus resultados são expressados no teor de óxidos de metal.

4.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de amostras de Al-MCM-41 NC, Al-MCM-41 C e do direcionador orgânico, CTMABr, foram realizadas em equipamento *IRAffinity-1 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer - SHIMADZU* para obter espectros na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com

resolução de 4 cm^{-1} afim de identificar as bandas características dos mesoporos da peneira molecular, as bandas entre o metal e o Al-MCM-41 e a remoção do direcionador orgânico.

4.4 ESTUDOS TÉRMICO E CINÉTICO DO ÓLEO DE FRITURA

Para avaliar as melhores condições e atividade catalítica do Al-MCM-41 e 7,5% Ni/Al-MCM-41 na reação de pirólise do óleo de fritura foram realizadas análise térmica (TGA/DTA), em 4 taxas de aquecimento (10, 20, 30 e 40 °C/min) e posteriores estudos térmicos e cinéticos do óleo de fritura.

4.4.1 Estudo cinético

Os modelos Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) foram aplicados para determinar as energias de ativação das três reações no estudo cinético, o qual foi conduzido pelos resultados da análise térmica, numa faixa de 350 a 500 °C, e sob mesmas condições do estudo térmico.

4.4.2 Estudo térmico

Para determinação das condições ótimas da pirólise térmica do óleo de fritura, foi realizado um planejamento experimental 2^k , com $k = 3$, com avaliação das variáveis: rampa de aquecimento inicial (350 e 370 °C), taxa de aquecimento (8 e 10 °C) e tempo de residência (5 e 10 min), como apresentado na Tabela 3, mantendo-se fixos temperatura final de 550 °C, valores de massa e fluxo de gás, com um total de 8 ensaios. Os valores das variáveis foram determinados a partir da termogravimetria (TGA/DTG) do óleo de fritura. Devido ao número de ensaios e tempo limitado, esses só foram realizados uma vez.

Tabela 3 - Condições do estudo da pirólise térmica do óleo de fritura por planejamento fatorial 2^3

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (min)	Taxa de aquecimento (°C/min)
1	350-550	5	8
2	370-550	5	8
3	350-550	10	8
4	370-550	10	8
5	350-550	5	10
6	370-550	5	10
7	350-550	10	10
8	370-550	10	10

FONTE: Elaboração própria

4.5 PIROLÍSE TÉRMICA E TERMOCATALÍTICA DO ÓLEO DE FRITURA

As reações de pirólise do óleo de fritura puro (OFT) e com catalisadores Al-MCM-41 (OFT+Al-MCM-41) e Ni/Al-MCM-41 (OFT+Ni/Al-MCM-41) foram realizadas em forno tubular modelo FT-1200 da Fornos Inti. As amostras foram colocadas em barquinha com 10% em peso de catalisador e colocados no reator, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo entre 100 e 150 mL/min e demais condições apresentadas na Tabela 4, determinadas a partir do estudo térmico.

Tabela 4 - Condições de reação de pirólise térmica e catalítica do óleo de fritura

	OFT	OFT+Al-MCM-41	OFT+Ni/Al-MCM-41
Temperatura (°C)	375 - 425 - 475 - 525	350 - 400 - 450 - 500 - 550	350 - 400 - 450 - 500 - 550
Taxa de aquecimento (°C/min)	20 - 5 - 5 10	10	10
Tempo de permanência (min)	8 - 8 -3 - 3	5	5

FONTE: Elaboração própria

Os rendimentos foram determinados considerando a massa inicial de óleo e as massas coletadas dos produtos, considerando como gases o que não foi coletado.

$$\%R = (m_{\text{coletada}}/m_{\text{inicial}}) \times 100$$

$$\%R_{\text{gases}} = m_{\text{inicial}} - m_{\text{coletado}}$$

Os bio-óleos obtidos foram analisados por FTIR e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS). As análises de GC-MS foram realizadas em coluna PONA (50 – 100 m²) com fluxo de 1,00 mL/min, em gás nitrogênio e solvente de diclorometano, temperatura de injeção de 260 °C e programação do forno a 4 °C/min de 40 a 280 °C, com interface massa a 280 °C e tempo de ensaio de 59 min para determinação de suas composições.

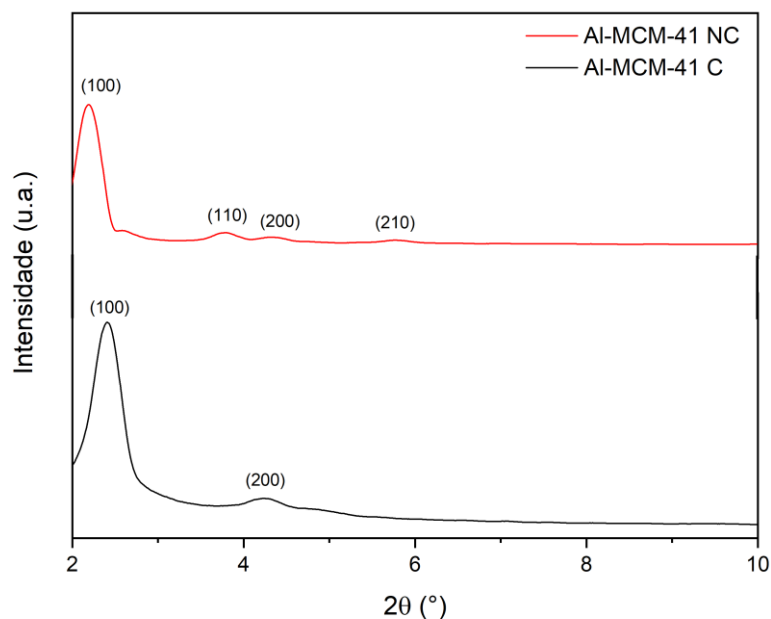
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Difração de raios-X (DRX)

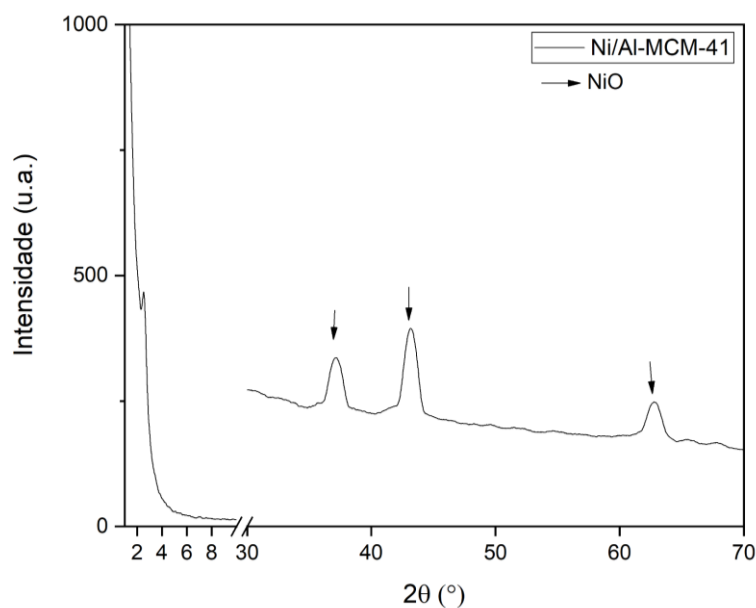
Na Figura 2 são apresentados os difratogramas do catalisador Al-MCM-41 não calcinado e calcinado. Para o difratograma da amostra não calcinada é possível observar a presença de picos de difração do plano característicos em 2θ iguais a 2,2, 3,8, 4,3 e 5,8° correspondentes aos índices de Miller (100), (110), (200) e (210) respectivamente, que indica a formação da estrutura hexagonal e boa ordenação dos mesoporos do material Al-MCM-41. Na amostra calcinada (Al-MCM-41 C), o pico (100) tem maior intensidade, devido a contração da rede pela remoção do direcionador orgânico (WANG *et al.*, 2021; TAGHVAEI *et al.*, 2021).

Figura 2 - Difratoograma de raios-X das amostras de Al-MCM-41 não calcinado (NC) e calcinado (C)



FONTE: Elaboração própria

Na Figura 3 é apresentado o difratograma de raios-X para a amostra de Ni/Al-MCM-41 a baixo e alto ângulos, no qual pode ser observada a presença do pico (100) com baixa intensidade, indicando a presença de nanopartículas de níquel presentes nos poros do catalisador, e ausência dos picos (110) e (210), tal qual no difratograma do Al-MCM-41 C, indicando a perda da ordenação dos poros. Em alto ângulo são observados picos em ângulos 2θ de $37,16^\circ$, $43,17^\circ$ e $62,88^\circ$, característicos de NiO (GUTTA *et al.*, 2019; NUGRAHA *et al.*, 2021; KANG *et al.*, 2021).

Figura 3 - Difratoograma de raios-X de Ni/Al-MCM-41 em baixo e alto ângulo

FONTE: Elaboração própria

A partir da Lei de Bragg, foram determinados a distância interplanar e o parâmetro de rede das três amostras, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Distância interplanar e parâmetro de rede das amostras de Al-MCM-41 e Ni/Al-MCM-41

AMOSTRA	2θ	d_{100}	a_0
Al-MCM-41 NC	2,18	4,04	4,67
Al-MCM-41 C	2,40	3,67	4,24
Ni/Al-MCM-41	2,51	3,51	4,05

FONTE: Elaboração própria

5.1.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise de FRX foi realizada para determinar a composição das peneiras moleculares, tais como o teor de alumínio e silício em Al-MCM-41 e o teor de níquel incorporado nos suportes. Na Tabela 6 são apresentados os resultados da FRX para Al-MCM-41 e Ni/MCM-41.

Tabela 6 - Composição dos catalisadores Al-MCM-41 e Ni/Al-MCM-41 obtidas por FRX

Teor de metais e óxidos de metais (%)

Catalisador	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	NiO	MgO	Cl	Br	SO ₃	Ti, K, Fe, Cu, Zn, Sn, Zr, Cr, Mn, Sr, V
Al-MCM-41	93,48	2,55	1,9	0,00	1,2	0,14	0,48	0,17	< 0,1
Ni/Al-MCM-41	93,22	2,06	1,7	1,39	1,3	0,11	0,00	0,08	< 0,1

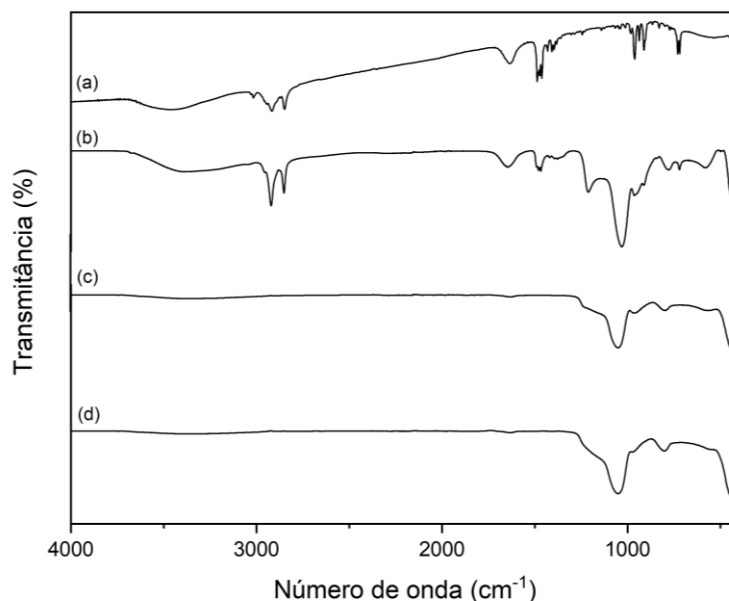
FONTE: Elaboração própria

A análise de FRX mostrou que a razão Si/Al do catalisador Al-MCM-41 foi menor (aproximadamente 36) do que o desejado (50), ou seja, houve uma maior incorporação do alumínio na estrutura. O níquel foi impregnado em uma quantidade próxima do desejado, alterando os valores de Si/Al.

5.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As Figura 4 e 5 apresentam os espectros na região do infravermelho para o direcionador orgânico (CTMABr), os catalisadores Al-MCM-41 não calcinado, calcinado e Ni/Al-MCM-41, através dos quais é possível identificar a formação do material mesoporoso, a retirada do direcionador orgânico após a calcinação e impregnação do metal à estrutura.

Figura 4 - Espectro infravermelho de (a) direcionador orgânico CTMABr, (b) Al-MCM-41 não calcinada, (c) calcinada e (d) Ni/Al-MCM-41

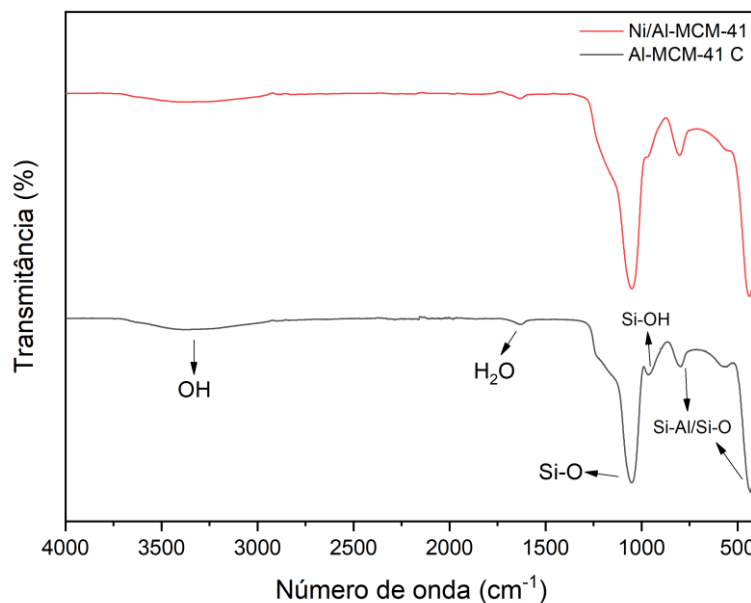


FONTE: Elaboração própria

Nos espectros na região do infravermelho dos catalisadores é observada a presença das bandas em 3390 cm^{-1} e 1645 cm^{-1} , correspondentes aos grupos hidroxila e a adsorção de água pelos grupos silanol da superfície do catalisador, bem como a deformação vibracional da água adsorvida, respectivamente, características do material mesoporoso. Além disso, a presença das bandas características do CTMABr em 2921 e 2852 cm^{-1} na Figura 4(b). A banda apresentada em 1212 cm^{-1} é típica de materiais mesoporosos de sílica/aluminossilicatos, devido ao estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si de superfície (ARAÚJO *et al.*, 2017; SHU *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2018).

Figura 5 - Espectros no infravermelho das amostras de Al-MCM-41 calcinada (Al-MCM-41 C) e Ni/Al-MCM-

41



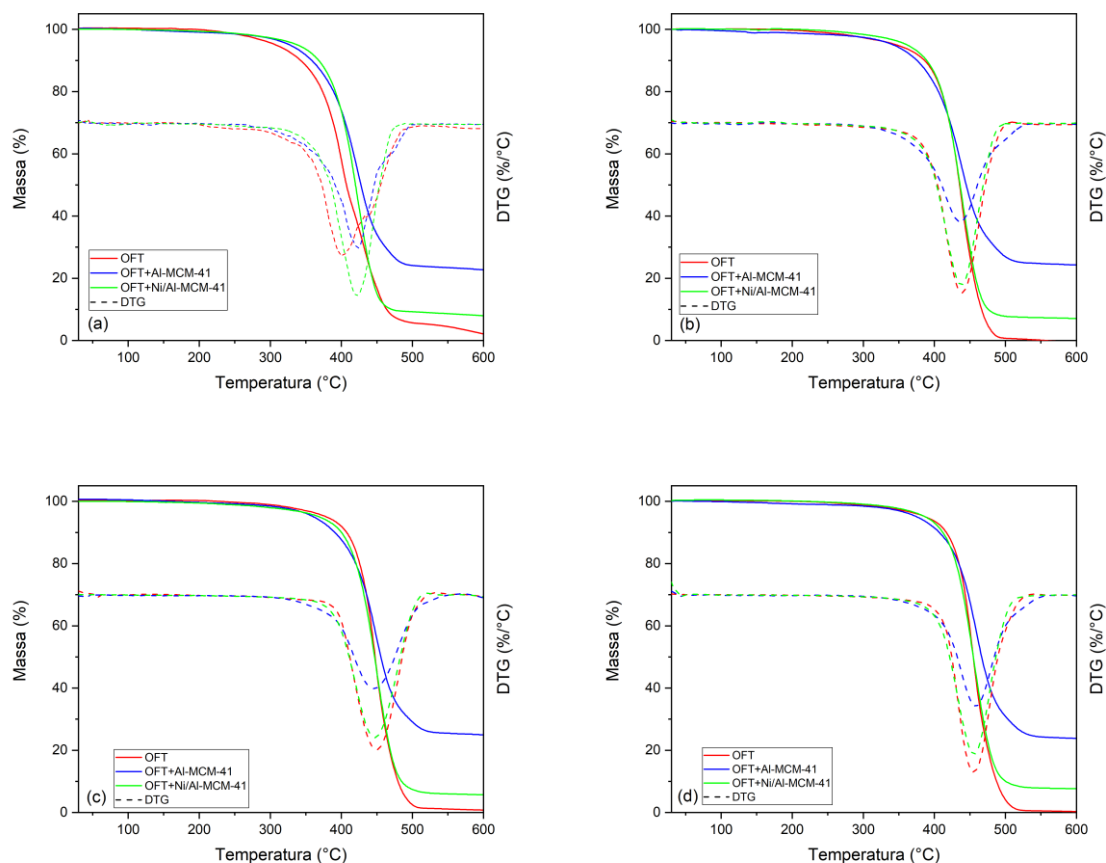
FONTE: Elaboração própria

Nas amostras calcinadas (Figura 5), as bandas de absorção características do direcionador orgânico (2921 e 2852 cm^{-1}) estão ausentes, comprovando sua remoção pela calcinação do material. As bandas em 1051 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} , nas amostras do catalisador calcinado e impregnado respectivamente, indicam a vibração da rede dos grupos Si-O. Em 963 cm^{-1} , 966 cm^{-1} e 976 cm^{-1} pertencem à vibração do estiramento dos grupos Si-O⁻ presentes na superfície dos materiais, em 779 cm^{-1} , 799 cm^{-1} e 803 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico de T-O (com T = Si, Al). Na Figura 4(d), o ombro presente entre $980\text{-}875\text{ cm}^{-1}$ pode estar associado às vibrações de Si-O-Ni, indicando a incorporação do metal no suporte (SHU *et al.*, 2015).

5.2 ESTUDO TÉRMICO E CINÉTICO DO ÓLEO DE FRITURA

Os termogramas apresentados na Figura 6 mostram o comportamento de degradação térmico da matéria-prima na ausência e presença de catalisadores, com eventos de perda de massa descritos na Tabela 7.

Figura 6 – Comportamento térmico e termocatalítico do óleo de fritura a taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min, (b) 20 °C/min, (c) 30 °C/min e (d) 40 °C/min



FONTE: Elaboração própria

Com base nas curvas de degradação apresentadas na Figura 6 (a) é possível determinar que as faixas de temperatura utilizadas nos ensaios se encontram apropriadas para a pirólise do óleo de fritura, as quais mostram a degradação deste ocorrendo em uma etapa principal, com maior perda de massa, e outras etapas mais sutis podem ser observadas através da DTG, apresentando pequenos ombros em 431,71 °C e 470,44 °C para OFT e OFT+Al-MCM-41, respectivamente.

Tabela 7 – Eventos de perda de massa da decomposição térmica e termocatalítica do óleo de fritura

Taxa de aquecimento (°C/min)	Amostra	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
10	OFT	357 – 458	74,26	2,01
	OFT+Al-MCM-41	357 – 456	58,41	22,73
	OFT+Ni/Al-MCM-41	369 – 458	77,78	8

20	OFT	398 – 463	73,93	0
	OFT+Al-MCM-41	375 – 478	58,28	25
	OFT+Ni/Al-MCM-41	383 – 479	82,32	7,1
30	OFT	416 – 476	74,02	0,78
	OFT+Al-MCM-41	390 – 488	58,3	25
	OFT+Ni/Al-MCM-41	385 – 482	81,87	5,62
40	OFT	426 – 484	73,55	0,31
	OFT+Al-MCM-41	407 – 497	58,4	23,85
	OFT+Ni/Al-MCM-41	404 – 498	81,85	7,69

FONTE: Elaboração própria

As amostras apresentaram picos máximos de perda em 399,4 °C, 423,13 °C e 422,18 °C para OFT, OFT+Al-MCM-41 e Ni/Al-MCM-41, respectivamente. Quanto à estabilidade térmica, houve maior degradação do óleo de fritura puro, enquanto o uso do Al-MCM-41 resultou na maior estabilidade térmica dos produtos com cerca de 20,46% de resíduos, desconsiderando a massa de catalisador.

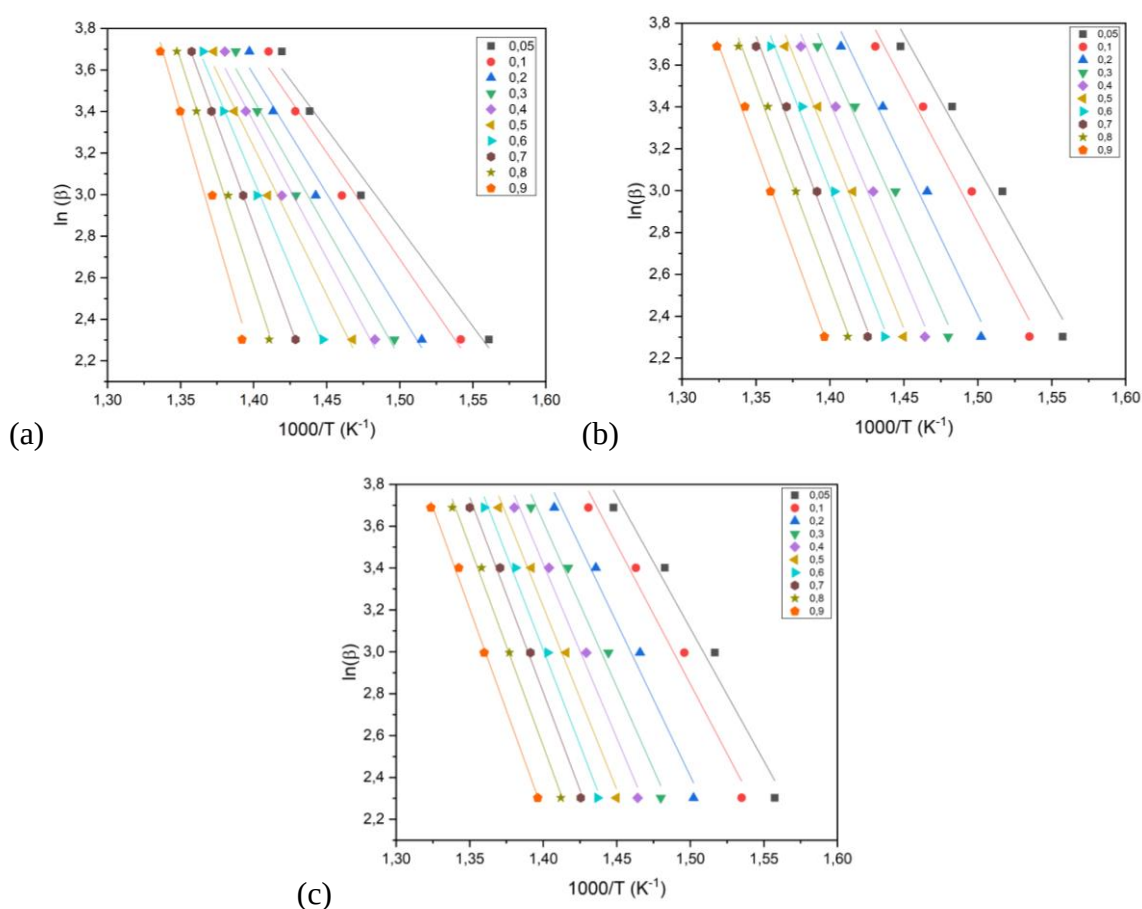
O óleo de fritura puro apresentou degradação térmica semelhante para as diferentes taxas de aquecimento estudadas, na faixa de 30 a 600 °C, com resíduo máximo de 2,01% (para 10 °C/min). A degradação térmica de cerca de 74% do OFT, relacionada à decomposição/volatilização dos triglicerídeos e impurezas, ocorre em faixas entre 356,7 e 483,56 °C para todas as taxas de aquecimento e resíduos entre 0 e 2,01%, com degradação total até 600 °C de mais de 97,9% e maior estabilidade térmica à 10 °C/min (GAIO, 2019).

A presença de catalisadores não alterou significativamente o perfil das degradações térmicas do óleo de fritura, principalmente a 10 °C/min na qual a menor temperatura de degradação foi obtida com óleo de fritura puro. O uso de Al-MCM-41 forneceu maior estabilidade térmica à biomassa, com 75% de perda de massa, enquanto o óleo puro se degradou totalmente na temperatura de 555,04 °C a 20 °C/min. Enquanto o uso de Ni/Al-MCM-41 levou a perda de massa de 92% até a temperatura analisada, o que pode ser explicado pela possível má incorporação do metal à superfície do catalisador, podendo estar presente nos mesoporos do material, impedindo o craqueamento das moléculas orgânicas nesses poros. Logo, quanto a estabilidade térmica do material, podemos atribuir melhores resultados com o uso de Al-MCM-41 quando comparados ao óleo puro e com Ni/Al-MCM-41.

A partir dos termogramas das amostras analisadas, é observado que a maior degradação do óleo de fritura ocorre na faixa de temperatura de 357-500 °C, aproximadamente, na qual serão conduzidos os estudos cinéticos pelos métodos OFW e KAS.

A Figura 7 apresenta os gráficos de linearização relacionando as quatro taxas de temperaturas estudadas e a conversão de 5-90%, de $\ln \beta$ e $\ln (\beta/T^2)$ versus $1000/T$ para OFW e KAS, respectivamente, das quais obtém-se o coeficiente angular da regressão linear para cada amostra e, então, os valores de energia de ativação (E_a) das reações de degradação térmica e termocatalíticas do óleo de fritura. As curvas de regressão linear das amostras OFT+Al-MCM-41 e OFT+Ni/Al-MCM-41 apresentam um paralelismo e distância entre elas, indicando que as diferentes conversões apresentam energias de ativação próximas e unificação de múltiplos mecanismos de reação (ROSA *et al.*, 2019).

Figura 7 - Linearização das amostras (a) OFT, (b) OFT+Al-MCM-41 e (c) OFT+Ni/Al-MCM-41 obtidas pelo método OFW para energia de ativação

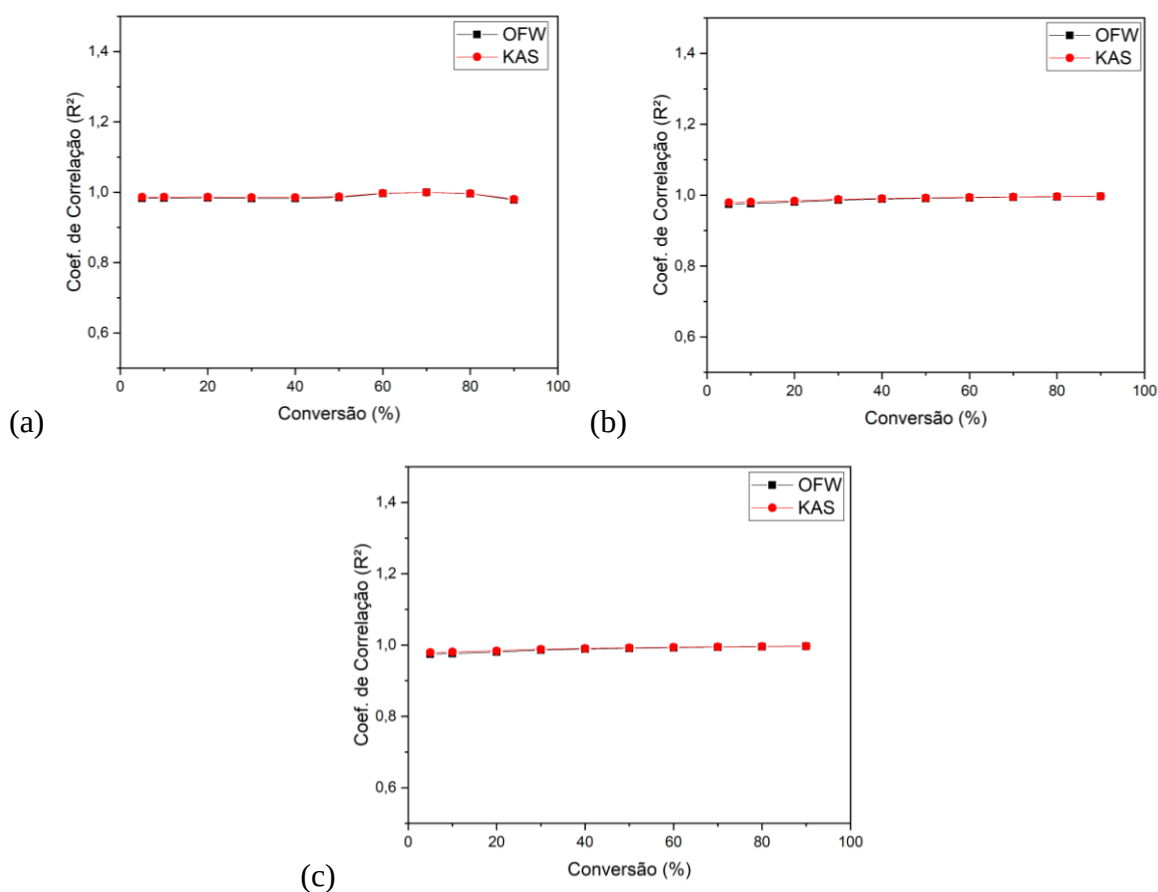


FONTE: Elaboração própria

Os coeficientes de correlação (R^2) obtidos pela linearização (Figura 8) nos indica a confiabilidade dos métodos. Quanto mais próximos de 1, maior a correlação entre os dados e

qual o melhor método a ser considerado no presente trabalho. Ambos os métodos OFW e KAS resultaram R^2 maiores que 0,97, contudo, o método KAS apresentou-se superior quando comparado ao OFW para a maioria das conversões. Os valores de R^2 estão expostos na Tabela 8.

Figura 8 - Coeficiente de Correlação para (a) OFT, (b) OFT+Al-MCM-41 e (c) OFT+Ni/Al-MCM-41



FONTE: Elaboração própria

Tabela 8 - Valores de coeficiente de correlação para degradação térmica e termocatalítica do óleo de fritura

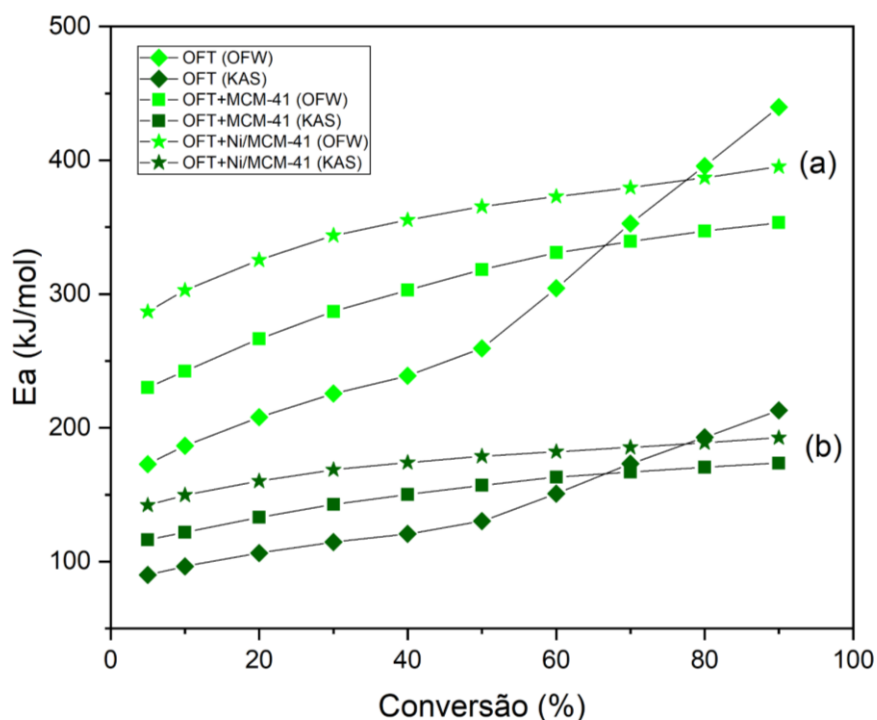
Conversão (%)	Coeficiente de Correlação (R^2)					
	OFT		OFT+Al-MCM-41		OFT+Ni/Al-MCM-41	
	KAS	OFW	KAS	OFW	KAS	OFW
5	0,98645	0,98286	0,97901	0,97412	0,97901	0,97412
10	0,98654	0,9832	0,98066	0,97633	0,98066	0,97633
20	0,98676	0,98375	0,98383	0,98046	0,98383	0,98046
30	0,98547	0,98237	0,98848	0,98619	0,98848	0,98619
40	0,9855	0,98256	0,99073	0,98895	0,99073	0,98895

50	0,98758	0,98525	0,99234	0,99093	0,99234	0,99093
60	0,99711	0,99668	0,99383	0,99272	0,99383	0,99272
70	0,99973	0,9997	0,99515	0,99429	0,99515	0,99429
80	0,99653	0,996	0,9962	0,99554	0,9962	0,99554
90	0,9806	0,97814	0,99702	0,99653	0,99702	0,99653

FORNTE: Elaboração própria

Na Figura 9 são apresentadas as energias de ativação (E_a) obtidas por ambos métodos para as três amostras analisadas. Considerando valores obtidos pelo método KAS, o OFT apresentou energia de ativação a 50% de conversão de 130 kJ/mol, a menor dentre as três amostras até atingir 70% de conversão (173 kJ/mol) ao ponto em que ultrapassou a energia de ativação do OFT+Al-MCM-41, 167 kJ/mol, e de 193 kJ/mol em 80% ultrapassando, também, a do OFT+Ni/Al-MCM-41 (189 kJ/mol).

Figura 9 - Energia de ativação da degradação térmica e termocatalítica do óleo de fritura pelo método (a) OFW e (b) KAS



FORNTE: Elaboração própria

A baixa energia de ativação inicial do óleo de fritura puro está relacionada à susceptibilidade de suas moléculas de sofrerem quebras de ligações pelo fator térmico, uma vez que foram submetidas diversas vezes a temperaturas elevadas. A partir de 50% de conversão os

valores de E_a para o OFT aumentam de maneira abrupta, passando de 130 kJ/mol para 151 kJ/mol à 60% de conversão. O aumento da E_a do OFT para o final da reação pode estar associado à reação de polimerização formando compostos de forte interação intermolecular (MENDONÇA JR., 2018). Portanto, podemos concluir que os catalisadores apresentam baixa atividade catalítica para diminuir a energia de ativação, porém, podem otimizar o rendimento da reação devido ao aumento da energia de ativação do craqueamento térmico ao final da reação, ultrapassando as E_a das reações termocatalíticas.

Os resultados do estudo térmico para determinação das condições otimizadas de reação, considerando rendimento de produtos líquidos, estão apresentados na Tabela 9. Os melhores rendimentos são observados nos ensaios 3, 5 e 6 com 85,36%, 84,64% e 82,38% de produtos líquidos, respectivamente. Os menores tempos de permanência e maiores taxas de aquecimento inibem craqueamentos secundários das moléculas, logo, diminui a formação de produtos gasosos. Como o experimento 5 apresentou condições semelhantes ao do experimento 3 com um menor tempo, escolheu-se estas condições como sendo ótimas para a condução dos experimentos.

Tabela 9 - Rendimentos dos ensaios de pirólise térmica do óleo de fritura

Ensaio	T (°C)	t (min)	Tx Aquecimento (°C/min)	Rendimento (%)		
				Sólidos	Líquidos	Gases
1	350-550	5	8	0,37	58,04	41,59
2	370-550	5	8	0,44	76,10	23,46
3	350-550	10	8	0,55	85,36	14,09
4	370-550	10	8	0,47	77,41	22,12
5	350-550	5	10	0,47	84,64	14,89
6	370-550	5	10	0,49	82,38	17,13
7	350-550	10	10	0,51	74,13	25,36
8	370-550	10	10	0,47	66,95	32,58

FONTE: Elaboração própria

De maneira geral, temperaturas de até 700 °C favorecem a produção de bio-óleo e gases condensáveis pelo craqueamento das moléculas orgânicas em frações mais leves (FERIA, GALEANO, MALAGÓN-ROMERO, 2021). Em específico, o óleo de fritura, como determinado através da análise térmica, degrada-se quase totalmente à 550 °C, logo, optando-se por não ultrapassar essa temperatura nos experimentos realizados.

5.3 PIRÓLISE TERMOCATALÍTICA DO ÓLEO DE FRITURA

Baseado nos resultados obtidos pela análise térmica do óleo de fritura e considerando os rendimentos obtidos a partir do ensaio 5 do estudo térmico para a pirólise térmica, as reações termocatalíticas foram realizadas com rampas de temperatura entre 350 e 550 °C nas condições ótimas 5, a fim de garantir a maior conversão de biomassa, e seus rendimentos são exibidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Rendimentos da pirólise térmica e termocatalítica do óleo de fritura

Amostra	Rendimentos (%)		
	Carvão	Bio-óleo	Gases
OFT	0,47	84,64	14,89
OFT+Al-MCM-41	9,06	75,07	15,87
OFT+Ni/Al-MCM-41	2,69	49,73	47,58

FONTE: Elaboração própria

A pirólise térmica do óleo de fritura nas condições utilizadas resultou em rendimento de 85% de bio-óleo, aproximadamente. Este rendimento está relacionado a reação de craqueamento primário das moléculas de triglicerídeos da biomassa para produção de ácidos graxos na faixa de C7-C22, descritos na Tabela 12, correspondendo a um total de 50,75% do bio-óleo obtido. Com isso, podemos supor que as condições utilizadas não favoreceram o craqueamento secundário, ou seja, as reações de desoxigenação dos ácidos graxos, o que pode ser visto no item a seguir através dos resultados de GC-MS.

Em concordância com o estudo cinético, a pirólise térmica apresentou melhores rendimentos em comparação às termocatalíticas, contudo, para a reação com Al-MCM-41 apresentou maior rendimento de hidrocarbonetos, dessa forma, a menor fração de bio-óleo pode estar associada a desoxigenação de ácidos graxos resultando na formação de produtos gasosos, como CO e CO₂ por descarboxilação e descarboxilação (MACHADO, 2013).

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS

5.4.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS)

Pela análise de Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS), foram determinadas a composição química dos bio-óleos obtidos. Na Tabela 11 observa-se os maiores rendimentos de hidrocarbonetos na pirólise térmica através dos ensaios 4, 5, 7 e 8. Contudo, todos os ensaios produziram alto teor de compostos oxigenados, acima de 86%, formados principalmente por ácidos carboxílicos e ácidos graxos.

Tabela 11 - Teor de hidrocarbonetos e compostos oxigenados dos bio-óleos da pirólise térmica do óleo de fritura

ENSAIO	TEOR (%)	
	HIDROCARBONETOS	OXIGENADOS
1	10,21	89,79
2	10,4	89,6
3	8,61	91,39
4	10,67	89,33
5	11,6	88,4
6	8,65	91,35
7	11,84	88,16
8	13,18	86,82

FONTE: Elaboração própria

Os ensaios 3 e 5, que apresentaram rendimentos de produtos líquidos próximos, produziram diferentes teores de compostos oxigenados. O ensaio 3 com maior tempo de permanência e menor taxa de aquecimento produziu maiores quantidades de oxigenados, 91,39%, comparado a 86,72% pelo ensaio 5. Os ensaios utilizando maior taxa de aquecimento produziram maiores teores de HC, com exceção do 6, seguidos pelo ensaio 4 com maior temperatura inicial e tempo de residência e menor taxa de aquecimento.

Os ensaios 4 e 8 foram realizados ambos com rampas de temperatura a 370-550 °C e tempo de permanência de 10 minutos, com taxas de aquecimento de 8 e 10 °C/min respectivamente. A maior taxa de aquecimento favoreceu a desoxigenação, o que também foi

observado nos ensaios 5 e 7, ambos de 350-550 °C à 10 °C/min, contudo com 5 e 10 minutos de permanência.

Tabela 12 - Composição de ácidos carboxílicos no bio-óleo da pirólise térmica do óleo de fritura

Ácido carboxílico		Área (%)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Ácido enântico	C7:0	6,36	7,04	6,1	7,62	8,22	5,77	7,47	8,39
Ácido caprílico	C8:0	5,55	6,08	5,73	7,28	7,63	5,61	6,91	6,89
Ácido pelargônico	C9:0	4,24	4,77	5,08	6,00	6,83	4,92	5,53	6,51
Ácido capríco	C10:0	12,14	13,21	10,57	14,19	15,21	10,54	14,34	10,38
Ácido mirístico	C14:0	1,21	-	-	1,68	-	1,63	-	-
Ácido pentadecanoico	C15:0	-	1,21	1,4	-	-	-	1,11	-
Ácido palmítico	C16:0	22,95	24,27	27,53	23,75	22,62	20,74	23,06	23,78
Ácido esteárico	C18:0	6,19	6,32	6,12	4,73	2,44	-	2,90	4,20
Ácido eicosanoico	C20:0	-	-	-	-	-	-	1,55	1,34
Ácido oleico	C18:1	22,77	21,75	1,5	20,54	13,49	34,06	17,62	17,21
Ácido vaccênico	C18:1	-	-	7,8	-	-	-	-	-
Ácido paulínico	C20:1	-	-	13,38	-	-	-	-	-
Ácido erucico	C22:1	-	-	1,3	-	-	-	-	1,63

FONTE: Elaboração própria

Os ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo de pirólise térmica são mostrados na Tabela 12. Os resultados obtidos para teores de ácidos graxos, oxigenados e hidrocarbonetos estão de acordo com estudos encontrados na literatura. O alto teor de compostos oxigenados, incluindo os compostos ácidos, nos bio-óleos obtidos está relacionado à composição da matéria-prima e ao craqueamento primário de seus triglicerídeos. Os óleos vegetais apresentam altos valores de ácidos graxos livres após repetidas exposições a altas temperaturas durante a fritura de alimentos, dessa forma, é comum a presença desses compostos nos produtos de pirólise (WAKO, RESHAD, GOUD, 2018; FERIA, GALEANO, MALAGÓN-ROMERO, 2021; TRABELSI *et al.*, 2018).

Tabela 13 - Teor de hidrocarbonetos e compostos oxigenados nos bio-óleos de pirólise termocatalítica do óleo de fritura com Al-MCM-41 e Ni/Al-MCM-41

ENSAIO	TEOR (%)	
	HIDROCARBONETOS	OXIGENADOS
OFT+Al-MCM-41	39,6	60,41
OFT+Ni/Al-MCM-41	não apresentou	10,78

FONTE: Elaboração própria

Na Tabela 13 estão exibidos os teores de compostos oxigenados e hidrocarbonetos produzidos pelas pirólises catalíticas. A composição do bio-óleo da pirólise catalítica com catalisador de níquel é apresentada na Tabela 14. O uso de Ni/Al-MCM-41 não dispôs de bons resultados para o processo de pirólise catalítica, apresentando 89,22% de compostos de siloxanos na composição de seu bio-óleo por GC-MS, indicando uma incompatibilidade da amostra com a coluna cromatográfica, fazendo-se necessário a revisão das condições utilizadas e refazer a análise em segundo momento.

Tabela 14 - Composição do bio-óleo de pirólise catalítica do óleo de fritura com Ni/Al-MCM-41

Composto	Área (%)	Composto	Área (%)
Ciclooctasiloxano, hexadecametil-	17,38	Ciclodecasíloxano, eicosametíl-	36,15
Ciclononasíloxano, octadecametil-	20,03	Ácido 2-propenóico, éster pentadecil	6,03
Ácido hexadecanóico	4,75	Tetracosametíl-ciclododecasíloxano	15,67

FONTE: Elaboração própria

Na Tabela 15 os hidrocarbonetos obtidos pelas reações são divididos de acordo com o tamanho de suas cadeias carbônicas em frações referentes às faixas de gasolina (C₈-C₁₀), querosene (C₁₁-C₁₄) e diesel (C₁₅-C₂₀).

Tabela 15 - Frações de hidrocarbonetos obtidas pela pirólise térmica e termocatalítica do óleo de fritura

Amostras	Frações (%)		
	C8-C10	C11-C14	C15-C20
OFT	-	-	100
OFT+Al-MCM-41	3	25,5	71,5

FONTE: Elaboração própria

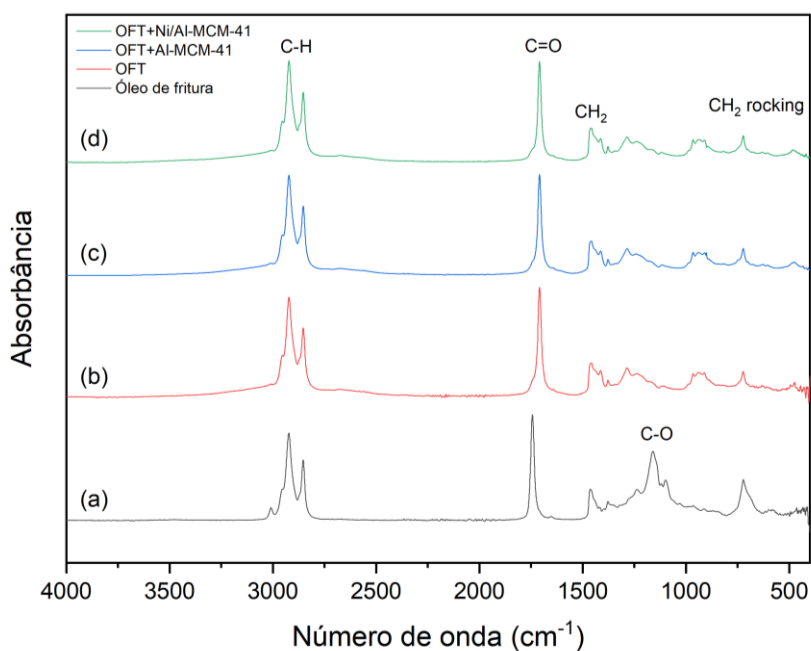
Em relação a fração de hidrocarbonetos, ambas reações obtiveram seletividade na faixa do diesel e em menor proporção para faixa da gasolina. No entanto, o teor de hidrocarbonetos ainda é muito pequeno quando comparado aos altos teores de compostos oxigenados, incluindo ácidos graxos, obtidos na pirólise do óleo de fritura. O Al-MCM-41 favoreceu as reações de desoxigenação, aumentando em cerca de 25% a produção de hidrocarbonetos.

Os resultados obtidos foram inferiores aos reportados na literatura, onde o Al-MCM-41, com razão molar Si/Al de 50, apresentou 70,1% de produtos líquidos com 54,7% de hidrocarbonetos para a pirólise catalítica do óleo de girassol (ARAÚJO *et al.*, 2017). O estudo de Castro e colaboradores (2021) também obteve resultados mais promissores com o uso de Al-MCM-41 e Ni/Al-MCM-41 na pirólise catalítica do óleo de palma, com rendimentos de hidrocarbonetos de 61% e 78%, respectivamente.

5.4.1 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) dos bio-óleos

Através dos espectros na região do infravermelho do óleo de fritura e dos bio-óleos de sua pirólise, apresentados na Figura 10, é possível estimar a composição inicial da biomassa e dos produtos de pirólise térmica e termocatalítica, podendo supor as possíveis reações que ocorrem durante os processos de pirólise, através da identificação da ausência ou presença de picos característicos de ligações químicas entre os átomos das moléculas.

Figura 10 – Espectros na região do infravermelho das amostras de (a) óleo de fritura puro, (b) bio-óleo de pirólise térmica, bio-óleos de pirólise termocatalítica utilizando (c) Al-MCM-41 e (d) Ni/Al-MCM-41



FONTE: Elaboração própria

A absorção na região entre 3600 e 2700 cm^{-1} do infravermelho associa-se às vibrações de deformação axial das ligações de hidrogênio a carbono, oxigênio e nitrogênio, na qual são observadas bandas de absorção em todos os espectros relacionadas às ligações C-H de alcenos. Em 720 cm^{-1} há banda de absorção devido às vibrações de dobramento no plano de grupos $(\text{CH}_2)_n$ com $n \geq 4$ (*rocking*). Na Figura 10a, além das bandas já citadas, é observada a presença de intensa banda de absorção associada ao grupo carbonila de ésteres (triglicerídeos) em 1744 cm^{-1} e ao estiramento de ligações C-O de ésteres em 1160 cm^{-1} , características dos óleos vegetais (LUNA *et al.*, 2013; MOURA *et al.*, 2019; LUMAKSO *et al.*, 2015).

Nos espectros dos bio-óleos (Figura 10b-d), a banda de absorção de grupos carbonila é deslocada para 1710 cm^{-1} , referentes a deformação axial do grupo carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos pelo craqueamento de triglicerídeos do óleo de fritura em ácidos graxos, confirmado pela presença das bandas de absorção em 1413 cm^{-1} e $1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ pelo acoplamento da deformação angular no plano de ligação O-H e a deformação axial de C-O nos ácidos carboxílicos (SILVA *et al.*, 2016). Nesses espectros, a banda de absorção de C-O de ésteres é substituída por bandas características de C-O de ácidos carboxílicos e deformação angular fora do plano de alcenos ($\text{RCH}=\text{CH}_2$).

6 CONCLUSÕES

Através das análises de caracterização dos catalisadores foi observado que o catalisador Al-MCM-41 foi devidamente sintetizado até a calcinação, no qual houve perda de ordenação dos poros com a saída do direcionador orgânico. Tal fenômeno foi constatado pelo DRX da amostra de Ni/Al-MCM-41, no qual foi observada diminuição da intensidade de (100) e ausência (110) e (200), o que pode ser atribuído às nanopartículas de níquel impregnadas nos poros do catalisador e/ou a perda de ordenação dos poros.

O estudo cinético da pirólise térmica apresentou melhores resultados quanto a pirólise catalítica, com a menor energia de ativação até 70% de conversão pelo craqueamento de moléculas orgânicas devido ao fator térmico. O catalisador Ni/Al-MCM-41 apresentou as maiores energias de ativação até 80% de conversão, o que pode ser atribuído ao insucesso da síntese deste material. Os produtos líquidos da pirólise térmica e termocatalítica foram, principalmente, compostos por ácidos graxos e compostos oxigenados, com um aumento de 25% na produção de hidrocarbonetos através do uso de Al-MCM-41 na pirólise do óleo de fritura. Das frações de hidrocarbonetos do bio-óleo da catálise, cerca de 71,5% correspondem à faixa de diesel. Contudo, neste estudo a desoxigenação catalítica do óleo de fritura sobre Al-MCM-41 foi pouco favorecida em comparação à literatura, enquanto a conversão utilizando Ni/Al-MCM-41 não pode ser observada devido a falhas na caracterização do bio-óleo.

Por fim, concluímos que os resultados obtidos não foram positivos para a produção de hidrocarbonetos renováveis na faixa do diesel, ainda apresentando altos teores de oxigenados, o que pode ser atribuído a síntese dos catalisadores aplicados. Dessa forma, para trabalhos futuros é necessário o estudo de outras metodologias de síntese e impregnação desses, além do estudo adequado da composição dos bio-óleos do estudo térmico para otimizar as condições em função do produto desejado.

REFERÊNCIAS

ALSULTAN, G. A.; ASIKIN-MIJAN, N.; LEE, H. V.; ALBAZZAZ, A. S. TAUFIQ-YAP, Y. H. Deoxygenation of waste cooking to renewable diesel over walnut shell-derived nanorode activated carbon supported CaO-La₂O₃ catalyst. *Energy Conversion and Management*, vol. 151, p. 311-323, 2017.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Minuta de Resolução que estabelece a especificação do diesel verde, bem como as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializem esse combustível em território nacional.** 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/consultas-e-audiencias-publicas/consulta-e-audiencia-publica/2020/arquivos-consultas-e-audiencias-publicas-2020/cp-3-2020/cp3-2020-minuta-resolucao.pdf>>. Acesso em: 12/05/2022.

ANP. **Resolução ANP nº 842, de 14 de maio de 2021.** Disponível em: <<https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-anp-n-842-de-14-de-maio-de-2021-320059616>>.

ARAÚJO, A. M. M.; LIMA, R. O.; GONDIM, A. D.; DINIZ, J.; SOUZA, L. D.; ARAUJO, A. S. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AlMCM-41. *Renewable Energy*, vol. 101, p. 900-906, 2017.

ARDIYANTI, A. R.; BYKOVA, M. V.; KHROMOVA, S. A.; YIN, W.; VENDERBOSCH, R. H.; YAKOVLEV, V. A.; HEERES, H. J. Ni-bases catalysts for the hydrotreatment of fast pyrolysis oil. *Energy Fuels*, vol. 30, p. 1544-1554, 2016.

ARON, N. S. M.; KHOO, K. S.; CHEW, K. W.; SHOW, P. L.; CHEN, W.; NGUYEN, T. H. P. Sustainability of the four generations of biofuels - a review. *Int J Energy Res.*, vol. 44, p. 9266-9282, 2020.

BARROS, T. M.; ARAÚJO, A. M. M.; GONDIM, A. D. Produção de diesel verde a partir de desoxigenação catalítica em atmosfera livre de hidrogênio. *Anais do IV CONEPETRO E VI WEPETRO*. Campina Grande: Realize Editora, 2021.

BAUNGRATZ, K. L.; OLIVEIRA, J. B.; SLONGO, N.; FRIGO, E. P.; ZANON, E. Produção de biogás a partir de biomassa residual. **Acta Iguazu**, Cascavel, vol. 2, n. 3, p. 30-39, 2013.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 114, p. 10834-10843, 1992.

BELINI, G. B. Termogravimetria aplicada para caracterização da biomassa. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 2018.

BEN - Balanço Energético Nacional. Relatório Síntese. Empresa de Pesquisa Energética, 2021.

BEN - Balanço Energético Nacional Interativo. Disponível em: <<http://shinyepe.brazilsouth.cloudapp.azure.com:3838/ben/>>. Acesso em: 12/05/2022.

BORGES, A. C. P.; SILVA, M. S.; ALVES, C. T.; TORRES, E. A. **Energias renováveis: uma contextualização da biomassa como fonte de energia**. REDE - Revista Eletrônica do PRODEMA, vol. 10, n. 2, p. 23-26. Fortaleza, 2016.

BUIATTE, J. E. Uso de espectroscopia no infravermelho médio e análise discriminante por quadrados mínimos parciais no controle de qualidade de biodiesel de pinhão manso e crambe. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2019.

CASTRO, K. S.; COSTA, L. F. M.; FERNANDES Jr., V. J.; LIMA, R. O.; ARAÚJO, A. M. M; SANT'ANNA, M. C. S.; SANTOS, N. A.; GONDIM, A. D. Catalytic pyrolysis (Ni/Al-MCM-41) of palm (*Elaeis guineensis*) oil to obtain renewable hydrocarbons. **RSC Advances**, vol. 11, p. 555-564, 2021.

CAVALCANTE, K. S. R. Produção de biodiesel no Brasil: vantagens e desvantagens do óleo de soja e sebo bovino. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Tocantins. Palmas, 2018.

CAVALCANTE, T. R.; FERNANDES, V. B.; NASCIMENTO, A. C.; SILVA, A. C. S.; RODRIGUES, A. L. M.; OLIVEIRA, M. S. C. Detecção de ácidos graxos em extratos de folhas por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e perfil de ácidos graxos do extrato de folhas de Jambo vermelho (*Syzygium malaccense*). **Brazilian Journal of Development**, vol. 6, n. 8, 2020.

CHEN, Y-K.; HSIEH, C-H.; WANG, W-C. The production of renewable aviation fuel from waste cooking oil. Part II: Catalytic hydro-cracking/isomerization of hydro-processed alkanes into jet fuel range products. **Renewable Energy**, vol. 157, p. 731–740, 2020.

CHEN, R-X.; WANG, W-C. The production of renewable aviation fuel from waste cooking oil. Part I: Bio-alkane conversion through hydro-processing oil. **Renewable Energy**, vol. 135, p. 819-835, 2019.

CHI, Y.; XUE, J.; ZHUO, J.; ZHANG, D.; LIU, M.; YAO, Q. Catalytic co-pyrolysis of cellulose and polypropylene over all-silica mesoporous catalyst MCM-41 and Al-MCM-41. *Science of The Total Environment*, vol. 633, n. 15, p. 1105-1113, 2018.

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética. **Resolução nº 16, de 29 de outubro de 2018.**

CUNHA, I. F. Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2020.

EMBRAPA. Biodiesel reduz em 70% a emissão de gases de efeito estufa. Disponível em: <

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Potencial de redução de emissões de CO₂ em projetos de produção e uso de biocombustíveis. Estudos EPE, 2005. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-250/topico-304/EPE%20-%202%C2%BA%20Biocombust%C3%ADveis%20x%20MDL\[1\].pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-250/topico-304/EPE%20-%202%C2%BA%20Biocombust%C3%ADveis%20x%20MDL[1].pdf)>.

ESTRELLA, D. S. **A utilização do biodiesel nas viaturas do exército brasileiro.** Monografia (Bacharel em Ciências Militares) - Academia Militar das Agulhas Negras. Resende, 2018.

FARIAS, B. M.; GUERRA, D. R. S.; MACHADO, L. F. G.; SANTOS, F. H. B. Investigação cinética da pirólise de biomassa amazônica por termogravimetria. **Brazilian Journal of Development**, vol. 6, n. 7, p. 49400-49418, 2020.

FERIA, J. M. L.; GALEANO, G. A. N.; MALAGÓN-ROMERO, D. H. Production of bio-oil from waste cooking oil by pyrolysis. **Chemical Engineering Technology**, vol. 44, n. 12, p. 2341-2346, 2021.

FERREIRA, K. A.; COSTA, W. T. A.; PAIXÃO, D. C.; LHAMAS, D. E. L.; RODRIGUES, G.; SUFFREDINI, D. F. P.; MEDEIROS, A. C. G. Utilização da argila e biomassa da casca de banana como adsorventes para redução do índice de acidez do óleo de fritura residual visando a produção de biodiesel. *Brazilian Journal of Development*, vol. 6, n. 5, p. 28852-28858, 2020.

GAIO, G. R. S. Produção de biodiesel etílico com NaOH de óleo residual de fritura da coleta seletiva de Foz do Iguaçu/PR. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Foz do Iguaçu, 2019.

GONÇALVES, M. F. S.; CHAVES, G. L. D. Perspectiva do óleo residual de cozinha (ORC) no Brasil e suas dimensões na logística reversa. **Espacios**, vol. 35, n. 8, p. 16, 2014.

GOUVEIA FILHO, O.S. Produção de bio-óleo por pirólise catalítica de óleos vegetais. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2016.

GUAN, Y.; WANG, S.; WANG, X.; SUN, C.; WANG, Y.; HU, L. Preparation of mesoporous Al-MCM-41 from natural palygorskite and its adsorption performance for hazardous aniline dye-basic fuchsin. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 265, p. 266-274, 2018.

GUTTA, N.; VELISOJU, V. K.; TARDIO, J.; PATEL, J.; SATYANARAYANA, L.; SARMA, A. V. S.; AKULA, V. CH₄ cracking over the Cu-Ni/Al-MCM-41 catalyst for the simultaneous

production of H₂ and highly ordered graphitic carbon nanofibers. *Energy Fuels*, vol. 33, n. 12, p. 12656-12665, 2019.

IBGE. **Projeção da população do Brasil**. 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/box_popclock.php>. Acesso em: 12/05/2022.

INTARAPONG, P.; PAPONG, S.; MALAKUL, P. Comparative life cycle assessment of diesel production from crude palm oil and waste cooking oil via pyrolysis. **Int. J. Energy Res.**, vol. 40, p. 702-713, 2016.

IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas. **Aquecimento Global de 1,5 °C**. 2018. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2019/07/SPM-Portuguese-version.pdf>>. Acessado em: 02/07/2020.

KANG, Y-H.; WEI, X-Y.; ZHANG, X-Q.; LI, Y-J.; LIU, G-H.; MA, X-R.; LI, X.; BAI, H-C.; LI, Z-N.; YAN, H-J.; ZONG, Z-M. Deep catalytic hydroconversion of straw-derived bio-oil to alkanes over mesoporous zeolite Y supported nickel nanoparticles. *Renewable Energy*, vol. 173, p. 876-885, 2021.

LAGHAEI, M.; SADEGHI, M.; GHALEI, B.; DINARI, M. The effect of various types of post-synthetic modifications on the structure and properties of MCM-41 mesoporous silica. *Progress in Organic Coatings*, vol. 90, p. 163-170, 2016.

LAM, S. S.; MAHARI, W. A. W.; JUSOH, CHONG, C. T.; LEE, C. L.; CHASE, H. A. Pyrolysis using microwave absorbents as reaction bed: an improved approach to transform used frying oil into biofuel product with desirable properties. **Journal of Cleaner Production**, vol. 147, p. 263-272, 2017.

LEITE FILHA, M. S.; SILVA, M. B.; GOMES, I. A.; GRILO, M. B.; COSTA, N. L.; CONCEIÇÃO, J. A. S. S.; SANTANA, V. L.; FERNANDES, J. F. S. Desenvolvimento de um coletor solar plano para um sistema de secagem utilizando o planejamento experimental fatorial. *Research, Society and Development*, vol. 10, n. 7, 2021.

LIU, Y.; YANG, X.; ADAMU, A.; ZHU, Z. Economic evaluation and production process simulation of biodiesel production from waste cooking oil. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, 2021.

LORENZI, B. R.; ANDRADE, T. H. N. O etanol de segunda geração no Brasil: políticas e redes sociotécnicas. **Revista Brasileira de Ciências Sociais**, vol. 34, n. 100, p. 1-19, 2019.

LUCCHESI, C. F. Petróleo. **Estudos Avançados** [online], vol. 12, n. 33, p.17-40, 1998.

LUDWIG, J. R.; SCHINDLER, C. S. Catalyst: sustainable catalysis. **Chem**, vol. 2, p. 313-316, 2017.

LUMAKSO, F. A.; ROHMAN, A.; M. H.; RIYANTO, S.; YUSOF, F. M. Detection and quantification of soybean and corn oils as adulterants in avocado oil using Fourier Transform Mid Infrared (FT-MIR) Spectroscopy aided with multivariate calibration. *Jurnal Teknologi*, vol. 77, n. 1, 2015.

LUNA, A. S.; SILVA, A. P.; FERRÉ, J.; BOQUÉ, R. Classification of edible oils and modeling of their physico-chemical properties by chemometric methods using mid-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 100, p. 109-114, 2013.

MACIEL, C. **Aviação brasileira faz seu primeiro voo comercial com biocombustível.** Agência Brasil. 23/10/2013. Disponível em: <<https://memoria.ebc.com.br/agenciabrasil/noticia/2013-10-23/aviacao-brasileira-faz-primeiro-voo-comercial-com-biocombustivel>>. Acesso em: 04/06/2021.

MACHADO, M. A. Produção e tratamento catalítico de bio-óleo produzido a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.

MENDONÇA JR., A. V. Degradação térmica e termocatalítica da biomassa utilizando materiais mesoporosos para a obtenção de hidrocarbonetos. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2018.

MONTENEGRO, D. L. Reforma a seco de metano com catalisadores de Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

MOURA, C. V. R.; SILVA, B. C.; CASTRO, A. G.; MOURA, E. M.; VELOSO, M. E. C.; SITTOLIN, I. M.; ARAUJO, E. C. E. Caracterização físico-química de óleos vegetais de oleaginosas adaptáveis ao nordeste brasileiro com potenciais para produção de biodiesel. Revista Virtual de Química, vol. 11, n. 3, 2019.

MU, H.; PAN, L.; SONG, D.; LI, Y. Neutral Nickel Catalysts for Olefin Homo- and Copolymerization: Relationships between Catalyst Structures and Catalytic Properties. Chemical Reviews, vol. 115. n. 22, p. 12091-2137, 2015.

MUNNIK, P.; VELTHOEN, M. E. Z.; JONGH, P. E. D.; JONG, K. P. D.; GOMMES, C. J. Nanoparticle Growth in Supported Nickel Catalysts during Methanation Reaction-Larger Is Better. *Angewandte Chemie (International Ed.)*, vol. 53, n. 36, p. 9493-9497, 2014.

NASCIMENTO-DIAS, B. L.; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios-x. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 39, n. 4, 2017.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; BARBOSA, P. G. A.; SILVA, V. P. A. Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018, p. 334, (Estudos da Pós-Graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/39260>. Acesso em: 17/06/2022.

NASCIMENTO FILHO, W. B.; SILVA, H. E. B.; SOUSA, R. C. P.; SOUZA, O. S. Espectroscopia no infravermelho FT-IT e difratometria de raios X aplicada no acompanhamento do processo de polimerização do óleo de andiroba. **Revista Virtual de Química**, vol. 11, n. 3, p. 922-936, 2019.

NONES, D. L.; BRAND, M. A.; AMPESSAN, C. G. M.; FRIEDERICH, G. Biomassa residual agrícola e florestal na produção de compactados para geração de energia. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, vol. 16, n. 2, p. 155-164, 2017.

NUGRAHA, R. E.; PRASETYOKO, D.; BAHRUJI, H.; SUPRAPTO, S.; ASIKIN-MIJAN, N.; OETAMI, T. P.; JALIL, A. A.; VO, D-V. N.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Lewis acid Ni/Al-MCM-41 catalysts for H₂-free deoxygenation of *Reutealis trisperma* oil to biofuels. *Royal Society of Chemistry*, vol. 11, p. 21885-21896, 2021.

OLIVEIRA, B. F. A.; IGNOTTI, E.; HACON, S. S. A systematic review of the physical and chemical characteristics of pollutants from biomass burning and combustion of fossil fuels and health effect in Brazil. **Cadernos de saúde pública**, vol. 27, n. 9, p. 1678-1698, 2011.

PAPPAS, I.; TREACY, S.; CHIRIK, P. J. Alkene Hydrosilylation Using Tertiary Silanes with α -Diimine Nickel Catalysts. Redox-Active Ligands Promote a Distinct Mechanistic Pathway from Platinum Catalysts. *ACS Catalysis*, vol. 6, n. 7, p. 4105-109, 2016.

RAMOS, M.; DIAS, A. P. D.; PUNA, J. F.; GOMES, J.; BORDADO, J. C. Biodiesel production processes and sustainable raw materials. **Energies**, vol. 12, n. 23, p. 4408, 2019.

RAQEEB, M. A.; BHARGAVI, R. Biodiesel production from waste cooking oil. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, vol. 7, n. 12, p. 670-681, 2015.

RIBEIRO, G. Brasil é apenas um espectador no avanço dos biocombustíveis para aviões. *Gazeta do Povo*, 2019. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/bioqav/brasil-e- apenas-um-espectador-no-avanco-dos-biocombustiveis-para-avioes-280319>>. Acesso em: 04/06/2021.

ROMERO, M. J. A.; PIZZI, A.; TOSCANO, G.; BUSCA, G.; BOSIO, B.; ARATO, E. Deoxygenation of waste cooking oil and non-edible oil for the production of liquid hydrocarbon biofuels. **Waste Management**, vol. 47, p. 62-68, 2016.

ROSA, E. C. A.; GONÇALVES, R. F. B.; DOMINGUES, M. G.; ALMEIDA, L. E. N.; SILVA, A. C.; ROCCO, J. A. F. F. Determinação dos parâmetros cinéticos e simulação computacional do perfluoropoliéter (PFPE) empregado como lubrificante sintético. *Química Nova*, vol. 42, n. 7, p. 760-767, 2019.

ROSS, J. R. H. Contemporary Catalysis: Fundamentals and current applications. Elsevier, 2018.

SANT'ANNA, M. C. S. Gaseificação seguida por Fischer-Tropsch. Apresentação. I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação. 2019.

SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P. Espectrometria de fluorescência de raios-X na determinação de espécies químicas. Enciclopédia Bioesfera, Centro Científico Conhecer – Goiânia, vol. 9, n. 17, p. 3413-3432, 2013.

SANTOS, R. G.; ALENCAR, A. C. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 45, p. 18114-18132, 2020.

SANTOS, V. S.; GUARIEIRO, L. L. N. Planejamento, avaliação e produção do volume de água produzido no processo de combustão de motores de combustão interna. Anuário de Resumos – VI Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica SENAI CIMATEC. 2021.

SCHIRMER, W. N.; GAUER, M. A. Os biocombustíveis no Brasil: panorama atual, emissões gasosas e os métodos analíticos de monitoramento da qualidade do ar referente a gases de natureza orgânica. **Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, vol. 8, n. 1, p. 139-157, 2012.

SHU, Y.; SHAO, Y.; WEI, X.; WANG, X.; SUN, Q.; ZHANG, Q.; LI, L. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 214, p. 88-94, 2015.

SILVA, A. C. R. Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H β para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2020.

SILVA, F. M. S.; CARVALHO, M. W. N. C.; CABRAL, R. P. B. Preparação e caracterização de aluminossilicato mesoporoso Al-MCM-41 para aplicação no refino de petróleo. Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB. 2012.

SILVA, L. N.; FORTES, I. C. P.; SOUSA, F. P.; PASA, V. M. D. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, vol. 164, p. 329-338, 2016.

SILVA, R. F. A difração de raios X: uma técnica de investigação da estrutura cristalina de materiais. **Revista Processos Químicos**, vol. 14, n. 27, 2020.

SILVA FILHO, S. C.; MIRANDA, A. C.; SILVA, T. A. F.; CALARGE, F. A.; SOUZA, R. R.; SANTANA, J. C. C.; TAMBOURGI, E. B. Environmental and techno-economic considerations on biodiesel production from waste frying oil in São Paulo city. **Journal of Cleaner Production**, vol. 183, p. 1034-1042, 2018.

SOUZA, L. C.; SOUZA, E. S.; BRITO, C. V. S. P.; DINIZ, M. C. Prospecção tecnológica da utilização dos ácidos graxos de óleos vegetais na indústria de cosméticos. Cadernos de Prospecção – Salvador, vol. 15, n. 2, p. 541-556, 2022.

STEPHEN, J. L.; PERIYASAMY, B. Innovative developments in biofuels production from organic waste materials: a review. **Fuel**, vol. 214, p. 623-633, 2018.

TAFAREL, G. P. G. Síntese e caracterização de catalisadores óxidos metálicos para oxidação de bezeno e tolueno. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2018.

TAGHVAEI, H.; MOADDELI, A.; KHALAFI-NEZHAD, A.; IULIANELLI, A. Catalytic hydrodeoxygenation of lignina pyrolytic-oil over Ni catalysts supported on spherical Al-MCM-41 nanoparticles: Effect of Si/Al ratio and Ni loading. *Fuel*, vol. 293, 120493, 2021.

TELES, R. M.; MOUCHREK FILHO, V. E. Thermal analysis of the essential oil of *Aniba rosaeodora* ducke by TGA and DSC. **Research, Society and Development**, vol. 11, n. 3, 2022.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. Ed. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1984.

THOMAS, A.; MOINUDDIN, K.; TRETSIAKOVA-MCNALLY, S.; JOSEPH, P. A kinetic analysis of the thermal degradation behaviours of some bio-based substrates. **Polymers**, vol. 12, n. 8, 2020.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Ed. 2. Editora Interciência. 2004.

TRABELSI, A. B. H.; ZAAFOURI, K.; BAGHDADI, W.; NAOUI, S.; OUERGHI, A. Second generation biofuels production from waste cooking oil via pyrolysis process. **Renewable Energy**, vol. 126, p. 888-896, 2018.

United Airlines. “Nosso compromisso ambiental”. Disponível em: <<https://www.united.com/ual/pt/br/fly/company/global-citizenship/environment.html>>. Acesso em: 05/06/2021.

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. *Revista Liberato*, vol. 15, n. 24, p. 105-212, 2014.

WAKO, F. M.; RESHAD, A. S.; GOUD, V. V. Thermal degradation kinetics study and thermal cracking of waste cooking oil for biofuel production. **J. Therm. Anal. Calorim.**, vol. 131, p. 2157-2165, 2018.

WANG, F.; XU, J.; JIANG, J.; LIU, P.; LI, F.; YE, J.; ZHOU, M. Hydrotreatment of vegetable oil for green diesel over activated carbon supported molybdenum carbide catalyst. **Fuel**, vol. 216, p. 738-746, 2018.

WANG, F.; YU, F.; WEI, Y.; LI, A.; XU, S.; LU, X. Promoting hydrocarbon production from fatty acid pyrolysis using transition metal or phosphorus modified Al-MCM-41 catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 156, 105145, 2021.

WANG, W-C.; TAO, L.; MARKHAM, J.; ZHANG, Y.; TAN, E.; BATAN, L.; WARNER, E.; BIDDY, M. Review of biojet fuel conversion technologies. **National Renewable Energy Laboratory**. 2016.

WHY, E. S. K.; ONG, H. C.; LEE, H. V.; GAN, Y. Y.; CHEN, W-H.; CHONG, C. T. Renewable aviation fuel by advanced hydroprocessing of biomass: challenges and perspective. **Energy Conversion and Management**, vol. 199, 112015, 2019.

YAAKOB, Z.; MOHAMMAD, M.; ALHERBAWI, M.; ALAM, Z.; SOPIAN, K. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 18, p. 184-193, 2013.

YAO, G.; STAPLES, M. D.; MALINA, R.; TYNER, W. E. Stochastic techno-economic analysis of alcohol-to-jet fuel production. **Biotechnology for Biofuels**, vol. 10, n. 18, 2017.

YU, F.; GAO, L.; WANG, W.; ZHANG, G.; JI, J. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me = La, Ni or Fe) mesoporous materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 104, p. 325-329, 2013.

YU, Z.; HU, X.; JIA, P.; ZHANG, Z.; DONG, D.; HU, G.; HU, S.; WANG, Y.; XIANG, J. Steam Reforming of Acetic Acid over Nickel-based Catalysts: The Intrinsic Effects of Nickel Precursors on Behaviors of Nickel Catalysts. *Applied Catalysis. B, Environmental*, vol. 237, p. 538-553, 2018.

YUSUFF, A. S.; ADENIYI, O. D.; AZEEZ, S. O.; OLUTOYE, M. A.; AKPAN, U. G. Synthesis and characterization of anthill-eggshel-Ni-Co mixed oxides composite catalyst for biodiesel production from waste frying oil. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, vol. 12, n. 1, p. 37-47, 2018.

ZABEU, C. B.; SILVA, E. L. Biocombustíveis e redução de emissão de gases de efeito estufa no setor de transportes. SAE Brasil. Disponível em: <<https://saebrasil.org.br/noticias/biocombustiveis-e-reducao-de-emissao-de-gases-de-efeito-estufa-no-setor-de-transportes/>>. Acesso em: 12/05/2022.

ZAHOS-SIAGOS, I.; KARONIS, D. Exhaust emissions and pyhysicochemical properties of hydrotreated used cooking oils in blends with diesel fuel. **International Journal of Chemical Engineering**, vol. 2018, p. 1-10, 2018.

ZHANG, Y.; FAN, S.; LIU, T.; XIONG, Q. A review of aviation oil production from organic wastes through thermochemical technologies. **Applications in Energy and Combustion Science**, vol. 9, 2022, 100058.

ZIN, R. M.; LEA-LANGTON, A.; DUPONT, V.; TWIGG, M. V. High hydrogen yield and purity from palm empty fruit bunch and pine pyrolysis oils. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 37, n. 14, p. 10627-10638, 2012.