



OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS DROP-IN A PARTIR DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA: USO DE CATALISADOR DE RUTÊNIO SUPORTADO EM METACAULIM

Denner S. Carvalho¹, Leonardo G. Abreu¹, Marcio José da Silva², Patricia A. Robles-Azocar¹.

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

²*Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000, Viçosa, MG, Brasil.*

denner.silva59@gmail.com

Palavras-Chave: Metacaulim, biocombustível, hidrotratamento

Introdução

Desde a Revolução Industrial, no século XVIII, a dependência de combustíveis fósseis tem sido um dos principais fatores que comprometem o desenvolvimento sustentável global [1]. A queima desses combustíveis resulta na emissão de dióxido de carbono, considerada a principal responsável pela intensificação do efeito estufa [2]. Nesse contexto, a busca por combustíveis alternativos tem ganhado destaque devido a preocupações relacionadas à segurança energética e ao aquecimento global [3].

Dessa forma, os biocombustíveis *drop-in*, como o diesel verde e o bioquerosene de aviação (BioQAv), têm se destacado por serem bio-hidrocarbonetos líquidos com estrutura química semelhante à dos combustíveis fósseis [4]. Assim, esses biocombustíveis apresentam propriedades físico-químicas comparáveis às dos derivados de petróleo, possibilitando seu uso em maiores proporções, tanto em misturas quanto em sua forma pura, em motores e infraestruturas já existentes, sem a necessidade de modificações significativas. [5].

Dentre as principais rotas de conversão da biomassa em bio-hidrocarbonetos, destaca-se o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) [6]. Esse processo tem como objetivo eliminar o oxigênio presente nos óleos vegetais por meio de uma combinação de reações de hidrodessoxigenação (HDO), descarboxilação (DCOx) e descarbonilação (DCO) [7–8].

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

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

O óleo residual de fritura (ORF) surge como uma matéria-prima promissora para superar limitações atuais, pois contribui para o manejo adequado de resíduos sem competir com



recursos alimentares [15]. A contínua atividade da indústria alimentícia garante a geração constante desse resíduo. Estima-se que, a cada ano, cerca de 16,54 milhões de toneladas de ORF sejam produzidas nos principais países e regiões, como Estados Unidos, Taiwan, Canadá, China, Malásia, Japão e Europa [16]. A conversão desse óleo em biocombustíveis avançados, como o diesel verde, apresenta grande potencial para reduzir os impactos ambientais e reforçar a segurança energética.

Com isso, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção de biocombustíveis drop-in a partir do hidroprocessamento do óleo residual de fritura catalisado por catalisadores de rutênio suportados em matrizes sólidas, tais como argilas naturais modificadas (caulim e metacaulim). Além disso, foram realizados testes catalíticos visando obter condição reacionais mais brandas, variando pressão de H_2 , temperatura e o tempo de permanência no reator.

Material e Métodos

Preparo dos catalisadores:

Inicialmente, o caulim (Química Moderna) foi submetido à calcinação a 500 °C por 3 horas, com o objetivo de formar a fase metacaulinita, estruturalmente mais suscetível à lixiviação ácida de alumínio do que a caulinita.

Após o tratamento térmico, o material calcinado passou por um processo de desaluminação via ataque ácido. Para isso, 2 g da amostra foram aquecidos sob refluxo em solução de HCl 3 mol L⁻¹ a 90 °C por 2 horas. Em seguida, o material sólido foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 110 °C por 12 horas.

Posteriormente, realizou-se a impregnação de 1,041 mmol de cloreto de rutênio (III) (RuCl₃, Sigma-Aldrich) em 2 g do material, de modo a obter uma carga metálica de 5% molar de rutênio no catalisador. A amostra final foi designada Ru/K-500, em referência à temperatura de calcinação utilizada.

Perfil de ácidos graxos da matéria-prima:

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

Caracterização dos materiais:

A identificação das fases cristalinas dos materiais foi realizada pela técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da Anton Paar modelo XRDynamic-500, com um tubo de Cu (30 kV, 30 mA, $\lambda = 0,154$ nm) com leitura de 10 a 70° (2 θ) e velocidade de varredura de 4° min⁻¹. As propriedades texturais, incluindo área específica e porosidade, foram determinadas por meio da técnica de adsorção/dessorção de N₂, utilizando-se um equipamento Quantachrome Autosorb iQ. Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas no próprio



equipamento a 120 °C por um período de 8 horas. A área específica e a porosidade foram calculadas empregando os modelos matemáticos de Brunauer–Emmett–Teller (BET) e Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

Reações de hidroprocessamento:

As reações de HEFA foram conduzidas utilizando 3,0 g de óleo residual de fritura como matéria-prima, em um reator em batelada de aço inoxidável com volume de 100 mL, aquecido em uma chapa IKA C-MAG HS-7. A atividade catalítica do material Ru/K-500 foi avaliada empregando 180,0 mg de catalisador, correspondentes a 6% em massa em relação ao óleo, sob atmosfera de hidrogênio. As reações foram realizadas sem o uso de solvente.

Ao término do processo, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente e despressurizado de forma segura. Após a abertura, a fração líquida sobrenadante foi separada por filtração e posteriormente analisada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

Condições dos testes catalíticos efetuadas:

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

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

<i>Experimento</i>	<i>Temp. /°C</i>	<i>Pressão de H₂ /atm</i>	<i>Tempo /h</i>
RuMK-01	350	30	3
RuMK-02	350	30	2,5
RuMK-03	350	20	3
RuMK-04	300	30	3

^aCondições da reação: óleo residual de fritura (3,0 g), Catalisador (Ru/K-500) (180,0 mg).

Resultados e Discussão

A análise de difração de raios X (DRX) confirmou que o material de partida apresenta estrutura típica de caulinita (Fig. 1). Todos os picos observados foram identificados com base em dados da literatura [17]. Os sinais intensos localizados em $2\theta = 12,5^\circ$ ($d_{001} = 7,07 \text{ \AA}$) e $2\theta = 25^\circ$ ($d_{002} = 3,55 \text{ \AA}$) correspondem às reflexões características da caulinita, indicando que esse argilomineral é o principal componente do material analisado. A estrutura do caulim é bastante sensível ao aquecimento, e sua calcinação na faixa de 500 a 950 °C leva à perda da cristalinidade, originando uma fase amorfa conhecida como metacaulim [17]. Essa transformação está associada à eliminação da água estrutural e à reorganização da rede cristalina, na qual apenas uma pequena fração dos octaedros de AlO_6 permanece, enquanto a maior parte se converte em unidades de alumínio tetra- e penta-coordenadas, mais reativas [17–19]. Nos difratogramas apresentados (Fig. 1), observa-se que o aquecimento a 500 °C por 3 horas resultou na quase completa destruição da estrutura cristalina, evidenciada pela ausência de picos definidos entre 15° e 25° em 2θ , típica de materiais amorfos. Contudo, reflexões difusas remanescentes, especialmente em 12° , 21° e 27° , sugerem que a desordem estrutural não foi total (21). Além disso, a presença de picos em torno de 28° , 35° e 54° no material Ru/K-500 é atribuída à fase RuO_2 (PDF: 43-1027) (Fig. 1).

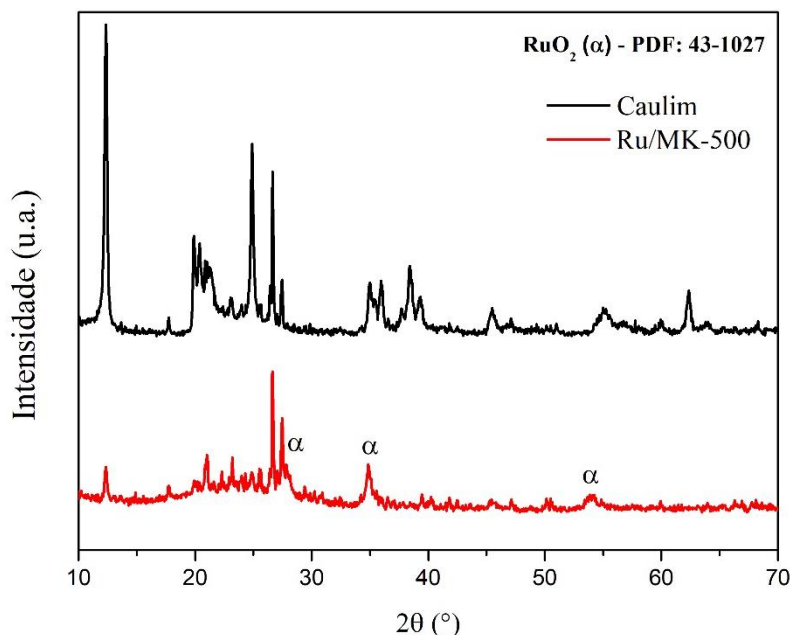


Figura 1. Difratograma de raios X do Caulim, e do catalisador Ru/K-500. α - RuO_2 .

A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 observada indica a presença de microporos para o caulim (Fig 2 (a)) e para o catalisador Ru/K-500 (Fig. 2 (b)). O metacaulim ativado com ácido possui estrutura microporosa e apresenta área específica superior ao caulim não tratado (Tabela 2). Esse aumento pode ser atribuído tanto à lixiviação ácida quanto à temperatura de calcinação, que resultam na presença de sílica amorfa na amostra.

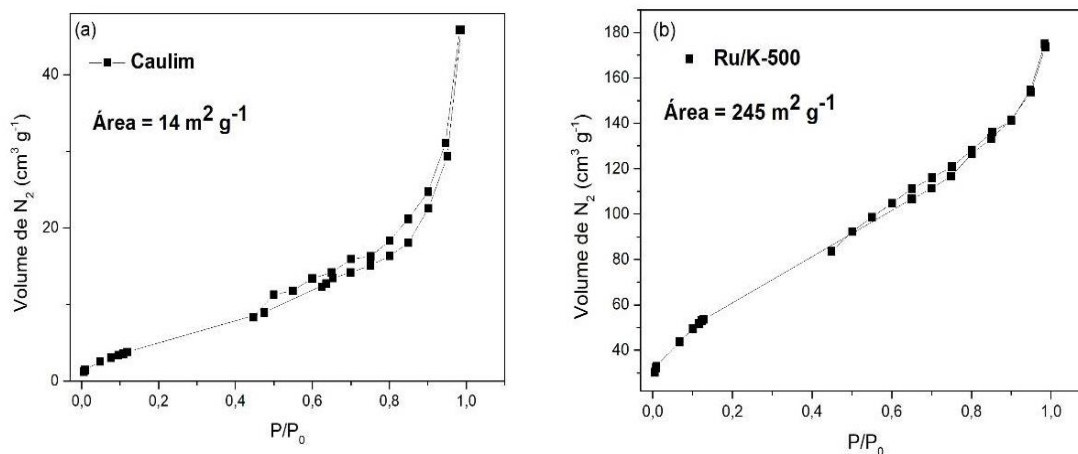


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a) Caulim e (b) Ru/K-500.

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

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

O perfil de ácidos graxos do óleo residual de fritura (Tabela 3) mostra a presença de ácidos graxos saturados e insaturados com cadeias contendo entre 12 e 20 átomos de carbono, sendo as cadeias C16 e C18 predominantes, correspondendo a aproximadamente 50% e 41% da composição total, respectivamente. As análises preliminares por cromatografia gasosa dos produtos obtidos nas reações com o catalisador de rutênio suportado em metacaulim apresentaram um perfil semelhante ao das cadeias carbônicas observadas no óleo derivatizado. Esses resultados sugerem que o catalisador Ru/K-500 apresenta atividade tanto hidrogenante quanto desoxigenante, promovendo a conversão do óleo em hidrocarbonetos saturados.

Tabela 3. Perfil de ácidos graxos do óleo residual de fritura, composição majoritária do óleo e teor de saturação/insaturação:

Ácido graxo	Abreviação	Óleo residual de fritura (%)
Ácido láurico	C12:0	0.8
Ácido mirístico	C14:0	1.0
Ácido palmítico	C16:0	50.8
Ácido esteárico	C18:0	0.6
Ácido oleico e eláidico	C18:1n9c e C18:1n9t	41.8
Ácido linoleico e linoelaídico	C18:2n6c e C18:2n6t	4.6
Teor de Saturação (%)		53,31
Teor de Insaturação (%)		46,69

O espectro de infravermelho (FTIR) do óleo residual de fritura (Figura 3) exhibe uma banda em 1742 cm^{-1} , correspondente ao grupo carbonila de éster (C=O), enquanto as bandas em 1154 cm^{-1} e 1108 cm^{-1} indicam a absorção de C-O de éster. Nos espectros das reações catalisadas por rutênio suportado em caulim, identificam-se bandas características de hidrocarbonetos. A região próxima a 3000 cm^{-1} apresenta o estiramento C-H, enquanto a banda em 1461 cm^{-1} corresponde à absorção de dobramento de grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$), a banda em 1378 cm^{-1} está associada ao dobramento de grupos metila ($-\text{CH}_3$) e a banda em 720 cm^{-1} indica o movimento de rocking de quatro ou mais grupos metileno ($-\text{CH}_2-$). Utilizando-se o catalisador Ru/K-500 na reação RuMK-01, condição de temperatura e pressão mais elevadas, pode-se notar um elevado grau de desoxigenação, evidenciado pela ausência da banda em torno de 1740 cm^{-1} . Variando a temperatura (RuMK-04) para $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi possível notar que essa condição não é suficiente para converter o óleo em hidrocarbonetos, sendo observado pela prevalência das bandas em 1739 cm^{-1} e 1158 cm^{-1} , características dos grupos (C=O) e (C-O) de éster. Além disso, o mesmo foi observado ao variar a pressão (RuMK-03) para 20 atm, em que pode-se observar a prevalência de bandas de compostos oxigenados e insaturados.

No entanto, a condição de menor tempo de permanência no reator (2 horas e 30 minutos) (RuMK-02) resultou em alta desoxigenação da molécula, verificada pela ausência de bandas na

região de 1700 cm^{-1} . Com isso, as análises espectrais indicam que o rutênio apresenta boa atividade catalítica nas reações estudadas, comprovando a efetividade dos catalisadores de rutênio suportados em caulim modificado para reações de hidrodessoxigenação do óleo residual de fritura.

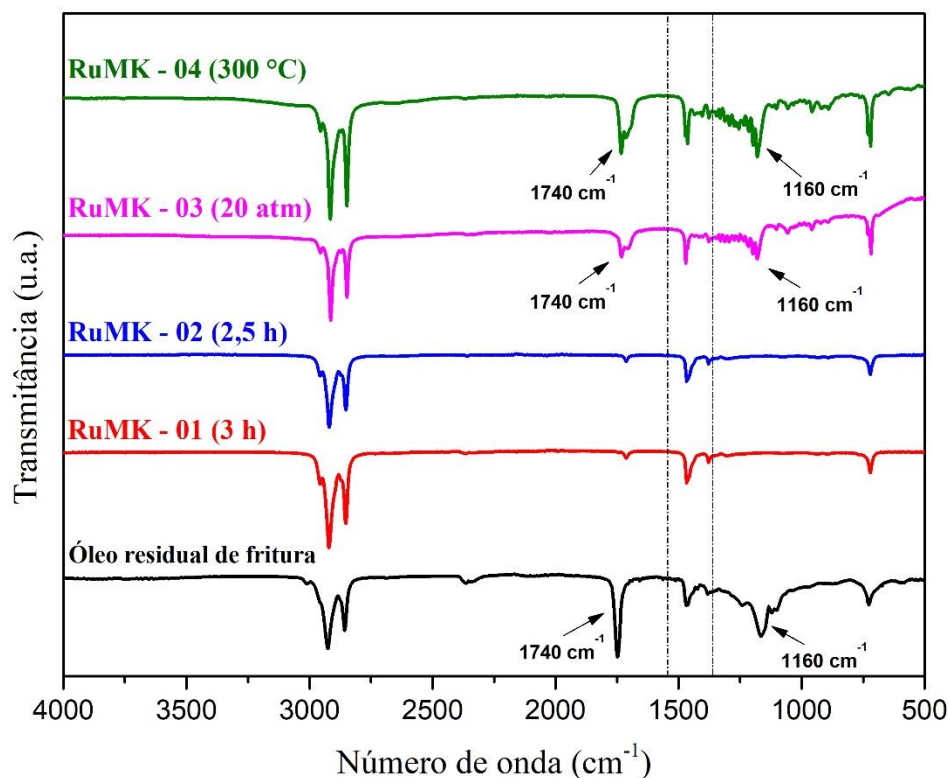


Figura 3. Espectros na região do infravermelho (FTIR) dos produtos de reação HEFA e da matéria-prima (óleo residual de fritura).

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que o catalisador de rutênio suportado em metacaulim (Ru/K-500) apresenta atividade catalítica significativa nas reações de hidroprocessamento do óleo residual de fritura, promovendo elevada conversão e desoxigenação. O material Ru/K-500 apresentou elevada área superficial, em relação ao material precursor, demonstrando a eficiência do método de preparo. A eficiência na remoção de grupos oxigenados foi confirmada pela análise de FTIR, sendo possível obter produtos com perfil semelhante ao de hidrocarbonetos saturados. Partindo-se disso, foi possível otimizar as condições reacionais, tornando-as mais brandas, com a temperatura, pressão e tempo de permanência no reator menores. Esses resultados indicam o potencial do uso de resíduos oleosos como matéria-prima viável e sustentável para a produção de biocombustíveis drop-in, contribuindo para a valorização de resíduos e redução da dependência de combustíveis fósseis.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP- FAPESP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP no 50/2015. À



Fapemig, CNPq, Capes, Laremar – UFMG, Centro de Microscopia da UFMG e ao Núcleo de Extensão do DQ-UFMG.

Referências

- [1] Kamaruzaman, M. F., Taufiq-Yap, Y. H., & Derawi, D. (2020). Green diesel production from palm fatty acid distillate over SBA-15-supported nickel, cobalt, and nickel/cobalt catalysts. *Biomass and Bioenergy*, 134, 105476. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105476>
- [2] Abelló, S., Bolshak, E., & Montané, D. (2013). Ni-Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, 450, 261–274. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.035>
- [3] Abdul Razak, N. A. B., Baharudin, K. B., & Derawi, D. (2022). Advanced biofuels from waste cooking oil via solventless and hydrogen-free catalytic deoxygenation over mesostructured Ni-Co/SBA-15, Ni-Fe/SBA-15, and Co-Fe/SBA-15 catalysts. *Fuel*, 313, 122695. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122695>
- [4] Ananthi, V., Raja, R., Carvalho, I. S., Brindhadevi, K., Pugazhendhi, A., & Arun, A. (2021). A realistic scenario on microalgae based biodiesel production: Third generation biofuel. *Fuel*, 284, 118965. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118965>
- [5] Kargbo, H., Harris, J. S., & Phan, A. N. (2021). “Drop-in” fuel production from biomass: Critical review on techno-economic feasibility and sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110168.
- [6] Arun, N., Sharma, R. V., & Dalai, A. K. (2015). Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 240–255.
- [7] Gosselink, R. W., Hollak, S. A. W., Chang, S.-W., van Haveren, J., de Jong, K. P., Bitter, J. H., & van Es, D. S. (2013). Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. *ChemSusChem*, 6(9), 1576–1594.
- [8] Lin, C.-H., Chen, Y.-K., & Wang, W.-C. (2020). The production of bio-jet fuel from palm oil derived alkanes. *Fuel*, 260, 116345.
- [9] Gutiérrez-Antonio, C., et al. (2017). A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 709–729.
- [10] Ding, S., Parlett, C. M. A., & Fan, X. (2022). Recent developments in multifunctional catalysts for fatty acid hydrodeoxygenation as a route towards biofuels. *Molecular Catalysis*, 523, 111492.
- [11] Pattanaik, B. P., & Misra, R. D. (2017). Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 545–557.
- [12] Chen, S., Zhou, G., & Miao, C. (2019). Green and renewable bio-diesel produced from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 568–589.
- [13] Emam, A. E. (2013). Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry. *ARNP Journal of Science and Technology*, 3(4).
- [14] Wójcik, J. K., Główska, M., Boberski, P., Postawa, K., & Jaroszevska, K. (2025). The importance of hydroisomerization catalysts in development of sustainable aviation fuels: Current state of the art and challenges. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- [15] Ayadi, M., Saragih, F. N. A., Awad, S., Priadi, C., Abderrabba, M., Tazerout, M., et al. (2021). Two steps methanolysis and ethanolysis of olive pomace oil using olive-pomace-based heterogeneous acid catalyst. *Fuel*, 296, 120678. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120678>
- [16] Loizides, M., Loizidou, X., Orthodoxou, D., & Petsa, D. (2019). Circular bioeconomy in action: Collection and recycling of domestic used cooking oil through a social, reverse logistics system. *Recycling*, 4(2), 16. <https://doi.org/10.3390/recycling4020016>
- [17] do Nascimento, L. A. S., Tito, L. M. Z., Angélica, R. S., da Costa, C. E. F., Zamian, J. R., & da Rocha Filho, G. N. (2011). Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3–4), 495–503.
- [18] Torres-Luna, J. A., & Carriazo, J. G. (2019). Porous aluminosilicic solids obtained by thermal-acid



modification of a commercial kaolinite-type natural clay. *Solid State Sciences*, 88, 29–35.

- [19] Timofeeva, M. N., Panchenko, V. N., Volcho, K. P., Zakusin, S. V., Krupskaya, V. V., Gil, A., Mikhalechenko, O. S., & Vicente, M. A. (2016). Effect of acid modification of kaolin and metakaolin on Brønsted acidity and catalytic properties in the synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 414, 160–166.