

## Estudo comparativo de bio-óleos gerados em diferentes faixas de temperatura a partir de pirólise de óleo residual de cozinha

Comparative study of bio-oils generated at different temperature ranges from pyrolysis of waste cooking oil

E. M. Alencar<sup>1</sup>; C. D. Lacerda<sup>2</sup>; S. Duvoisin Junior<sup>2</sup>; E. C. Rodrigues<sup>3</sup>;  
D. A. R. de Castro<sup>4</sup>; W. G. dos Santos<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Agrícola e Solos/Laboratório de termodinâmica Aplicada/Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Amazonas, 69067005, Manaus - AM, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Faculdade Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do Amazonas, 69050020, Manaus - AM, Brasil

<sup>3</sup>Instituto de Tecnologia / Laboratório de Catálise e Biocatálise, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém - PA, Brasil

<sup>4</sup>Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, 69067005, Manaus - AM, Brasil

\*wenderson@ufam.edu.br

(Recebido em 27 de fevereiro de 2025; aceito em 09 de julho de 2025)

O estudo investigou a pirólise catalítica de óleo de fritura residual com zeólita A + sodalita (0–20%) a 400 °C e 500 °C, visando otimizar a produção de bio-óleo. O monitoramento térmico revelou uma variação linear das temperaturas no reator e no topo, com uma transição entre a fase inicial e a ativação abrupta da pirólise. Os rendimentos líquidos oscilaram de 33,71% (sem catalisador, 400 °C) a 94,21% (10% de zeólita, 500 °C), demonstrando a influência significativa tanto da temperatura quanto da carga catalítica no processo. As análises físico-químicas evidenciaram que o bio-óleo produzido com 5% de zeólita a 500 °C apresentou o menor índice de acidez (100,9 mg KOH/g), embora ainda acima do padrão ANP, e a espectroscopia FT-IR confirmou a redução dos grupos O-H e C=O, indicando uma remoção eficiente de oxigênio. Além disso, esse bio-óleo destacou-se pela elevada fração de hidrocarbonetos (61,5%) e pela redução dos ácidos carboxílicos para 6,45%, evidenciando a ação catalítica na desoxigenação via descarboxilação, em contraste com os 54,78% de hidrocarbonetos e 20,25% de ácidos carboxílicos obtidos com 10% de catalisador a 400 °C, o que sugere saturação dos sítios ativos. Assim, a utilização de 5% de zeólita a 500 °C proporciona a melhor qualidade do bio-óleo, sendo a condição ótima para a valorização do resíduo, enquanto a aplicação de 10% de zeólita nesta temperatura maximiza o rendimento líquido, reforçando o potencial sustentável da pirólise catalítica.

Palavras-chave: craqueamento termocatalítico, óleo vegetal residual, biocombustível.

The study investigated the catalytic pyrolysis of waste frying oil using zeolite A + sodalite (0–20%) at 400 °C and 500 °C, aiming to optimize bio-oil production. Thermal monitoring revealed a linear variation in temperatures within the reactor and at the top, with a transition between the initial phase and the abrupt activation of pyrolysis. Liquid yields ranged from 33.71% (without catalyst, 400 °C) to 94.21% (10% zeolite, 500 °C), demonstrating the significant influence of both temperature and catalyst load on the process. Physicochemical analyses showed that the bio-oil produced with 5% zeolite at 500 °C exhibited the lowest acidity index (100.9 mg KOH/g), although still above the ANP standard, and FT-IR spectroscopy confirmed the reduction of O-H and C=O groups, indicating efficient oxygen removal. Additionally, this bio-oil was characterized by a high fraction of hydrocarbons (61.5%) and a reduction of carboxylic acids to 6.45%, evidencing catalytic deoxygenation via decarboxylation, in contrast to the 54.78% hydrocarbons and 20.25% carboxylic acids obtained with 10% catalyst at 400 °C, which suggests active site saturation. Thus, the use of 5% zeolite at 500 °C yields the best quality bio-oil, representing the optimal condition for waste valorization, while the application of 10% zeolite at this temperature maximizes the liquid yield, reinforcing the sustainable potential of catalytic pyrolysis.

Keywords: thermocatalytic cracking, waste vegetable oil, biofuel.

## 1. INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea enfrenta um desafio crítico: reduzir a dependência de combustíveis fósseis, responsáveis por impactos ambientais severos, como o aquecimento global e a intensificação das mudanças climáticas [1]. A exploração desenfreada desses recursos não apenas esgota as reservas naturais, mas também amplifica crises ambientais, reforçando a urgência de transição para fontes renováveis e sustentáveis [2].

Nesse cenário, os biocombustíveis emergem como alternativa estratégica, abrangendo opções como biocombustíveis líquidos, biomassa sólida e biogás. Produzidos a partir de matérias-primas diversificadas, incluindo óleos vegetais e resíduos de óleos de fritura, eles contribuem para a mitigação de emissões de gases de efeito estufa e reduzem a pressão sobre recursos não renováveis [3]. O Brasil, com seu vasto potencial para energias renováveis, destaca-se nesse contexto, consolidando-se como líder na produção e uso de biocombustíveis, impulsionado por políticas e investimentos setoriais [4].

Dentre as tecnologias em ascensão, a pirólise ganha destaque por converter biomassa em bio-óleo, um composto volátil com propriedades semelhantes ao óleo diesel. Esse processo termoquímico, realizado em ambiente com baixo teor de oxigênio, decompõe a biomassa por aquecimento, gerando subprodutos como bio-carvão e gases não condensáveis [5]. A temperatura é um fator crítico: estudos indicam que a faixa entre 450 e 550 °C maximiza a produção de bio-óleo, embora variações dependam da matéria-prima e das condições operacionais [6]. Os bio-óleos de pirólise são compostos por alcanos, alcenos, alcanos contendo anéis, alcenos contendo anéis, cicloalcanos, cicloalcenos e aromáticos, e oxigenados incluindo ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois graxos, fenóis, aminas, amidas, éteres e ésteres [7].

Nesse contexto, o óleo de fritura residual surge como matéria-prima promissora. Além de abundante e de baixo custo, seu reaproveitamento evita problemas ambientais associados ao descarte inadequado, como poluição de solos e aquíferos [8]. Contudo, sua composição heterogênea exige ajustes nas condições de pirólise para otimizar a qualidade do bio-óleo. Para aprimorar a eficiência do processo, catalisadores como as zeólitas — minerais porosos com seletividade molecular — têm sido empregados. Produzidas a partir de rejeitos de caulim, essas estruturas catalíticas reduzem custos e impactos ambientais, além de potencializar reações como craqueamento e polimerização [9].

Este estudo buscou correlacionar condições térmicas com a eficiência da pirólise e as propriedades do bio-óleo derivado de óleo residual usando zeólita A + sodalita como catalisador. Para isso, avaliou-se o impacto das temperaturas (400 e 500 °C) e teor de catalisador (5-20%) no tempo de reação, nos rendimentos líquido, sólido e gasoso, e em parâmetros físico-químicos como índice de acidez, refração, densidade, pH e viscosidade. A composição química foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e espectroscopia de infravermelho (FT-IR), visando identificar compostos-chave e otimizar a aplicação do bio-óleo como substituto parcial de combustíveis fósseis.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida entre março e agosto de 2024 nos seguintes laboratórios: Laboratório de Termodinâmica Aplicada da Faculdade de Ciências Agrárias (UFAM), Laboratório de Química Orgânica (ULBRA) e Central Analítica (UEA).

Como matéria-prima para produção de diesel verde, o óleo residual de fritura foi armazenado em recipiente rígido de polietileno de alta densidade (5 L), mantido à temperatura ambiente em ambiente escuro e com controle de variações térmicas, visando preservar sua integridade até a etapa experimental.

A pirólise do óleo de fritura foi inicialmente conduzida sem catalisador, a 400 e 500 °C, para estabelecer os parâmetros basais. Em seguida, o processo foi repetido utilizando o catalisador zeólita A + sodalita (5, 10, 15 e 20% em peso do óleo), obtido a partir do rejeito de caulim e sintetizado conforme a metodologia de Farias et al. (2020) [10]. As reações foram realizadas nas mesmas temperaturas, conforme detalhado na Tabela 1. Antes do uso, o catalisador foi

submetido a secagem a 100 °C por 24 horas. Os experimentos seguiram a metodologia de Nascimento et al. (2021) [1] e de Oliveira et al. (2020) [11]. A Tabela 1 indica as condições operacionais em cada ensaio.

*Tabela 1: Experimentos realizados para produção de bio-óleo.*

<b>Matéria-prima</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Catalisador (%)</b>
Óleo de fritura	Nenhum	400	Nenhum
Óleo de fritura	Nenhum	500	Nenhum
Óleo de fritura	Zeólita A + sodalita	400	5%
Óleo de fritura	Zeólita A + sodalita	400	10%
Óleo de fritura	Zeólita A + sodalita	400	15%
Óleo de fritura	Zeólita A + sodalita	400	20%
Óleo de fritura	Zeólita A + sodalita	500	5%
Óleo de fritura	Zeólita A + sodalita	500	10%
Óleo de fritura	Zeólita A + sodalita	500	15%
Óleo de fritura	Zeólita A + sodalita	500	20%

## 2.1. Tratamento físico do óleo residual

O óleo residual de fritura foi pré-tratado por filtração (remoção de partículas sólidas e sedimentos) e secagem em estufa a 110 °C para reduzir o teor de água, adequando-o às condições de pirólise. O processo seguiu metodologia validada por Nascimento et al. (2021) [1], garantindo a qualidade da matéria-prima.

## 2.2. Craqueamento termocatalítico

Os ensaios de craqueamento termocatalítico foram conduzidos em reator batelada de aço inoxidável 304 (escala laboratorial). Em cada teste, 70 g de óleo residual foram misturados a 5, 10, 15 ou 20% m/m de catalisador e aquecidos a 10 °C/min até 400 °C ou 500 °C, com temperatura controlada por termopar e sistema de regulação Proporcional-Integral-Derivativo (PID).

As temperaturas no interior e topo do reator foram medidas a cada 5 minutos. Os gases gerados foram direcionados para exaustão, enquanto o coque permaneceu retido no reator. O produto líquido (PCL) foi condensado em sistema fechado durante a reação. A Figura 1 apresenta o equipamento de pirólise.

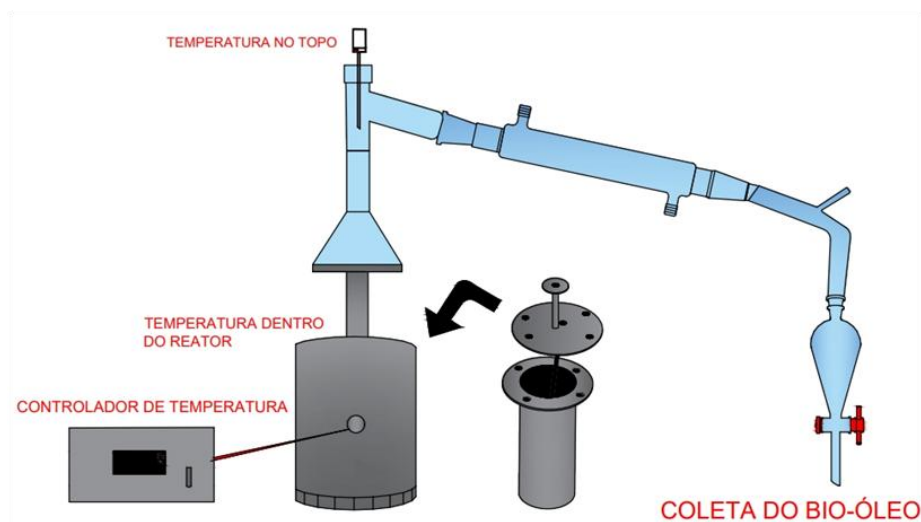


Figura 1: Fluxograma do processo de pirólise.

### 2.3. Rendimentos dos produtos obtidos após a pirólise do óleo de fritura

Após resfriamento, reator e frasco coletor com Produto Líquido (PCL) foram pesados para cálculo de rendimento via balanço de massa. As amostras de PCL foram armazenadas em frascos âmbar sob refrigeração até análises. Os rendimentos (líquido, gás e coque) foram determinados pelas Equações 1, 2 e 3, baseadas em dados experimentais.

$$\eta_{PCL} = \frac{PCL}{OP} \times 100 \quad \backslash(1\backslash)$$

$$\eta_{Coque} = \frac{Coque}{OP} \times 100 \quad \backslash(2\backslash)$$

$$\eta_{Gás} = 100 - \backslash(\eta_{PCL} + \eta_{Coque}\backslash) \quad \backslash(3\backslash)$$

Onde PCL = Produto Líquido, OP = Óleo Purificado, Coke = Resíduo sólido e  $\eta$  = Rendimento

### 2.4. Caracterização físico-química dos produtos

O índice de acidez (IA) foi determinado conforme o método Cd 3d-63 da American Oil Chemists' Society [12], que quantifica ácidos graxos livres por titulação potenciométrica. O índice de refração (IR) foi medido em temperatura ambiente (20 °C) utilizando um refratômetro de bancada Abbé, previamente calibrado com água destilada (IR = 1,333), seguindo o método Cc 7-25 [12].

A massa específica foi determinada por adaptação da norma 985.19 da Association of Official Analytical Chemists [13], empregando um picnômetro de 10 mL e pesagem em balança analítica de alta precisão. O pH foi mensurado em triplicata, em temperatura ambiente, com um pHmetro de bancada previamente calibrado com soluções-tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0.

A viscosidade cinemática foi avaliada seguindo as normas ISO 3105 (1994) [14], ASTM 446 (2019) [15] e ASTM D 2515 (2011) [16], utilizando um viscosímetro capilar tipo Ostwald (número 300), com controle de temperatura a 40 °C ± 0,1 °C.

### 2.5. Caracterização das propriedades composicionais dos produtos

A análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) foi realizada em equipamento Shimadzu (GCMS-TQ8050 NX), equipado com uma coluna capilar de sílica fundida SH-I-5Sil MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm). As condições operacionais

incluíram: temperatura do injetor de 280 °C, modo de injeção split (1:30), e volume injetado de 0,5 µL. O programa de temperatura do forno iniciou em 60 °C, com gradientes de 5 °C·min<sup>-1</sup> até 200 °C, 20 °C·min<sup>-1</sup> até 230 °C e 10 °C·min<sup>-1</sup> até 280 °C, mantendo esta temperatura por 5 minutos. O detector de massas operou em modo de ionização por impacto eletrônico (70 eV), com varredura de massa entre 40 e 600 m/z. A identificação dos compostos foi realizada por comparação com a biblioteca NIST20 (2020) [17], e a quantificação relativa expressa em percentual de área do cromatograma.

Para a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), utilizou-se o espectrômetro IRAffinity-1S (Shimadzu), equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram registrados na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 70 varreduras acumuladas para redução de ruído. A análise dos grupos funcionais foi realizada via software LabSolutions IR [18], com correção de linha de base e ajuste de picos por deconvolução.

## 2.6. Análise estatística

Os resultados obtidos foram analisados pela análise variância (ANOVA) e as diferenças de médias foram comparadas por teste tukey ao nível de 5% de probabilidade. Os constituintes mais importantes passaram por análises através do programa Origin 8.0 [19].

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Análises físico-químicas do óleo de fritura

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises físico-químicas do óleo de fritura residual, comparando as propriedades do óleo não tratado e do óleo submetido ao tratamento térmico.

*Tabela 2: Caracterização físico-química do óleo de fritura.*

<b>Análises físico-químicas</b>	<b>Óleo não tratado</b>	<b>Óleo tratado</b>
<b>Índice de acidez (mg KOH/g)</b>	103,78 ± 0,4 <sup>a</sup>	142,35 ± 0,2 <sup>b</sup>
<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,9 ± 0,0012 <sup>a</sup>	0,876 ± 0,0012 <sup>b</sup>
<b>pH</b>	5,11 ± 0,0 <sup>a</sup>	4,94 ± 0,0 <sup>b</sup>
<b>Viscosidade (mm<sup>2</sup>/s)</b>	21,91 ± 0,14 <sup>a</sup>	23,6 ± 0,14 <sup>b</sup>

Valores representam média ± desvio padrão. Letras distintas (a, b) na mesma linha indicam diferenças significativas (p < 0,05) entre os tratamentos.

Foi observado um aumento significativo no índice de acidez, que passou de 103,78 ± 0,4 mg KOH/g (óleo não tratado) para 142,35 ± 0,2 mg KOH/g (óleo tratado). Esse incremento indica a formação de ácidos graxos livres durante o processo térmico, provavelmente decorrente da degradação oxidativa dos triglicerídeos após repetidos ciclos de fritura por imersão, conforme destacado por Silva et al. (2022) [20].

O pH do óleo apresentou redução de 5,11 para 4,94 após o tratamento, sugerindo uma leve acidificação. Ambos os valores são inferiores ao pH de 5,88 reportado por Sharma et al. (2021) [21] para óleos residuais mistos, o que pode ser atribuído à liberação de compostos ácidos durante a fritura de alimentos, como ácidos graxos oxidados e resíduos orgânicos, que alteram as propriedades químicas do óleo.

A massa específica reduziu de 0,900 ± 0,0012 g/cm<sup>3</sup> para 0,876 ± 0,0012 g/cm<sup>3</sup>, valor notavelmente inferior ao registrado por Souza Filho et al. (2023) [22], que foi de 0,9257 g/cm<sup>3</sup>.

Essa diminuição pode estar associada à perda de componentes voláteis ou à fragmentação de moléculas lipídicas durante o tratamento térmico.

Além disso, a viscosidade do óleo aumentou de  $21,91 \pm 0,14$  para  $23,60 \pm 0,14$  mm<sup>2</sup>/s, indicando que o óleo se tornou mais viscoso após o tratamento térmico. O aumento observado neste parâmetro pode ter sido causado pela degradação do óleo residual, decorrente do uso excessivo e da exposição a altas temperaturas. Esse valor aproxima-se do 26,27 mm<sup>2</sup>/s reportado por Dirane et al. (2023) [23].

### 3.2. Temperatura durante craqueamento termocatalítico

Este estudo analisou o comportamento das temperaturas no reator (T reator) e no topo (T topo) durante o craqueamento termocatalítico. Observou-se que, a 400 °C e 500 °C, as temperaturas variam linearmente ao longo do tempo (Figuras 2, 3 e 4), apresentando, contudo, diferenças entre a fase inicial e a fase avançada. Esses resultados são semelhantes com os de Mohabeer et al. (2024) [24], que estudaram a pirólise de resíduos oleosos e mostraram que 500 °C é a temperatura crítica para controlar a transferência de massa e energia no sistema. A diferença entre T reator e T topo auxilia na compreensão da velocidade da reação e como o calor se distribui no processo. Conclui-se que o monitoramento dessas temperaturas é essencial para aumentar a eficiência e a estabilidade do craqueamento.

Na primeira fase (0 a 45 minutos), o coeficiente angular da temperatura no topo (T topo) manteve-se estável em todos os experimentos de craqueamento, indicando uma condição térmica equilibrada no reator durante esse período. Na segunda fase, correspondente ao início efetivo da reação, houve uma mudança abrupta no coeficiente angular, sinalizando a ativação termodinâmica da pirólise em todas as amostras analisadas (Figura 2). Esse comportamento está em concordância com estudos anteriores, como o de Nascimento et al. (2021) [1], que também relatou transições bruscas nos perfis térmicos durante processos de pirólise, associadas à decomposição acelerada de compostos orgânicos após a estabilização inicial.

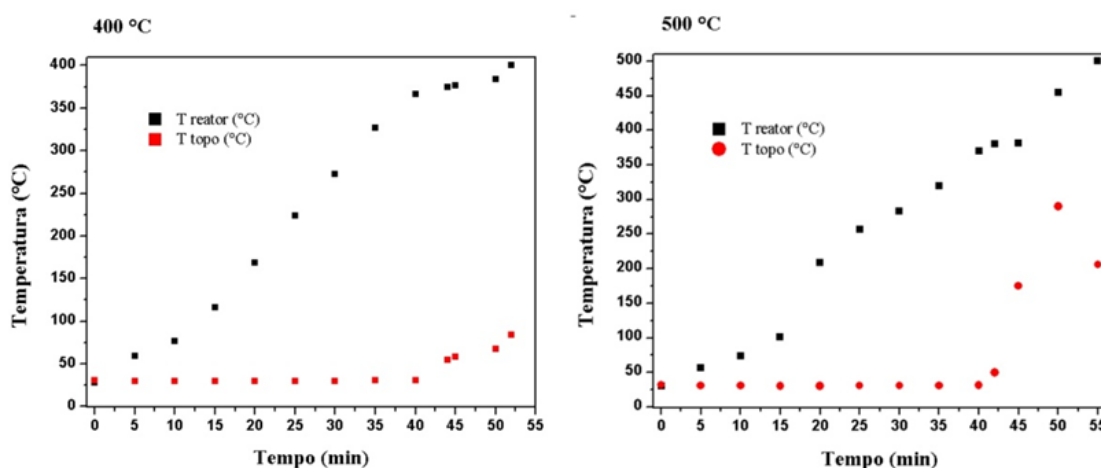


Figura 2: Variações de temperatura nos processos sem catalisador.

Os experimentos sem catalisador (Figura 2) apresentaram temperaturas de reator mais elevadas (375–381 °C) aos valores reportados por Oliveira e Oliveira (2019) [25] e Nascimento et al. (2021) [1], que indicaram temperaturas de 367,66 °C e 364,5 °C, respectivamente. Kraiem et al. (2016) [26] validaram que a faixa de 500 °C é crítica para maximizar a produção de bio-óleo em sistemas não catalíticos, apesar dos desafios associados à acidez elevada.

Nos experimentos com zeólita A + sodalita a 400 °C (Figura 3), os tempos e temperaturas iniciais de reação variaram conforme a concentração do catalisador: para 5%, o tempo foi de 38 minutos (T reator = 382 °C; T topo = 115 °C); para 10%, 50 minutos (T reator = 372 °C;

T topo = 38,6 °C); para 15%, 43 minutos (T reator = 375 °C; T topo = 53 °C); e para 20%, 41 minutos (T reator = 370 °C; T topo = 51 °C). Essas variações condizem com estudos anteriores, como o de Onwudili et al. (2019) [27], que identificaram que concentrações mais altas de zeólita redistribuem o calor no sistema, reduzindo a temperatura do topo e prolongando o tempo de início da reação devido à maior área catalítica.

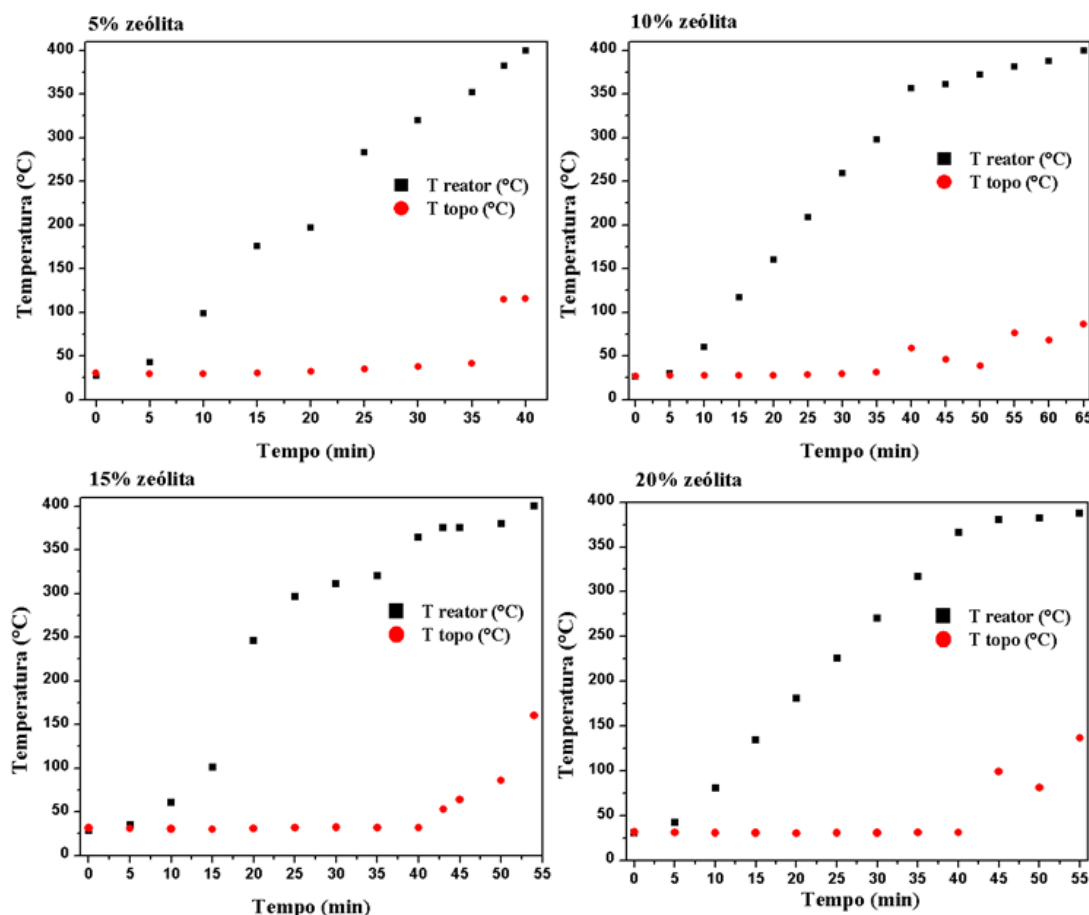


Figura 3: Variações nos teores da zeólita a 400 °C.

Nos experimentos realizados a 500 °C, observou-se uma variação significativa nas temperaturas e tempos de reação em função de diferentes concentrações de zeólita A + sodalita (Figura 4). Para uma concentração de 5%, o tempo de reação foi de 44 minutos, com a temperatura do reator atingindo 389 °C e a temperatura do topo de 96 °C. Com 10% de zeólita A + sodalita, o tempo de reação foi de 42 minutos, e a temperatura do topo caiu para 56 °C, enquanto a do reator permaneceu em 386 °C. Para concentrações de 15% e 20%, os tempos de reação foram de 29 e 48 minutos, respectivamente, com temperaturas do reator variando entre 329 a 377 °C, e do topo entre 40 e 55 °C (Figura 4). Esses resultados podem ser interpretados à luz dos gradientes térmicos em reatores heterogêneos, nos quais a concentração de sólidos (zeólita) influencia a transferência de calor e a dinâmica do fluxo de reagentes [28].

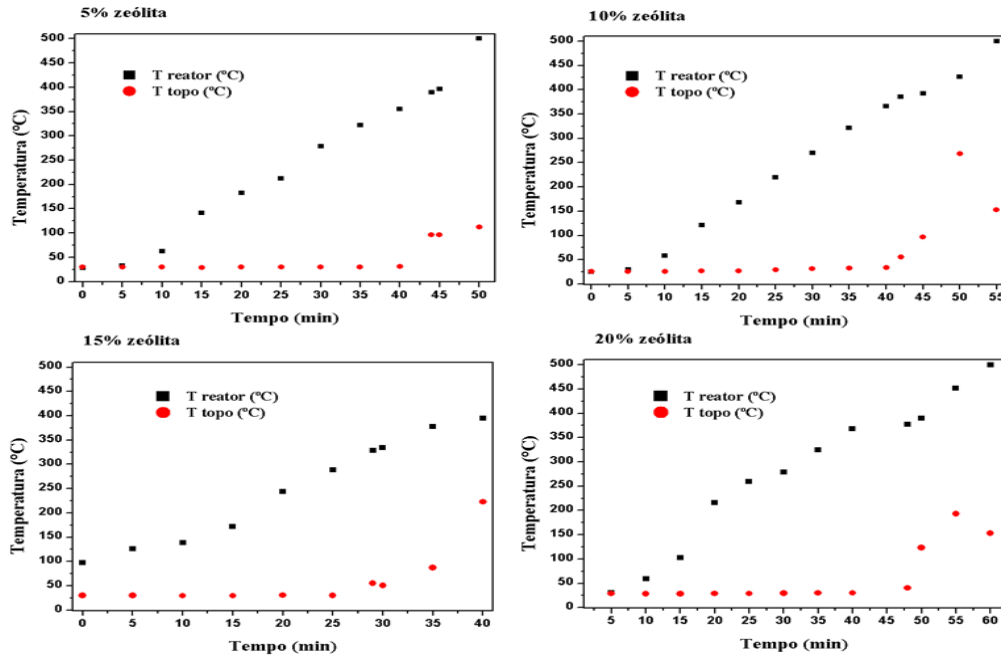


Figura 4: Variações nos teores da zeólita a 500 °C.

### 3.3. Rendimento dos produtos

As Tabelas 3 e 4 resumizam os rendimentos percentuais dos produtos sólidos (coque), líquidos (bio-óleo) e gasosos gerados durante o craqueamento termocatalítico de bio-óleos residuais, conduzido a 400 °C e 500 °C.

Tabela 3: Rendimento dos produtos a partir do craqueamento a 400 °C.

Teor do catalisador	Rendimento sólido (%)	Rendimento líquido (%)	Rendimento gasoso (%)
Sem catalisador	57,65	33,71	8,64
5% zeólita A + sodalita	4,79	42,7	52,51
10% zeólita A + sodalita	7,09	48,35	44,56
15% zeólita A + sodalita	1,11	37,85	61,04
20% zeólita A + sodalita	4,46	46,31	49,23

Os resultados deste estudo evidenciaram que a temperatura e a presença do catalisador (zeólita A + sodalita) são determinantes na distribuição dos rendimentos dos produtos sólidos, líquidos e gasosos durante o craqueamento termocatalítico de bio-óleos. A Tabela 3 revelou que todos os processos catalíticos apresentaram rendimentos líquidos superiores a 37%, com destaque para as concentrações de 10% e 20% de zeólita A + sodalita, que alcançaram 48,35% e 46,31%, respectivamente. Esse comportamento sugere que a presença do catalisador favorece a conversão do óleo em biocombustível líquido, possivelmente por facilitar a reorganização molecular na fase gasosa, conforme proposto por Oliveira e Oliveira (2019) [25] em estudos com carbonato de sódio.

Contudo, a 400 °C, mesmo com a presença do catalisador, a conversão foi parcial, indicando que temperaturas moderadas são insuficientes para pirólise completa, conforme observado por Ahmed et al. (2022) [29]. Essa discrepância também pode estar associada à natureza termorresistente do óleo de fritura residual, que exige maior aporte energético para sua decomposição, conforme demonstrado por Kumar et al. (2025) [30].



Tabela 4: Rendimento dos produtos a partir do craqueamento a 500 °C.

Teor do catalisador	Rendimento sólido (%)	Rendimento líquido (%)	Rendimento gasoso (%)
Sem catalisador	10,77	83,81	5,42
5% zeólita A + sodalita	1,91	54,24	43,85
10% zeólita A + sodalita	0,25	94,21	5,54
15% zeólita A + sodalita	1,02	83,32	15,66
20% zeólita A + sodalita	1,12	88,51	10,37

A elevação da temperatura para 500 °C (Tabela 4) potencializou a eficiência catalítica: o rendimento líquido atingiu 94,21% com 10% de zeólita A + sodalita, valor significativamente superior aos 83,81% obtidos sem catalisador. Esse resultado está alinhado com Jamilatun et al. (2020) [31], que observaram um aumento de 18,45% no rendimento de bio-óleo a 500 °C em comparação com temperaturas inferiores (300–450 °C), atribuindo-o à decomposição mais eficiente de compostos complexos. Além disso, a redução simultânea na fração gasosa do estudo de Jamilatun et al. (2020) [31] a 500 °C (29,54%) corrobora os dados deste estudo, indicando que temperaturas mais elevadas minimizam a formação de resíduos gasosos.

A influência térmica também foi confirmada por Tsai et al. (2007) [32], que reportaram um aumento no rendimento de óleo de 11,26% para 35,92% ao elevar a temperatura de pirólise de 400 °C para 500 °C. No presente trabalho, a temperatura de 500 °C mostrou-se crítica não apenas para maximizar o rendimento líquido, com destaque para os 94,21% obtidos com 10% de zeólita A + sodalita, mas também para garantir uma conversão mais completa do óleo residual, reduzindo a formação de subprodutos indesejados. Essa tendência foi validada por Stegen e Kaparaju (2020) [33], que identificaram 500 °C como a temperatura ideal para a produção de bio-óleo (56,6% em massa) durante a pirólise de bagaço de cana.

### 3.4. Análises físico-químicas dos bio-óleos produzidos

As Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados das análises físico-químicas realizadas nos bio-óleos.

Tabela 5: Análises físico-químicas dos produtos obtidos após craqueamento a 400 °C.

Análises físico-químicas	Sem catalisador	5% zeólita	10% zeólita	15% zeólita	20% zeólita
Índice de acidez (mg KOH/g)	278,7 ± 0,35 <sup>a</sup>	149,3 ± 1,4 <sup>b</sup>	169,3 ± 1,05 <sup>c</sup>	172,5 ± 1,4 <sup>d</sup>	169 ± 1,4 <sup>c</sup>
Índice de refração	1,4529 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,463 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,455 ± 0,0 <sup>c</sup>	1,348 ± 0,0 <sup>d</sup>	1,3484 ± 0,0 <sup>e</sup>
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	0,8630 ± 0,0008 <sup>a</sup>	0,8692 ± 0,0019 <sup>b</sup>	0,86 ± 0,0021 <sup>a</sup>	0,8719 ± 0,002 <sup>b</sup>	0,8582 ± 0,0018 <sup>a</sup>
pH	3,76 ± 0,0 <sup>a</sup>	3,45 ± 0,0 <sup>b</sup>	3,7 ± 0,0 <sup>c</sup>	3,43 ± 0,0 <sup>d</sup>	3,99 ± 0,0 <sup>c</sup>
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	6,17 ± 0,14 <sup>ab</sup>	8,83 ± 0,14 <sup>c</sup>	6,42 ± 0,14 <sup>a</sup>	7,63 ± 0,4 <sup>d</sup>	5,5 ± 0,0 <sup>b</sup>

Valores representam média ± desvio padrão. Letras distintas (a, b, c, d, e) na mesma linha indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos.

A tabela 5 evidencia que a adição de zeólita A + sodalita em processos de craqueamento a 400 °C demonstra efeitos significativos na redução da acidez e na composição molecular dos produtos. Por exemplo, o uso de 5% de zeólita A + sodalita reduziu o índice de acidez de 278,7 para 149,3 mg KOH/g, indicando que a estrutura porosa do catalisador facilita a neutralização de ácidos graxos livres por meio de reações como a descarboxilação [34]. Esse mecanismo é ampliado em temperaturas mais elevadas, onde a energia térmica favorece a degradação de moléculas complexas em hidrocarbonetos leves, como parafinas, reduzindo também o índice de refração (1,348–1,3484 com 15–20% de zeólita). A massa específica mais baixa observada com 20% de zeólita (0,8582 g/cm<sup>3</sup>) reforça a formação de compostos menos densos, alinhando-se com estudos que destacam a eficiência de zeólitas como a ZSM-23 na quebra seletiva de cadeias carbônicas [35].

A temperatura de 400 °C, embora inferior à utilizada em processos industriais (500–600 °C), permite que a zeólita atue como catalisador eficiente. O aumento do pH (3,99 com 20% de zeólita) está associado à neutralização de ácidos carboxílicos pelos sítios básicos ativados termicamente, um fenômeno observado em zeólitas modificadas com metais como Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> [34]. Por outro lado, a viscosidade elevada com 5% de zeólita (8,83 mm<sup>2</sup>/s) sugere a formação de oligômeros intermediários, comum em condições térmicas subótimas, onde a energia insuficiente limita a degradação completa das moléculas. Estudos com ZSM-5 destacam que a microporosidade e a hidrofobicidade do catalisador são críticas para minimizar a adsorção de água e coque, fatores que influenciam a estabilidade do processo [36].

Tabela 6: Análises físico-químicas dos produtos obtidos após craqueamento a 500 °C.

Análises físico-químicas	Sem catalisador	5% zeólita	10% zeólita	15% zeólita	20% zeólita
Índice de acidez (mg KOH/g)	177,7 ± 0,35 <sup>a</sup>	100,9 ± 0,0 <sup>b</sup>	127,2 ± 1,7 <sup>c</sup>	112,2 ± 0,0 <sup>d</sup>	121,3 ± 0,7 <sup>c</sup>
Índice de refração	1,4713 ± 0,0 <sup>a</sup>	1,476 ± 0,0 <sup>b</sup>	1,4718 ± 0,0 <sup>c</sup>	1,4715 ± 0,0 <sup>ac</sup>	1,4705 ± 0,0 <sup>d</sup>
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	0,87 ± 0,0006 <sup>a</sup>	0,8679 ± 0,0006 <sup>a</sup>	0,8677 ± 0,001 <sup>a</sup>	0,8616 ± 0,0002 <sup>b</sup>	0,8589 ± 0,0028 <sup>b</sup>
pH	3,17 ± 0,0 <sup>a</sup>	3,55 ± 0,0 <sup>b</sup>	3,74 ± 0,0 <sup>c</sup>	3,61 ± 0,0 <sup>d</sup>	3,91 ± 0,0 <sup>c</sup>
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	10,08 ± 0,14 <sup>ab</sup>	10,58 ± 0,14 <sup>a</sup>	9,83 ± 0,14 <sup>bc</sup>	9,67 ± 0,14 <sup>bc</sup>	9,58 ± 0,14 <sup>c</sup>

Valores representam média ± desvio padrão. Letras distintas (a, b, c, d, e) na mesma linha indicam diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos.

A elevação da temperatura para 500 °C intensificou a eficiência do craqueamento catalítico, especialmente na redução da acidez. O uso de 5% de zeólita A + sodalita resultou no menor índice de acidez (100,9 mg KOH/g), comparado ao produto sem catalisador (177,7 mg KOH/g), indicando que a temperatura elevada potencializa reações como descarboxilação e craqueamento seletivo, que convertem ácidos graxos em hidrocarbonetos neutros [37]. Estudos em condições similares, como o de Dada et al. (2022) [38], demonstraram que catalisadores zeolíticos promovem maior formação de frações leves (gasolina, querosene) em temperaturas moderadas, mas a 500 °C, a energia térmica adicional otimiza a degradação de moléculas complexas, reduzindo a acidez residual. Apesar disso, os valores ainda superam o limite de 50 mg KOH/g estabelecido pela ANP [39], sugerindo que mesmo em altas temperaturas, a neutralização completa exige ajustes catalíticos ou pós-tratamentos.

Além da acidez, a temperatura também influenciou a massa específica e a viscosidade. A redução da densidade com 20% de zeólita A + sodalita (0,8589 g/cm<sup>3</sup>) reflete a geração de hidrocarbonetos leves, como parafinas, resultado da fragmentação eficiente de triglicerídeos em

condições termodinâmicas elevadas [40]. Enquanto a viscosidade mais alta nos produtos com catalisador (exceto 5% de zeólita A+ sodalita) pode estar ligada à formação de oligômeros intermediários, comum quando a energia térmica não é suficiente para degradação completa das cadeias carbônicas, mesmo a 500 °C [41].

Os desafios residuais, como acidez elevada e viscosidade abaixo do padrão ANP, destacam a complexa interação entre temperatura, carga catalítica e composição da matéria-prima. Embora a temperatura de 500 °C tenha melhorado a quebra molecular, fatores como a presença de contaminantes no óleo residual ou a seletividade da zeólita para determinadas reações podem limitar a eficácia [42]. Estudos sugerem que a combinação de zeólitas hierárquicas e temperaturas entre 450–550 °C pode otimizar a conversão, reduzindo o coque e melhorando a qualidade do biocombustível. Além disso, etapas pós-tratamento, como destilação fracionada, são recomendadas para ajustar parâmetros críticos, alinhando os produtos às especificações industriais [43].

### 3.5. Análises composicionais dos produtos craqueados

#### 3.5.1 Espectroscopia na região de infravermelho (FT-IR)

As Figuras 5 e 6 apresentam as análises espectrométricas dos produtos craqueados.

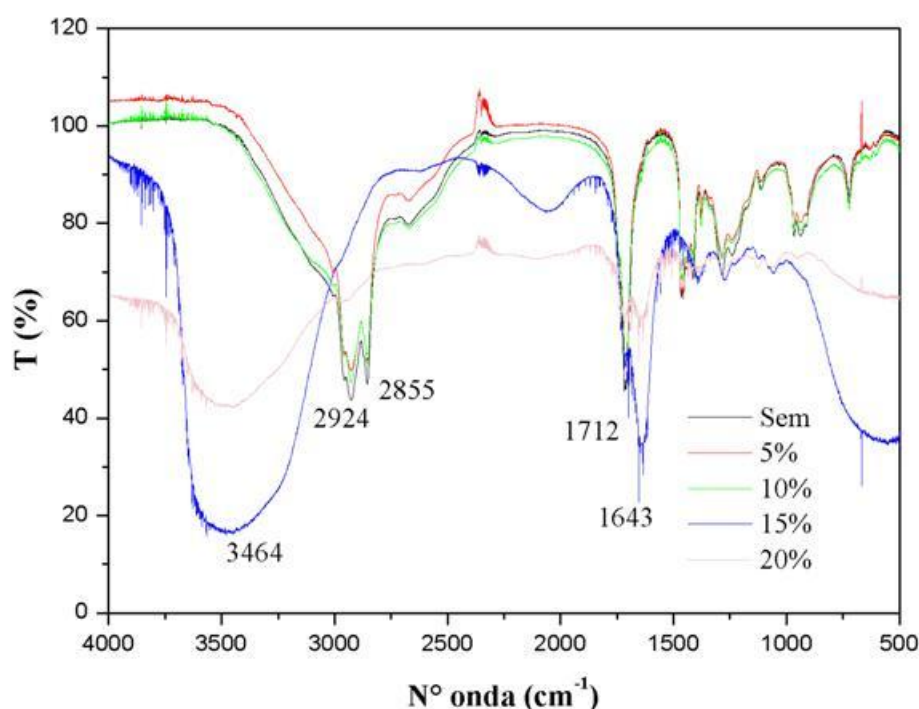


Figura 5: IV dos produtos craqueados a 400 °C.

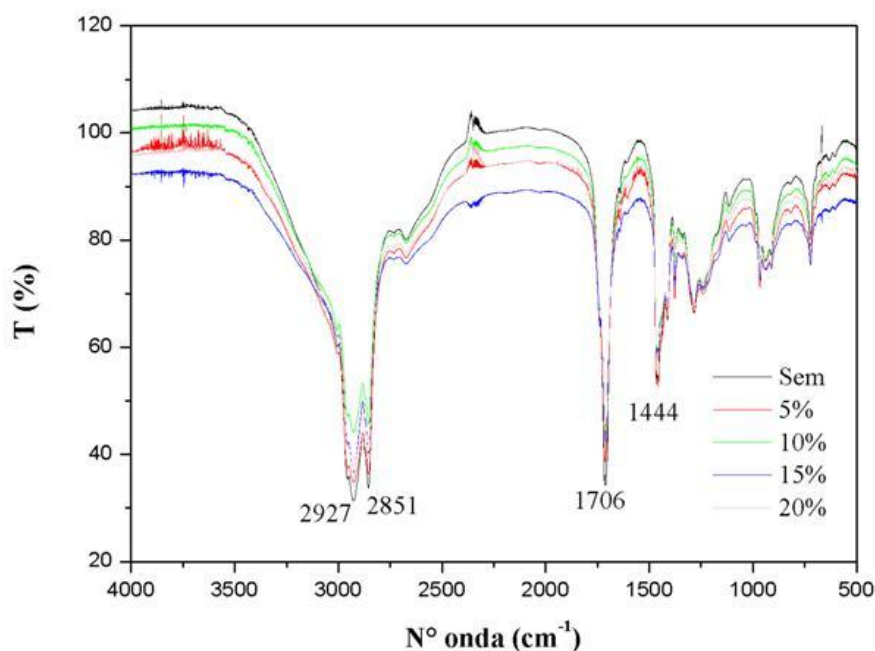


Figura 6: IV dos produtos craqueados a 500 °C.

Nos teores de 15% e 20% de zeólita A + sodalita a 400 °C, observou-se o alongamento da banda em 3460  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído ao grupo hidroxila (O-H), comportamento semelhante ao relatado por Castro et al. (2021) [44]. Esse fenômeno está relacionado à interação entre a zeólita A + sodalita e os compostos polares do bio-óleo, cujas propriedades variam conforme a concentração do catalisador [45]. A 500 °C, essa banda apresenta redução significativa de intensidade, indicando que temperaturas elevadas favorecem a desidratação e a decomposição de compostos oxigenados, como álcoois e fenóis. Isso resulta em um bio-óleo com menor teor de umidade, comportamento condizente com estudos que associam o aumento da temperatura (400–600 °C) à otimização do rendimento do líquido de pirólise e à redução de grupos funcionais polares [46].

Além disso, observa-se a diminuição da intensidade dos picos de alongamentos C-H alifáticos (2924–2927  $\text{cm}^{-1}$ ) com o aumento da concentração de zeólita A + sodalita (de 5% a 20%), sugerindo que a catálise promove a quebra de cadeias alifáticas longas, gerando hidrocarbonetos mais leves [26]. Esse efeito é amplificado a 500 °C, onde a maior energia térmica potencializa a atividade da zeólita, acelerando reações de craqueamento e isomerização. Catalisadores à base de zeólita Beta, por exemplo, são conhecidos por sua alta estabilidade térmica e capacidade de manter atividade catalítica mesmo em condições severas, favorecendo a produção de frações voláteis [47].

A redução da intensidade dos picos de carbonilas C=O (1712–1706  $\text{cm}^{-1}$ ) com a adição de zeólita indica menor formação de ácidos carboxílicos, provavelmente devido à desoxigenação catalítica. A 500 °C, essa redução torna-se mais pronunciada, especialmente em teores de 15% e 20% de zeólita, sugerindo que temperaturas elevadas intensificam a remoção de oxigênio por meio de descarboxilação. Trabalhos com zeólitas modificadas por metais destacam que a combinação de alta temperatura e sítios ácidos do catalisador favorece a conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos [48].

Por fim, o aumento da intensidade do pico de ligações C=C (1643  $\text{cm}^{-1}$ ) em altas concentrações de zeólita a 500 °C está associado à formação de compostos aromáticos, como benzeno e tolueno. A zeólita atua como promotora de reações de desidrogenação e ciclização, principalmente em temperaturas acima de 400 °C, onde a energia térmica facilita a reorganização de cadeias lineares em estruturas aromáticas. Estudos sobre pirólise catalítica demonstram que a combinação de zeólitas e temperaturas entre 450–550 °C maximiza a produção de hidrocarbonetos aromáticos, alinhando-se aos resultados observados [48].

Dessa forma, a zeólita A + sodalita a 500 °C mostrou-se eficaz devido à sinergia entre alta energia térmica e atividade catalítica, intensificando a quebra de moléculas complexas (redução de grupos O-H e C=O) e a remoção de oxigênio, conforme observado por espectroscopia. Cargas moderadas de catalisador demonstraram equilibrar desoxigenação e formação de hidrocarbonetos leves/aromáticos, enquanto teores elevados podem induzir efeitos competitivos, como polimerização parcial, limitando a eficiência global. Esse comportamento está alinhado a estudos que destacam a importância de dosagem catalítica otimizada em processos severos [47, 48].

### 3.5.2 Cromatografia gasosa (CG-MS)

Os produtos craqueados foram submetidos a uma triagem estratégica para análise cromatográfica, priorizando amostras que apresentaram variações significativas nos parâmetros críticos do processo, como rendimento de líquido orgânico, perfil de distribuição de frações (gasosa, líquida e residual) e correlação com dados físico-químicos e espectrométricos. As Tabelas 7, 8 e 9 ilustram os resultados das análises cromatográficas realizadas nos produtos obtidos.

Os dados cromatográficos (Tabelas 7, 8 e 9) evidenciam que a sinergia entre temperatura e carga catalítica modula drasticamente a seletividade do craqueamento termocatalítico. Em condições não catalíticas (Tabela 7), a elevação da temperatura de 400 °C para 500 °C promoveu aumento de 41,86% para 48,38% nos hidrocarbonetos, com destaque para olefínicos e aromáticos, que aumentaram 5,35% e 2,77%, respectivamente. corroborando a tendência de desidrogenação e ciclização em altas temperaturas [6]. Entretanto, a persistência de 51,62% de oxigenados revela limitações termodinâmicas na desoxigenação completa, mesmo a 500 °C.

A introdução de 5% de zeólita (Tabela 8) otimizou a desoxigenação, reduzindo ácidos carboxílicos de 30,56% (sem catalisador) para 6,45% a 500 °C, com concomitante aumento de aromáticos (4,72%) e hidrocarbonetos totais (61,5%). Esse comportamento sugere que a zeólita atua não apenas na descarboxilação, mas também na desidratação de álcoois, convertendo-os em olefínicos (29,44%) [49].

Tabela 7: Cromatografia gasosa do PLO realizada sem catalisador.

Grupos de produtos	Quantidade (% Área) 400 °C sem catalisador	Quantidade (% Área) 500 °C sem catalisador
<b>Hidrocarbonetos</b>	<b>41,86</b>	<b>48,38</b>
Acetilênicos	1,04	0,49
Aromáticos	1,17	3,94
Naftênicos	3,31	5,83
Olefínicos	22,58	27,93
Parafínicos normais	12,68	9,20
Parafínicos ramificados	1,09	0,99
<b>Compostos oxigenados</b>	<b>58,14</b>	<b>51,62</b>
Ácidos carboxílicos	23,76	30,56
Álcoois	27,40	13,90
Aldeídos	0,17	0,11
Cetonas	0,21	1,34
Ésteres	4,24	4,58
Éteres	0,13	0
Outros	2,22	1,12
<b>Total</b>	<b>100</b>	

Tabela 8: Cromatografia gasosa do PLO realizada com adição de 5% de zeólita A + sodalita.

Grupos de produtos	Quantidade (% Área) 400 °C 5% zeólita	Quantidade (% Área) 500 °C 5% zeólita
<b>Hidrocarbonetos</b>	<b>59,05</b>	<b>61,5</b>
Acetilênicos	1,02	1,05
Aromáticos	0,68	4,72
Naftênicos	5,24	5,06
Olefinicos	32,84	29,44
Parafínicos normais	19,03	18,37
Parafínicos ramificados	0,24	2,87
<b>Compostos oxigenados</b>	<b>40,95</b>	<b>38,5</b>
Ácidos carboxílicos	18,66	6,45
Álcoois	17,94	27,77
Aldeídos	0,06	0
Cetonas	0,67	1,45
Ésteres	3,46	2,45
Éteres	0,16	0,39
<b>Total</b>	<b>100</b>	

Contrastando, o aumento para 10% de zeólita (Tabela 9) resultou em menor eficiência catalítica a 400 °C em comparação com o teor de 5%: hidrocarbonetos caíram para 54,78% e ácidos carboxílicos aumentaram para 20,25%. Esse efeito paradoxal pode ser atribuído à saturação de sítios ativos, favorecendo a polimerização de intermediários e reduzindo a disponibilidade de superfície para desoxigenação [50]. A 500 °C, entretanto, a carga de 10% de zeólita manteve hidrocarbonetos elevados (58,79%) e reduziu ácidos carboxílicos para 15,27%, indicando que a energia térmica compensa a saturação catalítica.

Tabela 9: Cromatografia gasosa do PLO realizada com adição de 5% de zeólita A + sodalita.

Grupo de produtos	Quantidade (% Área) 400 °C 10% zeólita	Quantidade (% Área) 500 °C 10% zeólita
<b>Hidrocarbonetos</b>	<b>54,78</b>	<b>58,79</b>
Acetilênicos	0,25	0,80
Aromáticos	1,74	0,68
Naftênicos	5,13	6,63
Olefinicos	32,82	34,82
Parafínicos normais	13,50	15,85
Parafínicos ramificados	1,35	0
<b>Compostos oxigenados</b>	<b>45,22</b>	<b>41,21</b>
Ácidos carboxílicos	20,25	15,27
Álcoois	20,30	19,93
Aldeídos	0,34	0
Cetonas	0,18	0
Ésteres	3,87	5,86
Éteres	0,27	0
Outros	0	0,15
<b>Total</b>	<b>100</b>	

A formação preferencial de olefinicos sobre parafinicos ramificados em todas as condições catalíticas reforça a seletividade da zeólita A + sodalita para rotas de craqueamento típicas de catalisadores mesoporosos [27]. Contudo, a baixa produção de aromáticos em comparação com zeólitas como ZSM-5 sugere limitações na capacidade de ciclização [31].

Dessa forma, os dados revelam um equilíbrio crítico: 5% de zeólita a 500 °C maximiza hidrocarbonetos (61,50%) e minimiza oxigenados, enquanto um maior teor introduz complexidade termodinâmica, exigindo ajustes na relação temperatura/catalisador para evitar perdas de eficiência.

#### 4. CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou que o tratamento térmico e o uso de catalisadores à base de zeólita A+sodalita são estratégias eficazes para converter óleo de fritura residual em biocombustíveis, evidenciando que a elevação da temperatura para 500 °C, especialmente com uma carga catalítica de 5%, otimiza a conversão do óleo em bio-óleo, reduzindo significativamente a acidez e promovendo a formação de hidrocarbonetos leves. Além disso, os resultados revelam que a variação na concentração do catalisador influencia a distribuição dos produtos, modulando as reações de desoxigenação e craqueamento, e que o monitoramento das temperaturas no reator e no topo é fundamental para garantir a eficiência e estabilidade do processo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Termodinâmica aplicada (LABTERMO), situado na Universidade Federal do Amazonas, à Universidade Luterana do Brasil (ULBRA) e à Central de Análises Químicas da Universidade Estadual do Amazonas (UEA) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM).

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Nascimento JP, Silva GHB, Pereira AM, Souza LSS, Castro DAR, Duvoisin Junior S, et al. Beneficiamento do óleo residual de fritura para produção de biocombustível catalisado com lama vermelha. *Sci Amazon*. 2021 Sep;10(1):10-22.
2. Duarte V, Valentini MH, Santos GB, Nadaletti W, Vieira B. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. *Meio Ambiente (Brasil)*. 2022 Nov;2(4):50-68. doi: 10.5281/ZENODO.7325288
3. Coelho FLL, Santos IO, Paixão DC, Lhamas DEL, Rodrigues G, Suffredini DFP, et al. Produção de biodiesel de óleo de fritura residual em um módulo didático de biodiesel. *Braz J Dev*. 2020 May;6(5):28844-51. doi:10.34117/bjdv6n5-363
4. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Biocombustíveis [Internet]. Brasília (DF): ANP; 11 dez 2020 [citado em 27 jan 2025]. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis>
5. Abdullah, Apriyanti M, Sunardi, Santoso UT, Junaidi AB, Aditiya D, Irawati U. Pyrolysis of palm oil using zeolite catalyst and characterization of the boil-oil. *Green Process Synth*. 2019 May;8(1):649-58. doi: 10.1515/gps-2019-0035
6. Guedes RE, Luna AS, Torres AR. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: a review. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2018 Jan;129:134-49. doi: 10.1016/j.jaap.2017.11.019
7. Bernar LP, Ferreira CC, Costa AFF, Ribeiro HJS, Santos WGD, Pereira LM, et al. Catalytic upgrading of residual fat pyrolysis vapors over activated carbon pellets into hydrocarbons-like fuels in a two-stage reactor: analysis of hydrocarbons composition and physical-chemistry properties. *Energies*. 2022 Jun 23;15(13):4587. doi: 10.3390/en15134587
8. Joshi JR, Bhandari KK, Patel JV. Waste cooking oil as a promising source for bio lubricants - A review. *J Indian Chem Soc*. 2023 Jan;100(1):100820. doi: 10.1016/j.jics.2022.100820
9. Xu L, Li Y, Liao M, Song Q, Wang C, Weng J, et al. Catalytic pyrolysis of waste cooking oil for hydrogen-rich syngas production over bimetallic Fe-Ru/ZSM-5 catalyst. *Fuel Process Technol*. 2023 Aug;247:107812. doi: 10.1016/j.fuproc.2023.107812

10. Farias BM, Rodrigues EC, Rocha Junior CAF, Pinheiro AP, Macêdo EN, Souza JAS. Produção de matrizes adsorventes a partir de Zeólita A e Sodalita. *Braz J Dev.* 2020;6(9):73464-78. doi: 10.34117/bjdv6n9-706
11. de Oliveira RM, Rodrigues EC, Cardoso DNP, dos Santos WG, Machado NT. Thermocatalytic cracking of fat from fat boxes with activated red mud. *Braz J Dev.* 2020;6(4):19876-87. doi: 10.34117/bjdv6n4-237
12. American Oil Chemists' Society (AOCS). Official and recommended practices of the AOCS. 7th ed. Champaign (IL): AOCS; 1997.
13. Association of Official Analytical Chemists (AOAC) International. Official methods of analysis. 15th ed. Champaign (IL): AOAC International; 1990.
14. International Organization for Standardization (ISO). Glass capillary kinematic viscometers – Specifications and operating instructions. ISO 3105. Geneva: ISO; 1994.
15. American Society for Testing and Materials (ASTM) International. Standard specifications and operating instructions for glass capillary kinematic viscometers. ASTM D446. West Conshohocken (PA): ASTM; 2019.
16. American Society for Testing and Materials (ASTM) International. Standard specification for kinematic glass viscometers. ASTM D2515. West Conshohocken (PA): ASTM; 2011.
17. National Institute of Standards and Technology (NIST). NIST20 mass spectral library 2020. Gaithersburg (MD): NIST; 2020.
18. Shimadzu Corporation. LabSolutions IR: software for FT-IR analysis. Version 3.0. Kyoto: Shimadzu; 2022.
19. OriginLab Corporation. Origin. Version 8.0. Northampton (MA): OriginLab Corporation; 2007.
20. Silva JC, Rodrigues JSM, Mota AAM, Rabelo AA, Castro DAR, Duvoisin Junior S, et al. Craqueamento termocatalítico do óleo de cozinha residual usando o pó de aciaria elétrica (PAE) bruto e tratado como catalisador. *Sci Plena.* 2022 Mar;18(3):037201. doi: 10.14808/sci.plena.2022.037201
21. Sharma P, Usman M, Salama ES, Redina M, Thakur N, Li X. Evaluation of various waste cooking oils for biodiesel production: a comprehensive analysis of feedstock. *Waste Manag.* 2021 Dec;136:219-29. doi: 10.1016/j.wasman.2021.10.022
22. Souza Filho EA, Machado NT, Duvoisin Junior S, Castro DAR. Craqueamento termocatalítico de óleo de fritura utilizando carbonato de sódio/níquel para produção de biocombustíveis. *Braz J Dev.* 2023 Aug;9(8):23708-23. doi: 10.34117/bjdv9n8-039
23. Dirane IR, Castro DAR, Santos WG. Bio-oil from residual frying oil: influence of the 1M HCl red mud catalyst on process performance. *J Agric Sci Res.* 2023 Oct 20;3(17):2-8. doi: 10.22533/at.ed.9733172320108
24. Mohabeer C, Boutamine Z, Abdelouahed L, Maarawi A, Taouk B. Time-Dependent analysis of catalytic 'biomass pyrolysis in a continuous drop tube reactor: evaluating hzsm-5 stability and product evolution. *Biomass.* 2024 Dez 6;4(4):1238-56. doi: 10.3390/biomass4040069
25. Oliveira MS, Oliveira LGS. Processo de craqueamento termocatalítico para obtenção de bio-óleo e suas frações a partir do óleo residual de fritura. *Rev RQI.* 2019;1(1):51-9.
26. Kraiem T, Hassen AB, Belayouni H, Jeguirim M. Production and characterization of bio-oil from the pyrolysis of waste frying oil. *Environ Sci Pollut Res.* 2016 Sep;24(11):9951-61. doi: 10.1007/s11356-016-7704-z
27. Onwudili JA, Muhammad C, Williams PT. Influence of catalyst bed temperature and properties of zeolite catalysts on pyrolysis-catalysis of a simulated mixed plastics sample for the production of upgraded fuels and chemicals. *J Energy Inst.* 2019 Oct;92(5):1337-47. doi: 10.1016/j.joei.2018.10.001
28. Fogler HS. Elements of chemical reaction engineering. 5th ed. Boston (US): Prentice Hall; 2016.
29. Ahmed HA, Altalhi AA, Elbanna SA, El-Saied HA, Farag AA, Negm NA, et al. Effect of reaction parameters on catalytic pyrolysis of waste cooking oil for production of sustainable biodiesel and biojet by functionalized montmorillonite/chitosan nanocomposites. *ACS Omega.* 2022 Jan 31;7(5):4585-94. doi: 10.1021/acsomega.1c06518
30. Kumar A, Bhayana S, Singh PK, Tripathi AD; Paul V, Balodi V, et al. Valorization of used cooking oil: challenges, current developments, life cycle assessment and future prospects. *Discov Sustain.* 2025 Feb 19;6(1):119. doi: 10.1007/s43621-025-00905-7
31. Jamilatun S, Elisthatiana Y, Aini SN, Mufandi I, Budiman A. Effect of temperature on yield product and characteristics of bio-oil from pyrolysis of *Spirulina platensis* residue. *Elkawnie.* 2020 Jun 30;6(1):96-108. doi: 10.22373/ekw.v6i1.6323
32. Tsai W, Lee M, Chang Y. Fast pyrolysis of rice husk: product yields and compositions. *Bioresour Technol.* 2007 Jan;98(1):22-8. doi: 10.1016/j.biortech.2005.12.005
33. Stegen S, Kaparaju P. Effect of temperature on oil quality obtained through pyrolysis of sugarcane bagasse. *Fuel.* 2020 Sep;276:118112. doi: 10.1016/j.fuel.2020.118112



34. Arroyo M, Briones L, Hernando H, Escola JM, Serrano DP. Selective decarboxylation of fatty acids catalyzed by Pd-supported hierarchical ZSM-5 zeolite. *Energy Fuels*. 2021 Aug 16;35(21):17167-81. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c01373
35. Kazakov MO, Smirnova MY, Dubinin ME, Bogomolova TS, Dik PP, Golubev IS, et al. Combining USY and ZSM-23 in Pt/zeolite hydrocracking catalyst to produce diesel and lube base oil with improved cold flow properties. *Fuel*. 2023 Jul;344:128085. doi: 10.1016/j.fuel.2023.128085
36. Du S, Gamliel DP, Valla JA, Bollas GM. The effect of ZSM-5 catalyst support in catalytic pyrolysis of biomass and compounds abundant in pyrolysis bio-oils. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2016 Nov;122:7-12. doi: 10.1016/j.jaap.2016.11.002
37. Dewanto MAR, Januartrika AA, Dewajani H, Budiman A. Catalytic and thermal cracking processes of waste cooking oil for bio-gasoline synthesis. *AIP Conf Proc*. 2017;1821:020099. doi: 10.1063/1.4978172
38. Dada TK, Islam MA, Kumar R, Scott J, Antunes E. Catalytic co-pyrolysis of ironbark and waste cooking oil using strontium oxide-modified Y-zeolite for high-quality bio-oil production. *Chem Eng J*. 2022 Dec;450:138448. doi: 10.1016/j.cej.2022.138448
39. Brasil. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução nº 65, de 9 de dezembro de 2011. Estabelece procedimentos e requisitos para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos. Brasília (DF): Diário Oficial da União; 2011. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-65-2011->
40. Valle B, Palos R, Bilbao J, Gayubo AG. Role of zeolite properties in bio-oil deoxygenation and hydrocarbons production by catalytic cracking. *Fuel Process Technol*. 2022 Mar;227:107130. doi: 10.1016/j.fuproc.2021.107130
41. Chaihad N, Karnjanakom S, Abudula A, Guan G. Zeolite-based cracking catalysts for bio-oil upgrading: a critical review. *Resour Chem Mater*. 2022 Jun;1(2):167-83. doi: 10.1016/j.recm.2022.03.002
42. Wang Y, Dai L, Fan L, Cao L, Zhou Y, Zhao Y, et al. Catalytic co-pyrolysis of waste vegetable oil and high density polyethylene for hydrocarbon fuel production. *Waste Manag*. 2017 Mar;61:276-82. doi: 10.1016/j.wasman.2017.01.010
43. Castro K, Araujo A, Batista A, Fernandes V, Pergher S, Gondim A. K<sub>2</sub>O suportado em zeólita natural: síntese, caracterização e aplicação na produção de biodiesel a partir do óleo de girassol. *Quím Nova*. 2022 Jul;45(7):807-15. doi: 10.21577/0100-4042.20170890
44. Castro DR, Ribeiro HS, Guerreiro LH, Bernar LP, Bremer SJ, Santo MC, et al. Production of fuel-like fractions by fractional distillation of bio-oil from açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) seeds pyrolysis. *Energies*. 2021 Jun 22;14(13):3713. doi: 10.3390/en14133713
45. Bhoi PR, Ouedraogo AS, Soloiu V, Quirino R. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. *Renew Sustain Energy Rev*. 2020;121:1-13. doi: 10.1016/j.rser.2019.109676
46. Onay O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Process Technol*. 2007 May;88(5):523-31. doi: 10.1016/j.fuproc.2007.01.001
47. Wang Y, Yokoi T, Namba S, Tatsumi T. Effects of dealumination and desilication of beta zeolite on catalytic performance in n-hexane cracking. *Catalysts*. 2016 Jan 5;6(1):8. doi: 10.3390/catal6010008
48. Yan P, Azreena IN, Peng H, Rabiee H, Ahmed M, Weng Y, et al. Catalytic hydrolysis of biomass using natural zeolite-based catalysts. *Chem Eng J*. 2023 Nov;476:146630. doi: 10.1016/j.cej.2023.146630
49. Li J, Sun L, Hua D, Lu X, Yang D, Wu Z. Catalytic pyrolysis of cellulose biomass to aromatic hydrocarbons using modified HZSM-5 zeolite. *Nanomaterials*. 2025 Maio 16;15(10):751. doi: 10.3390/nano15100751
50. Pagano M, Hernando H, Cueto J, Serrano D, Moreno I. Maximizing aromatic hydrocarbon production through catalytic pyrolysis of lignocellulosic residues over ZSM-5 zeolite using both batch and continuous reaction systems. *Bioresour Technol*. 2025 Mai;423:132212. doi: 10.1016/j.biortech.2025.132212