

Cinética de craqueamento termocatalítico do Óleo de Macaúba: Influência de catalisadores FCC comerciais

Letícia Rafaelle Araújo Sabino¹, Thamiris Monteiro de Barros¹, Mayara Lopes Gundim de Macêdo¹, Milson Fernandes dos Santos Júnior¹, Isadora Cristina Bezerra do Nascimento¹, Sérgio Antônio de Paiva Rocha¹, Wanderson Santos de Paula¹, Aruzza Mabel Moraes de Araújo¹ e Amanda Duarte Gondim^{1,2}.

¹Núcleo de Processamento Primário e Reúso de Água Produzida e Resíduos (LABPROBIO-NUPPRAR) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Av. Sen. Salgado Filho, 3000 - Lagoa Nova, CEP: 59072-970 – Natal/RN;

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Av. Sen. Salgado Filho, 3000 - Lagoa Nova, CEP: 59072-970 – Natal/RN.

Resumo/Abstract

RESUMO

Devido aos danos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis, a busca por combustíveis renováveis e sustentáveis se tornou de grande magnitude. Uma fonte promissora de biocombustíveis é o óleo da macaúba, uma palmeira bastante rica para essa finalidade. Para compreender o processo de conversão térmica e termocatalítica de um óleo é importante realizar o estudo cinético da reação e avaliar todos os parâmetros obtidos através da análise termogravimétrica (TGA), a técnica mais utilizada para esse fim. O estudo cinético do óleo da amêndoa da macaúba, na ausência de catalisadores e utilizando o do tipo *Fluidized Catalytic Cracking* (FCC) foi realizado por meio de dois modelos com métodos integrais livres Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), sendo determinada a energia de ativação (E_a) com valores entre 129,32 e 150,71 kJ/mol para o óleo puro. Uma maior atuação do efeito sinérgico foi evidenciada pela diminuição nos valores de energia de ativação aparente, em cerca de 11%, quando utilizada a proporção de 3:1 do catalisador FCC1 em relação ao catalisador FCC2 (valores entre 113,91 e 127,11 kJ/mol), sendo o modelo mais eficaz para esse estudo o KAS.

Palavras-chave: Óleo vegetal, biocombustíveis, estudo cinético, craqueamento, catalisador, efeito sinérgico.

ABSTRACT

Due to the environmental damage caused by the use of fossil fuels, the search for renewable and sustainable fuels has gained significant importance. A promising source of biofuels is the oil from macaúba, a palm species that is highly suitable for this purpose. To understand the thermal and thermocatalytic conversion process of an oil, it is essential to conduct a kinetic study of the reaction and evaluate all the parameters obtained through thermogravimetric analysis (TGA), the most commonly used technique for this purpose. The kinetic study of macaúba kernel oil, in the absence of catalysts and using the Fluidized Catalytic Cracking (FCC) type, was carried out using two model-free integral methods: Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). The activation energy (E_a) was determined, with values ranging from 129.32 to 150.71 kJ/mol for the pure oil. A more pronounced synergistic effect was evidenced by the reduction in the apparent activation energy values—by approximately 11%—when using a 3:1 ratio of FCC1 to FCC2 catalyst (values ranging from 113.91 to 127.11 kJ/mol), with the KAS model proving to be the most effective for this study.

Keywords: Vegetable oil, biofuels, kinetic study, cracking, catalyst, synergistic effect.

Introdução

A crescente demanda por energia e os impactos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis impulsionam a busca por fontes renováveis e menos poluentes. A descarbonização tem se consolidado como uma prioridade global, especialmente diante das evidentes mudanças climáticas intensificadas pelas emissões de gases de efeito estufa. Entre as alternativas, os biocombustíveis se destacam por seu ciclo de carbono quase neutro, baixo teor de enxofre e potencial para gerar empregos e fortalecer a agricultura familiar.

O Brasil, com ampla diversidade vegetal, apresenta grande potencial para a produção de biocombustíveis a partir de oleaginosas, como a macaúba. Essa palmeira, nativa e amplamente distribuída no país, fornece óleos promissores na polpa e, especialmente, na amêndoa, que possui menor acidez, alto teor de ácido láurico e estabilidade térmica favorável à produção de bioquerosene.

Para otimizar a conversão térmica desses óleos, é fundamental compreender a cinética da reação, especialmente na presença de catalisadores. Este trabalho investiga a conversão térmica do óleo da amêndoa da macaúba com e sem catalisadores do tipo FCC, utilizando análise termogravimétrica (TGA) e os modelos cinéticos KAS e FWO, visando avaliar a redução da energia de ativação e o efeito sinérgico entre catalisadores.

Experimental

O óleo utilizado para esse estudo de conversão térmica e termocatalítica, proveniente da amêndoa da macaúba, foi cedido pela empresa Oleum. Já os catalisadores, fornecidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores, apresentam as seguintes características segundo a ficha de segurança fornecida pela empresa.

Tabela 1: Composição e informações sobre os ingredientes dos catalisadores.

Nome químico	Número do CAS	% peso/peso
Óxido de sílica amorfa	7631-86-9	2,0 a 60,0
Zeólita	1318-02-1	5,0 a 50,0
Óxido de alumínio	1344-28-1	25,0 a 70,0
Caulim	1332-58-7	10,0 a 50,0
Óxidos de terras raras	68188-83-0	0,0 a 10,0

Fonte: Fábrica Carioca de Catalisadores.

A análise térmica foi conduzida com base nos dados obtidos da análise termogravimétrica utilizando o equipamento TA Instruments SDT Q600 V20.9 Build 20. Os testes foram realizados em quatro taxas de aquecimento diferentes (10, 20, 30 e 40 °C/min), dentro da faixa de temperatura de 30 °C a 600 °C. Os ensaios foram realizados em uma atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 100 mL/min, e as amostras foram colocadas em um cadinho de alumina. Para cada ensaio, em média, 10 mg de amostra foi utilizada, estando o catalisador na porcentagem de 12% em relação à massa de óleo.

Tabela 2: Codificação das amostras.
Fonte: Autoria própria (2025)

Código da amostra	Composição
OM	Óleo da Amêndoa da Macaúba
OMC1	Óleo da Amêndoa da Macaúba + FCC1
OMC2	Óleo da Amêndoa da Macaúba + FCC2
OM25C1	Óleo da Amêndoa da Macaúba + 25% FCC1 + 75% FCC2
OM50C1	Óleo da Amêndoa da Macaúba + 50% FCC1 + 50% FCC2
OM75C1	Óleo da Amêndoa da Macaúba + 75% FCC1 + 25% FCC2

Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado a partir da metodologia abordada por A. M. M. Araújo et al., 2018 e de Sousa Castro et al., 2021, descrita a seguir.

A partir da TGA são obtidas perdas de massa em função da temperatura e da taxa de aquecimento empregada, das quais pode ser calculado o grau de conversão (α) pela Equação 1:

$$\alpha = \left(\frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \right)$$

em que m_0 é a massa inicial, m é a massa em cada ponto no tempo e m_f é a massa final. Na cinética da reação, a razão de conversão ($d\alpha/dt$) é descrita em função de $k(t)$ e $f(\alpha)$, de acordo com a Equação 2:

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

em que $f(\alpha)$ é a função do mecanismo de reação e k é a constante de velocidade dependente da temperatura, dada pela equação Arrhenius (Equação 3):

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

onde E_a é a energia de ativação aparente, R é a constante de gás ideal ($8,134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), A é o fator pré-exponencial e T é a temperatura absoluta em kelvin.

Combinando as Equações 2 e 3, tem-se a Equação 4:

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

Em condições não isotérmicas, com aquecimento da amostra a uma taxa β (Equação 5) constante, em que t é o tempo e β é a taxa de aquecimento, a taxa de conversão pode ser dada pela Equação 6.

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

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

Método Ozawa-Flynn-Wall (FWO)

O método de FWO baseia-se na representação linear de Doyle (1965) para obter os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial, utilizando um valor de conversão em um gráfico de $\ln(\beta)$ em função do inverso da temperatura ($1000/T(\alpha, i)$) para diferentes taxas de aquecimento, a cada conversão, de acordo com a Equação 7:

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A \cdot E_a}{E_g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT_{\alpha, i}}$$

Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

No método KAS, os parâmetros são obtidos segundo a Equação de Kissinger (Equação 8), a partir de um gráfico de $\ln(i/T, I_2)$ em função do inverso da temperatura ($1000/T(\alpha, i)$), para um valor de conversão (α) de 0,1, logo,

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m}$$

onde $g(\alpha)$ é o modelo de reação integral e é constante em um determinado valor de conversão para n ordens de reação, e

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

Em que a inclinação do gráfico é $(-E_a/R)$ e o fator pré-exponencial pode ser calculado com $n=1$.

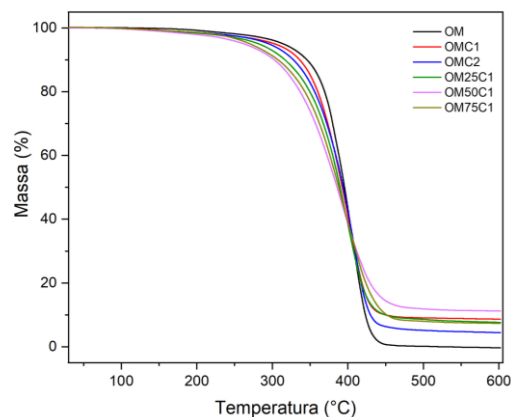
Resultados e Discussão

Estudo térmico e cinético

Os ensaios para o estudo térmico foram conduzidos em quatro diferentes taxas de aquecimento (β) (10, 20, 30 e 40 °C/min) e todas com uma variação de temperatura de 30 °C a 600 °C. Os gráficos com as curvas TGA e DTG das amostras do óleo de macaúba na ausência e presença da

mistura física dos catalisadores estão apresentados na Figura 2. Já a Tabela 3 elenca os dados provenientes das análises térmicas, considerando as curvas à 10 °C/min, para todas as amostras como, a porcentagem de massa que foi perdida em um intervalo específico e temperatura máxima da análise.

Figura 2. Curvas termogravimétricas das amostras (a) OM, (b) OMC1, (c) OMC2, (d) OM25C1, (e) OM50C1, (f) OM75C1 sob taxa de aquecimento 10°C/min.



Fonte: Autoria própria (2025)

Tabela 3. Faixas de temperaturas da conversão do óleo da amêndoa da macaúba para as amostras OM, OMC1, OMC2, OM25C1, OM50C1 e OM75C1 de acordo com as curvas de TGA.

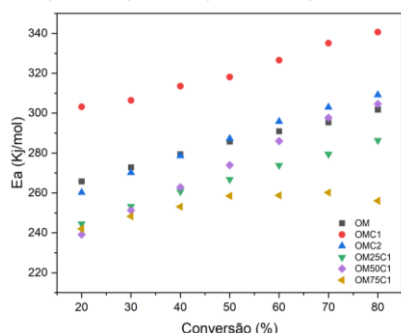
Fonte: Autoria própria (2025)

Amostra	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura máxima (°C)
OM	345,83 - 447,58	99,70	417,58
OMC1	330,23 - 439,88	80,48	409,88
OMC2	331,20 - 443,15	82,34	413,16
OM25C1	326,84 - 440,66	76,66	410,66
OM50C1	307,18 - 440,95	72,84	410,95
OM75C1	316,06 - 436,53	80,95	406,53

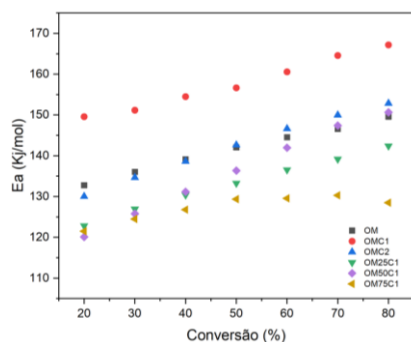
Na decomposição térmica do óleo foi observada uma única etapa de perda de massa, referente à volatilização dos triacilglicerídeos presentes em amostras do tipo

oleaginosas. Na taxa de 10 °C/min, a perda foi de 99,70% entre 345,83 e 447,58 °C. A adição isolada de catalisadores (12%) reduziu as temperaturas de início, pico e fim da degradação, sem alterar o padrão geral das curvas. Misturas dos catalisadores FCC1 e FCC2 em diferentes proporções também promoveram reduções térmicas, com destaque para a amostra OM75C1 (proporção 3:1), que apresentou melhor desempenho, em que a temperatura da principal perda de massa foi entre 316,06 e 436,53 °C. Ou seja, a presença de 75% de catalisador FCC1, foi suficiente para reduzir a faixa de temperatura em que ocorre a degradação térmica do óleo de macaúba.

Figura 3. Gráficos da relação entre Energia de ativação aparente e conversão para os modelos FWO (a) e KAS (b) para as amostras OM, OMC1, OMC2, OM25C1, OM50C1 e OM75C1.



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria (2025)

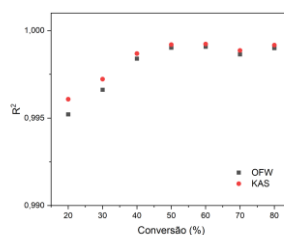
A energia de ativação aparente da conversão térmica e termocatalítica do óleo de amêndoa da macaúba foi avaliada pelos modelos cinéticos KAS e FWO. No óleo puro, observou-se aumento gradual da energia de ativação ao longo da conversão. A presença de catalisadores isolados (OMC1 e OMC2) alterou esse comportamento: enquanto OMC1 elevou a energia de ativação em cerca de 13%, apresentando uma baixa atividade catalítica, OMC2 reduziu-a até 40% da conversão, aumentando-a

posteriormente, assim, não atribuindo variação significativa da energia de ativação média de OM ($\pm 0,5\%$).

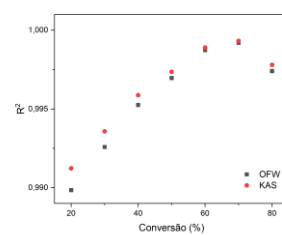
As misturas catalíticas entre FCC1 e FCC2 apresentaram desempenho superior. A amostra OM25C1 reduziu consistentemente a energia de ativação em toda a faixa de conversão, em até 7%, porém já a OM50C1 mostrou redução apenas até 60% de conversão, com posterior elevação, totalizando redução de apenas 5%, possivelmente devido ao craqueamento secundário de intermediários. A amostra OM75C1 (proporção 3:1) foi a mais eficiente, com menor energia de ativação em todo o processo e alta estabilidade, evidenciando forte efeito sinérgico entre os catalisadores nessa porcentagem de blenda, resultando na redução em 11% da energia de ativação média da reação.

Analisando os gráficos contidos na Figura 4 é possível observar os valores do coeficiente de correlação (R^2) obtido nos dois métodos estudados para cada amostra, FOW e KAS. O coeficiente de correlação é um parâmetro bastante eficiente para analisar qual modelo é mais eficiente e confiável na aplicação do estudo. Ele varia de 0 a 1 e quanto mais próximo do 1 maior é a eficiência do método [5]. Observando os gráficos é possível verificar que para todas as amostras foi seguido um padrão. Em todas as análises, o método KAS demonstrou ser mais eficaz para o estudo da conversão térmica do óleo da amêndoa da macaúba, com valores do coeficiente de correlação superiores aos valores obtidos através do método FWO.

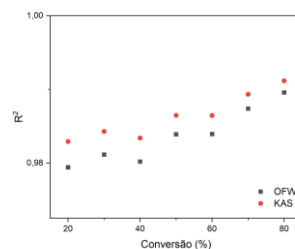
Figura 4. Curvas do coeficiente de correlação referente aos métodos FWO e KAS para as amostras (a) OM, (b) OMC1, (c) OMC2, (d) OM25C1, (e) OM50C1 e (f) OM75C1.



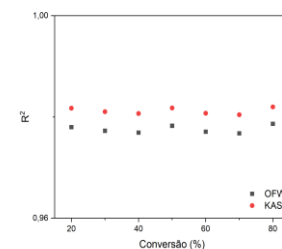
(a)



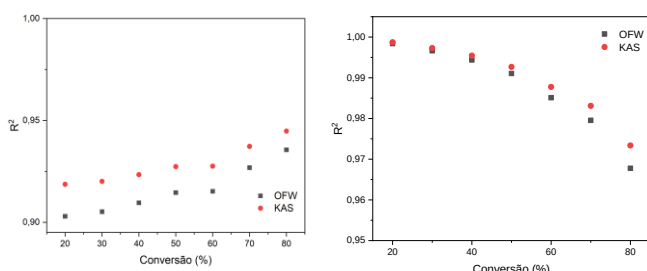
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

Fonte: Autoria própria (2025)

Conclusões

Entre os catalisadores isolados, o FCC2 demonstrou maior eficiência na redução da energia de ativação, atribuída à sua maior porosidade e acidez superficial. As misturas catalíticas se mostraram mais eficazes que os catalisadores puros, com destaque para a amostra OM75C1 (proporção 3:1), que apresentou a menor energia de ativação e maior velocidade reacional. Os resultados confirmam a atuação de um efeito sinérgico entre os catalisadores, promovendo desempenho catalítico superior.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução nº 918/2023 ANP.

Referências

- Amaya, Á. A., González, C. A., Niño-Gómez, M. E., & Martínez O., F. (2019). XPS fitting model proposed to the study of Ni and La in deactivated FCC catalysts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 233, 5–10. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.03.007>
- Araújo, A. (2012). Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bioóleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo.
- Araújo, A. M. M., Queiroz, G. S. M., Maia, D. O., Gondim, A. D., Souza, L. D., Fernandes, V. J., Jr, & Araujo, A. S. (2018). Fast pyrolysis of sunflower oil in the presence of microporous and mesoporous materials for production of bio-oil. *Catalysts (Basel, Switzerland)*, 8(7), 261. <https://doi.org/10.3390/catal8070261>
- Da Costa Lima, T., Abreu, Kamilla, & Júnior, R. (2023). Formação de Joint venture pelas distribuidoras de combustíveis como estratégia para vantagem competitiva. *Revista de Gestão e Secretariado (Management and Administrative Professional Review)*, v, 2, 1604–1616.
- Errera MR, Dias TAC, Maya DMY, Lora EES. Global bioenergy potentials projections for 2050. *Biomass and Bioenergy*, 2023; 170:106721. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106721>.
- Oliveira, J. L. F. ([s.d.]). Cinética e pirólise rápida do óleo de licuri (*Syagrus coronata*) utilizando vermiculita natural/ácida com óxido de zinco para obtenção de bio-óleo. 85f. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química.
- Peters, A. W. (1993). Chapter 6 instrumental methods of FCC catalyst characterization. Em *Studies in Surface Science and Catalysis* (p. 183–221). Elsevier.
- Ren, S., Li, S., Klinghoffer, N., Yu, M., & Liang, X. (2019). Effects of mixing methods of bifunctional catalysts on catalyst stability of DME synthesis via CO₂ hydrogenation. *Carbon Resources Conversion*, 2(1), 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2019.03.002>.
- Rezania, S., Oryani, B., Park, J., Beshare Yadav, K., Eilhann Hur, J., & Cho, J. (2019). Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications. *Energy Conversion and Management*. 1–15.
- de Sousa Castro, K., Mabel Morais Araújo, A., Rigoti, E., Souza Araujo, A., Albuquerque dos Santos, N., Ribeiro da Silva, D., & Gondim, A. D. D. (2021). Thermo-catalytic pyrolysis of energy cane using the catalyst MCM-41 with Zn and mo. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3954355>.
- de Souza, L. M., Mendes, P. A. S., & Aranda, D. A. G. (2020). Oleaginous feedstocks for hydro-processed

- esters and fatty acids (HEFA) biojet production in southeastern Brazil: A multi-criteria decision analysis. *Renewable Energy*, 149, 1339–1351. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.125>
12. Mahlia, T. M. I., Syazmi, Z. A. H. S., Mofijur, M., Abas, A. E. P., Bilad, M. R., Ong, H. C., & Silitonga, A. S. (2020). Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 118(109526), 109526. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109526>.
 13. Silva, J., Cardoso, L., De Souza Geyer, M., Curtinovi Espindola, J., & Da Silveira Leonardi, A. ([s.d.]). Programa nacional de produção e uso do biodiesel: o selo combustível social como política para a agricultura familiar. *Revista de gestão e secretariado*, 5–2022.
 14. Souza L, M., Mendes, P. A. S., & Aranda D, A. G. (2020). Oleaginous feedstocks for hydro processed esters and fatty acids (HEFA) biojet production in southeastern Brazil: A 52 multi-criteria decision analysis. Pages 1339 1351, ISSN 0960-1481, 149.
 15. Thangadurai, T., & Tye, C. T. (2021). Acidity and basicity of metal oxide-based catalysts in catalytic cracking of vegetable oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 38(1), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00085-z>