

Conversão termocatalítica do óleo de castanhola: Estudo cinético com catalisadores à base de nióbio e alumina para produção de biocombustíveis

Thamiris Monteiro de Barros^{1*}, Letícia Rafaelle Araújo Sabino¹, Mayara Lopes Gundim de Macêdo¹, Milson Fernandes dos Santos Júnior¹, 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;

*thamirismbarros@gmail.com

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 – O uso de biocombustíveis, obtidos a partir de diferentes biomassas, com a castanhola (*Terminalia catappa* L.), é uma alternativa promissora para mitigar as emissões de CO₂. Este trabalho teve como objetivo estudar a cinética da conversão do óleo de castanhola (OTC) visando à obtenção de biocombustíveis *drop-in*. O comportamento térmico e cinético do OTC foi investigado por termogravimetria, empregando NbOPO₄, γ -Al₂O₃ e Nb/ γ -Al₂O₃ na proporção 3:7 (catalisador:óleo). Os modelos Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) foram adequados para descrever o processo ($R^2 > 0,94$). O uso dos catalisadores reduziu a energia de ativação aparente do OTC de 188 kJ/mol para valores médios entre 116 e 157 kJ/mol, indicando elevada atividade catalítica, com redução da temperatura de conversão, energia de ativação e maior estabilidade térmica. Os resultados destacam o potencial do OTC como matéria-prima para obtenção de biocombustíveis por pirólise termocatalítica.

Palavras-chave: *Terminalia catappa*, óleo, estudo cinético, catálise, biocombustíveis

ABSTRACT - The use of biofuels derived from different biomasses, such as Tropical almond (*Terminalia catappa* L.), represents a promising alternative to mitigate CO₂ emissions. This study aimed to investigate the conversion kinetics of tropical almond oil (OTC) for the production of drop-in biofuels. The thermal and kinetic behavior of OTC was analyzed by thermogravimetric analysis using NbOPO₄, γ -Al₂O₃, and Nb/ γ -Al₂O₃ catalysts at a 3:7 catalyst-to-oil ratio. The Ozawa-Flynn-Wall (OFW) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) kinetic models were suitable for describing the process ($R^2 > 0.94$). The use of catalysts reduced the apparent activation energy of OTC from 188 kJ/mol to average values between 116 and 157 kJ/mol, indicating high catalytic activity with reduced conversion temperature, lower activation energy, and greater thermal stability. The results highlight the potential of OTC as a feedstock for biofuel production via thermocatalytic pyrolysis.

Keywords: *Terminalia catappa*, oil, kinetic study, catalysis, biofuels

Introdução

A queima de combustíveis fósseis é uma das principais causas das mudanças climáticas, impulsionando a busca por alternativas renováveis. No Brasil, as condições geográficas e climáticas favorecem o uso de fontes renováveis, como os biocombustíveis. Entretanto, o uso de matérias-primas comestíveis, como milho e soja, levanta preocupações quanto à segurança alimentar, incentivando a pesquisa por biomassas não convencionais (1-5).

A castanhola (*Terminalia catappa* L.), fruto abundante em regiões costeiras brasileiras, é subutilizada e frequentemente descartada como resíduo urbano, apesar de seu alto teor lipídico e potencial como matéria-prima para

biocombustíveis. Estudos anteriores demonstram viabilidade na produção de biodiesel e hidrocarbonetos líquidos a partir do óleo de castanhola (OTC), embora ainda sejam limitados os dados sobre seu comportamento térmico e cinético (6-10).

A análise térmica, em especial a termogravimetria (TGA), é fundamental para otimizar processos de conversão termoquímica, como a pirólise. Neste contexto, métodos cinéticos isoconversionais, como OFW e KAS, possibilitam uma avaliação precisa dos parâmetros de reação (11-15).

Embora haja crescente interesse, os estudos sobre o comportamento térmico e cinético do OTC ainda são escassos, especialmente no que diz respeito à sua conversão termoquímica por processos como a pirólise, que visa a

produção de biocombustíveis *drop-in*. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar o comportamento térmico e cinético do óleo de castanhola, com aplicação de catalisadores ácidos NbOPO_4 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Nb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, visando a otimização da pirólise para produção de biocombustíveis renováveis.

Experimental

Obtenção do óleo de castanhola

O óleo de castanhola (OTC) utilizado foi previamente extraído a partir de frutos obtidos no município de Currais Novos, e no campus da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em Natal, no estado do Rio Grande do Norte. Seu perfil de ácidos graxos foi determinado por GC-MS (ISQ, Thermo Scientific) e identificado utilizando NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (Version 2.0).

Obtenção e pré-tratamento dos catalisadores

- Catalisadores NbOPO_4 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

O fosfato de nióbio (NbOPO_4) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram submetidos a pré-tratamentos térmicos, a 200 °C por 4 h, para remoção de umidade e impurezas adsorvidas nos materiais.

- Catalisador $\text{Nb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para obtenção do catalisador $\text{Nb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi utilizada solução alcóolica de pentacloreto de nióbio preparada para proporção final de 25% (m/m) de nióbio em γ -alumina. Para isso, o suporte em *pellets* foi aquecido em cadinho de porcelana até a temperatura de 80 °C e, então, a solução foi gotejada sobre o mesmo até que todo suporte estivesse úmido. Em seguida, o material foi seco em estufa a 105 °C por 2 h, pulverizado e calcinado em mufla a 550 °C por 3 h com rampa de 10 °C min^{-1} sob fluxo de ar.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores comerciais γ -alumina e fosfato de nióbio foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA/DTG) (DTG-60H, Shimadzu) e difração de raios-X (DRX) (D2 Phaser, Bruker). Assim como o catalisador impregnado $\text{Nb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que também foi analisado por ICP-OES (iCAP6300 Duo, Thermo Scientific) para quantificação do metal impregnado.

Análise térmica e estudo cinético

A análise térmica e termocatalítica do óleo de castanhola (OTC) foi realizada por TGA/DTG em microbalança modelo DTG-60H (Shimadzu), nas taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C min^{-1} até 600 °C, com fluxo de 100 mL/min de N_2 . Foram utilizadas cerca de 10 mg de amostra em cadinho de alumina, com proporção de 3:7 de catalisador:óleo. Para obtenção dos parâmetros cinéticos foram seguidos os modelos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), conforme a literatura (16-17).

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:

$$\alpha = \left(\frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \right) \quad (\text{Equação 1})$$

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:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Equação 2})$$

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):

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde E_a é a energia de ativação aparente, R é a constante de gás ideal (8,134 J mol^{-1} 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:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Equação 4})$$

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.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{Equação 5})$$

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

Método Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

O método de OFW 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:

$$\ln(\beta_i) = \ln \left(\frac{A_\alpha \cdot E_\alpha}{Eg(\alpha)} \right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{Equação 7})$$

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 $\ln(\beta_i/T_{(\alpha,i)}^2)$ em função do inverso da temperatura ($1000/T_{(\alpha,i)}$), para um valor de conversão (α) de 0,1, logo,

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{A \cdot R}{E_\alpha} \right) - \frac{E_\alpha}{RT_m} \quad (\text{Equação 8})$$

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

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{\alpha,i}^2} \right) = \ln \left(\frac{A_\alpha}{E_\alpha \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{Equação 9})$$

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

Resultados e Discussão

Caracterização do óleo de castanhola

O perfil de ácidos graxos do óleo de castanhola (OTC) é apresentado na Tabela 1, considerando a área dos compostos obtidos por GC-MS. Baseado em ácido palmítico (C16:0) e ácido oleico (C18:1), o OTC apresenta composição adequada para conversão em biocombustíveis na faixa de diesel e querosene de aviação através da desoxigenação dessas cadeias, conforme reportado na literatura (9,10).

Tabela 1. Perfil de ácidos graxos de óleo de castanhola

Ácido graxo	Área (%)
Palmítico C16:0	44
Esteárico C18:0	5
Oleico 18:1	42
Linoleico 18:2	9
Saturado	49
Insaturado	51

Caracterização dos catalisadores

As curvas de TGA dos catalisadores demonstraram alta estabilidade térmica dos materiais em atmosfera inerte com aquecimento a 10 °C min⁻¹ (Figura 1). É possível observar que os catalisadores comerciais apresentaram perda de massa até 200-250 °C, principalmente o NbOPO₄, indicando a presença de umidade adsorvidos nesses materiais. Dessa forma, o catalisador impregnado Nb/γ-Al₂O₃ apresentou maior estabilidade térmica após processo de calcinação.

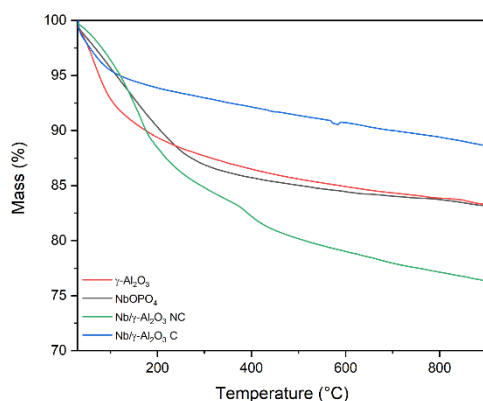


Figura 1. Curvas de TGA dos catalisadores γ-Al₂O₃, NbOPO₄ e Nb/γ-Al₂O₃ não calcinado (NC) e calcinado (C).

A análise de ICP-OES confirmou o teor de 25% de nióbio em proporção a 75% de alumínio no catalisador de gamma-alumina impregnado (Nb/γ-Al₂O₃). Enquanto isso, a natureza estrutural das amostras foi confirmada pela análise de DRX (Fig. 2) em que γ-Al₂O₃ apresenta perfil amorfo característico do material, comparado com o padrão da carta cristalográfica 96-101-0452, mantendo os picos característicos. O Nb/γ-Al₂O₃ apresentou perfil semelhante ao suporte, com aparecimento de sinal largo entre 20-45°, que é próximo ao perfil de natureza amorfa encontrado por Venkataraj et al. (2002) (18) e Fuchigami e Kakimoto (2017) (19) para o pentóxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅.xH₂O), sugerindo a presença altamente dispersa do óxido no material. Também, o NbOPO₄ apresentou perfil de natureza amorfa, com difrações características nas regiões de 2θ = 15-40° e 40-65°.

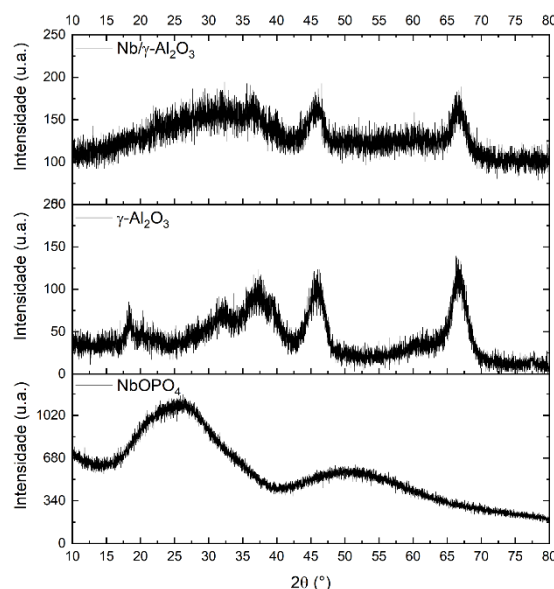


Figura 2. Espectros de DRX do NbOPO₄, γ-Al₂O₃ e Nb/γ-Al₂O₃ utilizados.

Análise térmica do óleo de castanhola (OTC)

As curvas TGA/DTG obtidas a 10 °C min⁻¹ para o OTC são apresentadas na Figura 3, apresentando apenas um evento de perda de massa, referente a decomposição dos triglicerídeos do OTC com início a 270 °C e é totalmente degradado a 470 °C. Dessa forma, é possível delimitar temperaturas entre 350 °C e 500 °C para a conversão térmica do OTC visando a obtenção de hidrocarbonetos aplicáveis a biocombustíveis (20).

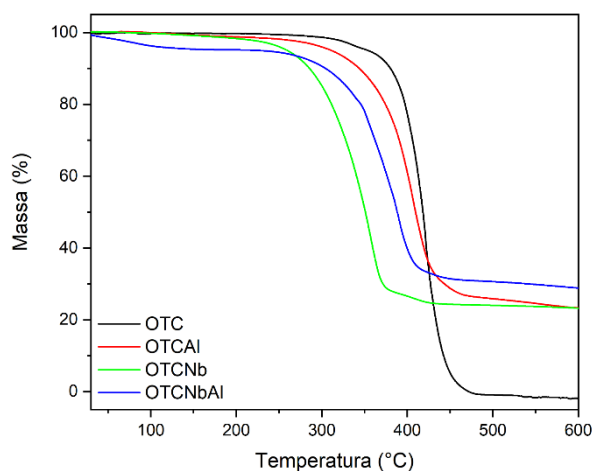


Figura 3. Curvas TGA/DTG da degradação térmica e termocatalítica do óleo de castanhola obtidas a 10 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

Para as demais amostras, sendo as misturas de catalisador:biomassa na proporção de 3:7 em massa, representados por OTCNb para o catalisador de NbOPO₄, OTCAI utilizando a γ -Al₂O₃ e OTCNbAl para Nb/ γ -Al₂O₃, observa-se o mesmo perfil termogravimétrico, com apenas um evento de perda de massa referente à degradação térmica dos triglicerídeos presentes no óleo (Figura 3).

A aplicação dos materiais catalíticos promoveu a diminuição da temperatura, como é possível observar pelo deslocamento das curvas de TGA, sugerindo o potencial dos materiais na redução da demanda energética da reação.

Estudo cinético

Aplicando os modelos cinéticos nos resultados da TGA, foram obtidos gráficos de ajuste linear relacionando a taxa de aquecimento (β) em função do grau de conversão (α) para obtenção dos parâmetros cinéticos da reação. Para ambos os modelos, OFW e KAS, foram observados ótimos ajustes lineares, com perfis paralelos e uniformes das retas, sugerindo um único mecanismo ou unificação de múltiplos mecanismos de conversão seguido para a energia de ativação (16).

As Figuras 4-5 apresentam, respectivamente, os coeficientes de correlação (R^2) e as energias de ativação aparente das reações térmica e termocatalíticas do OTC. Os altos valores de R^2 (> 0,94) indicam a confiabilidade dos métodos para descrever o comportamento cinético da reação, sobretudo modelo de KAS a partir do qual foram obtidos os valores mais próximos de 1.

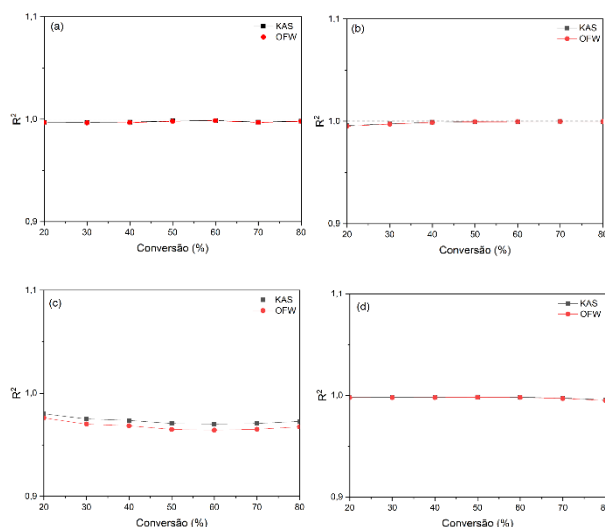


Figura 4. Gráficos de coeficiente de correlação (R^2) para (a) OTC, (b) OTCAI, (c) OTCNb e (d) OTCNbAl obtidos pelos métodos de KAS e OFW.

De forma geral, foi demonstrada alta energia de ativação para conversão do OTC com valores de até 170 kJ/mol e 190 kJ/mol por OFW e KAS, respectivamente. O uso dos catalisadores demonstrou redução da energia de ativação média em cerca de 23% para γ -Al₂O₃ e em aproximadamente 30% para o NbOPO₄.

Os perfis de energia de ativação, apresentados na Figura 5, demonstram baixa energia de ativação inicial, uma vez que os triglicerídeos se encontram na forma de vapor e são termicamente susceptíveis ao craqueamento em ácidos graxos. Por sua vez, os ácidos graxos possuem uma maior estabilidade térmica, sobretudo o majoritário ácido palmítico de maior estabilidade térmica atribuída por sua composição saturada, assim sua conversão demanda maior energia, evidenciada pelo aumento da energia de ativação (21). No momento em que sua conversão é iniciada, são formados diversos subprodutos, radicais e compostos de menor peso molecular que tendem a polimerizar-se e, portanto, há um aumento da energia de ativação para decomposição desses produtos de polimerização, justificando a maior demanda energética final.

Assim, com aplicação de γ -Al₂O₃, a energia de ativação é reduzida, mantendo o perfil de degradação do OTC, com um aumento constante dos valores de energia de ativação durante toda a reação, o que sugere uma maior atividade para o craqueamento inicial.

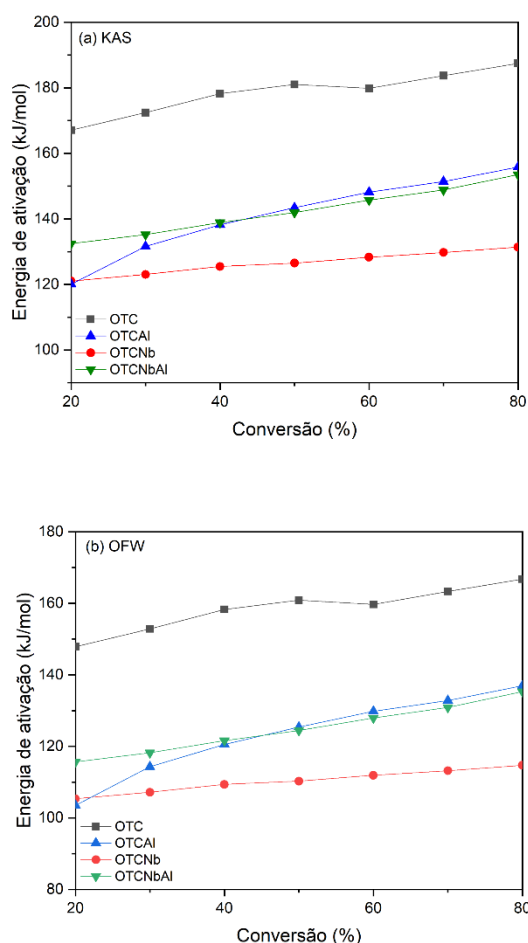


Figura 5. Gráfico de energia de ativação por grau de conversão térmica e catalítica do OTC obtidas pelos métodos (a) KAS e (b) OFW.

Enquanto isso, o NbOPO_4 demonstrou ação durante toda a reação de maneira quase linear, com aumentos sutis das energias de ativação durante cada grau de conversão, além disso, assim como observado para a temperatura da reação, esse material foi capaz de reduzir a energia de ativação aparente média em cerca de 49 kJ/mol. Dessa forma, o material demonstra eficiente redução do gasto energético para conversão do óleo de castanhola por métodos termoquímicos, como a pirólise.

Ademais, o catalisador de nióbio suportado ($\text{Nb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) favoreceu a diminuição da energia de ativação frente ao óleo puro, contudo, é possível observar que o material se apresentou como um intermediário entre os dois catalisadores comerciais, com redução da energia de ativação, mantendo um perfil próximo ao obtido pelo seu suporte. Ainda assim, o $\text{Nb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece a diminuição da energia de ativação em relação ao suporte, com maior estabilidade durante a conversão, sugerindo a presença de

sítios ativos mais fortes e estáveis atribuídos pela incorporação do nióbio na estrutura.

Além disso, o perfil da energia de ativação para OTCNb apresenta maior linearidade quando comparado aos demais, indicando a eficiência do catalisador durante toda a reação com um mesmo mecanismo reacional (22), enquanto para OTCAI há uma demanda crescente de energia no decorrer da reação atingindo um aumento de cerca de 30 kJ/mol entre 20% e 70% de conversão.

Portanto, os catalisadores demonstraram-se ativos na conversão termoquímica do OTC, provocando a redução dos parâmetros cinéticos da reação. Assim, os materiais promoveram a diminuição da demanda energética, possibilitando a obtenção de biocombustíveis a partir da castanhola em temperaturas mais brandas, menos tempo de reação e maiores frações pelo ajuste dos parâmetros. Demonstrando, também, a susceptibilidade do OTC para reações de conversão termocatalíticas.

Conclusões

O comportamento térmico e cinético da degradação térmica do óleo de castanhola (OTC) foi investigada, assim como o efeito dos catalisadores NbOPO_4 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Nb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em seus parâmetros cinéticos, como energia de ativação. O OTC apresentou-se termicamente estável até aproximados 300 °C, com pico máximo de DTG à 420 °C, indicando a faixa de temperatura de 350-500 °C como adequada para conversão do óleo em biocombustível. Através da análise térmica e estudo cinético pelos métodos OFW e KAS, foi possível observar a atividade catalítica dos materiais empregados com redução significativa da temperatura e energia de ativação da conversão do OTC. Os resultados demonstram o potencial promissor do óleo de castanhola como alternativa viável na produção de biocombustíveis via rotas termoquímicas energeticamente mais eficientes.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida (NUPPRAR/LABPROBIO), ao Programa de Pós-graduação da UFRN (PPGQ-UFRN) e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Referências

- Errera MR, Dias TAC, Maya DMY, Lora EES. *Biomass and Bioenergy*, **2023**; 170:106721. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106721>.
- Calvin K, Cowie A, Berndes G, Arneth A, Cherubini F, Portugal-Pereira J et al. *GCB Bioenergy* **2024**, 13:9, 1346-1371.

3. Poggio M, Império M, Baptista L B, Schaeffer R, Lucena AF, Szklo A, et al. *Energy and Climate Change* **2024**, 5, 100123.
4. Callegari, A., Bolognesi, S., Cecconet, D., & Capodaglio, A. G. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2020**, 50(4), 384-436.
5. Usmani, R. A. *European Journal of Sustainable Development Research* **2020**, 4(4), 1.
6. Thomson LA, Evans B. Terminalia catappa (tropical almond), ver. 2.2, In: Elevitch, C. R. (ed.). Species Profiles for Pacific Islands Agroforestry. Permanent Agriculture Resources (PAR), Holualoa, Hawai'i. <https://agroforestry.org/free-publications/traditional-tree-profiles/>; [accessed 30 January 2023].
7. Arunachalam, A., Singh, R., & Verdiya, A. *Heliyon* **2024**.
8. Ogbeide, O. K., Eze, O. F., Akaeze, D. A., Akhigbe, I. U., Omoruyi, U., Iyekowa, O., & Owolabi, B. J. *ChemSearch Journal* **2021**, 12(2), 70-80.
9. Santos ICF, de Carvalho SHV, Solleti JI, Ferreira de la Sales W, Silva de la Salles KT, Meneghetti SMP. *Bioresource Technology* **2008**, 99, 6545-6549.
10. Iha OK, Alves FCSC, Suarez PAZ, Silva CRP, Meneghetti MR, Meneghetti SMP. *Industrial Crops and Products* **2014**, 52, 95-98.
11. Liu, Z. *FirePhysChem* **2021**, 1(3), 129-138.
12. Fu J, Wu X, Liu J, Evrendilek F, Chen T, Xie W, et al. *Fuel* (London, England) **2023**, 337, 127061.
13. Teh, J. S., Teoh, Y. H., How, H. G., & Sher, F. *Processes* **2021**, 9(9), 1610.
14. Zhang, X.. *Engineered Science* **2020**, 14(2), 1-13.
15. Volli V, & Purkait MK. *Fuel* **2024**, 117, 1010-1019.
16. Silva, João Manuel Rêgo, et al. *Fuel* **2023**, 333, 126225.
17. de Medeiros, Aldo Miro, et al. *RSC advances* **2022**, 12.16, 10163-10176.
18. Venkataraj, S., Drese, R., Liesch, C., Kappertz, O., Jayavel, R., & Wuttig, M. *Journal of Applied Physics* **2002**, 91(8), 4863-4871.
19. Fuchigami, T., & Kakimoto, K. I. *Journal of Materials Research* **2017**, 32(17), 3326-3332.
20. Yussuf AS, Bangwal DP, Gbadamosi AO, Atray N. *Biomass Conv. Bioref.* **2023**, 13(7), 6121-6131.
21. de Souza AG, Santos JCO, Conceição MM, Silva MCD, Prasad S. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2004**, 21, 265-273.
22. Mentlík V, Polanský R, Prosr P, Pihera J. *Maszyny Elektryczne: zeszyty problemowe* **2008**; 80, 45-49.