

Conversão termocatalítica do óleo de palma utilizando catalisadores de gama alumina impregnados com níquel e cobalto

Maria Clara de Melo Rodrigues^{1*}, Gabriella Sousa de Melo Queiroz¹, Aruzza Mabel de Moraes Araújo¹, Elisama Vieira dos Santos², Amanda Duarte Gondim¹

*maria.rodrigues.702@ufrn.edu.br. ¹Laboratório de Análises Ambientais Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078970, Natal RN. ²Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEEA), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078970, Natal RN.

Resumo/Abstract

O óleo de palma mostra potencial para produção de biocombustíveis. Estudos cinéticos são essenciais para otimizar o processo e selecionar catalisadores apropriados. Neste trabalho, avaliou-se a viabilidade de catalisadores de gama-alumina impregnados com níquel e cobalto na conversão termocatalítica do óleo de palma. A Análise Termogravimétrica (TGA) foi empregada em taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C/min, de 30 a 600 °C, com 30% (m/m) de catalisador. A partir dos dados obtidos pela TGA foram utilizados os modelos cinéticos Ozawa-Flynn-Wall (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). A conversão termocatalítica foi bem-sucedida, reduzindo a energia de ativação de 155,7 kJ/mol (óleo puro) para 145,9 kJ/mol para o catalisador de Co/γ-Al₂O₃. *Palavras-chave:* óleo de palma, SAF, conversão termocatalítica, gama alumina, estudo cinético.

Palm oil shows potential for biofuel production. Kinetic studies are essential to optimize the process and select appropriate catalysts. In this work, the feasibility of gamma-alumina catalysts impregnated with nickel and cobalt in the thermocatalytic conversion of palm oil was evaluated. Thermogravimetric analysis (TGA) was used at heating rates of 10, 20, 30, and 40 °C/min, from 30 to 600 °C, with 30% (w/w) catalyst. Based on the TGA data, the Ozawa Flynn Wall (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) kinetic models were used. The thermocatalytic conversion was successful, reducing the activation energy from 155.7 kJ/mol (neat oil) to 145.9 kJ/mol for the Co/γ-Al₂O₃ catalyst.

Keywords: palm oil, SAF, thermocatalytic conversion, gamma alumina, kinetic studies.

Introdução

SAFs (Combustíveis Sustentáveis de Aviação) são uma promissora solução para reduzir GEE. O óleo de palma é matéria-prima vital para SAFs, mas exige conversão avançada via métodos como hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) e pirólise são utilizados (1). Catalisadores como a gama alumina (econômica e estável) e a inclusão de níquel e cobalto otimizam esses processos (2). Um estudo cinético prévio é crucial para ajustar variáveis e selecionar catalisadores (3). Este trabalho, portanto, investiga a conversão termocatalítica do óleo de palma com Ni/γ-Al₂O₃, Co/γ-Al₂O₃ e CoNi/γ-Al₂O₃, empregando análise térmica e cinética.

Experimental

A Figura 1 apresenta o fluxograma da etapa experimental. As amostras foram codificadas como OP para óleo de palma puro, OP + Ni/γ-Al₂O₃, OP + Co/γ-Al₂O₃ e OP + CoNi/γ-Al₂O₃ para as combinações de óleo de palma com os respectivos catalisadores.

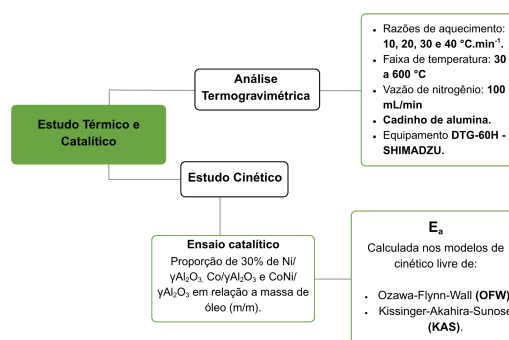


Figura 1. Fluxograma representativo da etapa experimental (4).

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra a decomposição térmica do óleo de palma, puro e catalisado, em quatro taxas de aquecimento (10, 20, 30 e 40 °C/min). A degradação/desvolatilização de triglicerídeos saturados e insaturados ocorreu entre 350-500 °C (5). Notou-se que o aumento da taxa de aquecimento não alterou o perfil das curvas, mas deslocou a decomposição para temperaturas mais altas devido à histerese térmica. A adição de catalisadores diminuiu a faixa de temperatura de degradação, indicando sua eficácia. Entre eles, o Co/γ-Al₂O₃ foi o mais eficiente na conversão do óleo de palma, pois o cobalto ajuda a reduzir o ponto de condensação de voláteis.

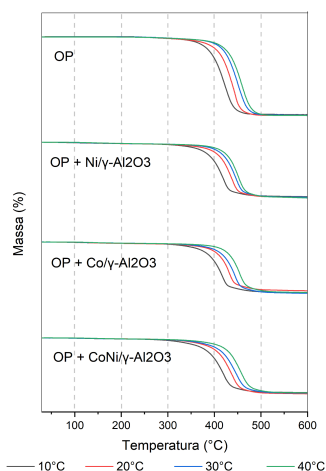


Figura 3. Curvas termogravimétricas nas razões de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C.min⁻¹ para as amostras a) OP; b) OP + Co/γ-Al₂O₃; c) OP + Ni/γ-Al₂O₃; d) OP + CoNi/γ-Al₂O₃, respectivamente.

A partir de dados de TGA, obtidos em quatro taxas de aquecimento (10, 20, 30 e 40 °C/min), realizou-se um estudo cinético utilizando os modelos Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (FWO). A Figura 4 mostra os gráficos de energia de ativação (E_a) versus grau de conversão para ambos. As amostras com catalisador tiveram sua E_a reduzida, com destaque para o Co/γ-Al₂O₃ monometálico. A redução da energia de ativação pode ser atribuída à acidez dos catalisadores de gama alumina com metal, conforme a literatura. (6). A Tabela 1 apresenta os valores de E_a a 50% de conversão para todas as amostras. No entanto, o catalisador Ni/γ-Al₂O₃ mostrou aumento da E_a e desativação com o avanço da reação, devido à fácil deposição de coque em sua superfície. Apesar de o catalisador bimetalico CoNi/γ-Al₂O₃ exibir maior resistência ao coque e melhor atividade pela sinergia entre os metais (7), o Co/γ-Al₂O₃ monometálico foi mais eficaz na redução da E_a . O desempenho superior do Co/γ-Al₂O₃ é atribuído à sua eficiência na hidrodessoxigenação do óleo e na prevenção de coque. Os gráficos de E_a dos modelos FWO e KAS são similares, com pequenas variações numéricas decorrentes das aproximações matemáticas na integral de temperatura (4).

Tabela 1. Valores de energia de ativação para os métodos FWO e KAS em 50% de conversão para as amostras de a) OP; b) OP + Co/γ-Al₂O₃; c) OP + Ni/γ-Al₂O₃; d) OP + CoNi/γ-Al₂O₃

Amostra	E_a FWO (KJ/mol)	E_a KAS (KJ/mol)
OP	151,1	170,7
OP + Ni/γ-Al ₂ O ₃	151,1	170,7
OP + CoNi/γ-Al ₂ O ₃	137,2	155,9

OP + Co/γ-Al₂O₃

134,4

153,1

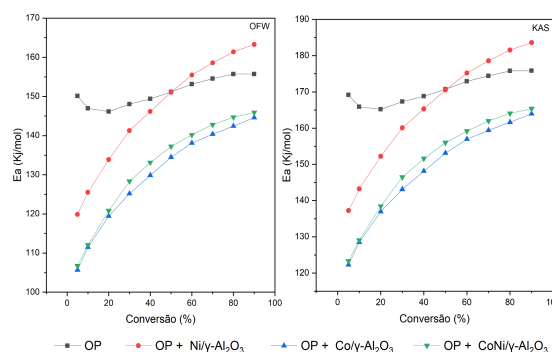


Figura 4. Gráficos comparativos entre as curvas de energia de ativação aparente para cada grau de conversão obtidas pelos métodos FWO e KAS para as amostras a) OP; b) OP + Co/γ-Al₂O₃; c) OP + Ni/γ-Al₂O₃; d) OP + CoNi/γ-Al₂O₃

Conclusões

Catalisadores de gama alumina com cobalto (Co/γ-Al₂O₃) e bimetalicos de níquel-cobalto (CoNi/γ-Al₂O₃) mostraram grande atividade na conversão térmica do óleo de palma, reduzindo significativamente a energia de ativação (E_a) de 169,1 kJ/mol (óleo puro) para até 122,2 kJ/mol (com Co/γ-Al₂O₃). Isso demonstra seu potencial para a produção de Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio fornecido ao longo deste trabalho.

Referências

1. S. Ahmad; J. Ouenniche; B. W. Kolosz; P. Greening; J. M. Andresen; M. M. Maroto-Valer; B. Xu, *International Journal of Production Economics*, **2021**, 238, 108156, 0925-5273.
2. J. Lv; D. Wang; L. Peng; X. Guo; W. Ding; W. Yang, *Catalysts (Basel, Switzerland)*, **2023**, 13, 6, 994.
3. S. Narayanan; P. Tamizhdurai; V. L. Mangesh; C. Ragupathi; P. S. Krishnan; A. Ramesh, *Rsc Advances*, **2021**, 11, 1, 250-267.
4. S. Clemente-Castro; A. Palma; M. Ruiz-Montoya; I. Giráldez; M.J. Díaz, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2022**, 162, 105457, 0165-2370.
5. A. Goldberg; E. Steinbruch; S. Singh; M. Mosseri; A. Kribus; M. Gozin; D. Drabik; M. Epstein, *Ssrn*, **2023**, 1-34.
6. P. C. Okonkwo, *Catalysts*, **2025**, 15, 1, 97.
7. Y. Zhou; Z. Yang; Y. Jiang; Z. Shen; P. Zhao; X. Meng, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **2025**, 362, 124748.

