

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TARCÍSIO MARTINS SANTOS

ANÁLISE CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA CONVERSÃO TÉRMICA E TERMOCATALÍTICA DO ÓLEO DE PALMA NA PRESENÇA DE CARBONATOS E ÓXIDOS METÁLICOS

KINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE THERMAL AND THERMOCATALYTIC CONVERSION OF PALM OIL IN THE PRESENCE OF CARBONATES AND METAL OXIDES





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TARCÍSIO MARTINS SANTOS

ANÁLISE CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA CONVERSÃO TÉRMICA E TERMOCATALÍTICA DO ÓLEO DE PALMA NA PRESENÇA DE CARBONATOS E ÓXIDOS METÁLICOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr.

KINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE THERMAL AND THERMOCATALYTIC CONVERSION OF PALM OIL IN THE PRESENCE OF CARBONATES AND METAL OXIDES

Master dissertation presented to the PostGraduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SIBIUFS UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S237a	Santos, Tarcísio Martins Análise cinética e termodinâmica da conversão térmica e termocatalítica do óleo de palma na presença de carbonatos e óxidos metálicos / Tarcísio Martins Santos ; orientador Alberto Wisniewski Junior. – São Cristóvão, SE, 2023. 99 f. ; il.
	Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2023.
	1. Química. 2. Energia da biomassa. 3. Óleos vegetais. 4. Energia Fontes alternativas. 5. Pirólise. 6. Catálise. I. Wisniewski Junior, Alberto, orient. II. Título.
	CDU 543.632.2:662.7



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE Programa de Pós-Graduação em Química PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Tarcísio Martins Santos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 04/05/2023.

> Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Sandro Navickiene Departamento de Química - UFS

ing along beller

Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

RESUMO

Considerando a aplicação de catalisadores de baixo custo e de fácil obtenção na pirólise catalítica de biomassas triglicéricas visando a produção de hidrocarbonetos renováveis, este trabalho teve como objetivo avaliar por meio de estudos termogravimétricos, os parâmetros cinéticos e termodinâmicos envolvidos na conversão térmica e termocatalítica do óleo de palma utilizando sais de carbonatos (Na₂CO₃, CaCO₃ e K₂CO₃) e óxidos metálicos (NiO, Al₂O₃ e Nb₂O₅). Nos processos catalisados pelos carbonatos, foi observado a ocorrência de dois eventos de perda de massa durante a degradação do óleo de palma, sugerindo que os sais atuam por meio de reações sequenciais, que podem ser atribuídas a mecanismos de hidrólise alcalina e de craqueamento térmico. Em contraste, nos processos catalisados pelos óxidos metálicos, o craqueamento do óleo de palma ocorreu em um único evento de degradação térmica, indicando que as reações promovidas pelos óxidos acontecem simultaneamente em uma única etapa reacional. Os catalisadores mais eficientes foram o Na₂CO₃, o K₂CO₃ e o Nb₂O₅, que reduziram a temperatura inicial de degradação do óleo de palma de 325 °C para 250 °C. Os estudos cinéticos demonstraram que a energia de ativação (Ea) do processo não-catalítico se concentrou na faixa de 129 a 154 kJ mol⁻¹ para a faixa de conversão de 10% a 90%. Quando o Na₂CO₃ foi adicionado ao processo de pirólise, observou-se uma redução nos valores de Ea até a conversão de 55%, porém, após esse ponto, os valores de Ea aumentaram, atingindo valores superiores a 175 kJ mol⁻¹. O K₂CO₃ e o Nb₂O₅, quando comparados ao processo sem catalisador, reduziram os valores de Ea em toda a faixa de conversão estudada, demonstrando uma maior atividade catalítica. Além disso, os estudos termodinâmicos indicaram que as reações promovidas por K₂CO₃ e Nb₂O₅ ocorreram de forma mais controlada em comparação ao processo não-catalítico, levando à formação de estruturas com maior grau de ordenamento e proporcionando um menor gasto energético nas reações de craqueamento e desoxigenação do óleo de palma. Dessa forma, os resultados demonstraram que o carbonato de potássio e o óxido de nióbio apresentam potencial para serem utilizados na conversão de biomassas triglicéricas em biocombustíveis e/ou produtos de aplicação industrial.

Palavras-chave: Energias renováveis, Pirólise, Óleos vegetais, Catálise, SAF.

ABSTRACT

Considering the application of low-cost and easily obtained catalysts in the catalytic pyrolysis of triglyceride biomass to produce renewable hydrocarbons, this work aimed to evaluate, through thermogravimetric studies, the kinetic and thermodynamic parameters involved in the thermal and thermocatalytic conversion of palm oil using carbonate salts (Na₂CO₃, CaCO₃ and K₂CO₃) and metal oxides (NiO, Al₂O₃ and Nb₂O₅). In the carbonate-catalyzed processes, the occurrence of two mass loss events during palm oil degradation was observed, suggesting that the salts act through sequential reactions, which can be attributed to alkaline hydrolysis and thermal cracking mechanisms. In contrast, in the processes catalyzed by the metal oxides, palm oil cracking occurred in a single thermal degradation event, indicating that the reactions promoted by the oxides take place simultaneously in a single reaction step. The most efficient catalysts were Na₂CO₃, K₂CO₃ and Nb₂O₅, which reduced the initial palm oil degradation temperature from 325 °C to 250 °C. The kinetic studies showed that the activation energy (E_a) of the non-catalytic process was concentrated in the range of 129 to 154 kJ mol⁻¹ for the conversion range of 10% to 90%. When Na₂CO₃ was added to the pyrolysis process, a reduction in E_a values was observed up to 55% conversion, but after that point, E_a values increased, reaching values higher than 175 kJ mol⁻¹. The K₂CO₃ and Nb₂O₅, when compared to the process without catalyst, reduced the Ea values throughout the conversion range studied, demonstrating a higher catalytic activity. Moreover, the thermodynamic studies indicated that the reactions promoted by K₂CO₃ and Nb₂O₅ occurred in a more controlled manner compared to the non-catalytic process, leading to the formation of structures with a higher degree of ordering and providing a lower energy expenditure in the palm oil cracking and deoxygenation reactions. Thus, the results showed that potassium carbonate and niobium oxide present potential to be used in the conversion of triglyceride biomass into biofuels and/or industrially applicable products.

Keywords: Renewable energy, Pyrolysis, Vegetable oils, Catalysis, Biojet Fuel.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	. 1
1.1	Inclusão da biomassa na cadeia energética	. 4
1.1.1	Biomassa triglicérica	5
1.1.1	.1 Óleo de palma	. 6
1.2	Combustível de aviação sustentável (SAF) e processos de	
prod	ução	9
1.2.1	Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos	11
1.3	Pirólise	13
1.3.1	Pirólise catalítica	14
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	Obtenção do óleo de palma	20
3.1.1	Caracterização da matéria-prima	20
3.1.1	.1 Análise imediata	20
3.1.1	.2 Análise elementar	20
3.1.1	.3 Composição em ácidos graxos2	21
3.1.1	.4 Perfil de distribuição dos TAGs do óleo de palma2	22
3.2	Estudo Termogravimétrico	23
3.2.1	Craqueamento térmico do óleo de palma	23
3.2.2	Craqueamento termocatalítico do óleo de palma	23
3.3	Estudo cinético e termodinâmico do processo de conversão	
térm	ica e termocatalítica	24
3.3.1	Energia de ativação (Ea)	24

3.3.2	? Fator Pré-Exponencial (A)	27
3.3.3	Parâmetros termodinâmicos	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	Caracterização da matéria-prima	29
4.1.1	Análises imediata e elementar	29
4.1.2	2 Composição de ácidos graxos	31
4.1.3	Perfil de distribuição dos TAGs	32
4.2 térm	Efeito da presença de catalisadores básicos no craqueamento ico do óleo de palma	35
4.2.1 pelos	Determinação da energia de ativação dos processos catalisados s sais38	
4.3 térm	Efeito da presença de óxidos metálicos no comportamento ico do óleo de palma	44
4.3.1 pelos	Determinação da energia de ativação dos processos catalisados s óxidos	46
4.4 term	Avaliação termodinâmica do craqueamento térmico e ocatalítico do óleo de palma na presença do K₂CO₃ e Nb₂O₅	50
4.4.1	Fator pré-exponencial (A)	50
4.4.2	? Variação de entalpia (Δ H)	53
4.4.3	B Variação da energia livre de Gibbs (Δ G)	55
4.4.4	Variação de entropia (Δ S)	56
5	CONCLUSÃO	58
6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO	60
7	REFERÊNCIAS	61
8	APÊNDICES	77

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar a minha gratidão a dois pilares fundamentais na minha vida, Edselma dos Santos e Lourenço Martins, meus pais. Agradeço por terem me transmitido valores importantes como perseverança e por sempre acreditarem no meu potencial. Seus ensinamentos sobre como ser um bom ser humano, além do apoio, incentivo e confiança incondicionais, foram fundamentais para que eu chegasse até aqui. Hoje, sinto-me seguro sabendo que tudo dará certo, basta acreditar.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alberto Wisniewski, desde o início da iniciação científica, você tem sido um grande incentivador e apoiador do meu trabalho. Seu esforço em obter recursos e o conhecimento compartilhado com o grupo foram fundamentais para o meu desenvolvimento no campo científico.

Ao Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da biomassa (PEB) por ter contribuído significativamente para o meu desenvolvimento como pesquisador. Cada integrante desse grupo foi fundamental nesse processo, mas gostaria de destacar a importância dos amigos que o PEB me permitiu conhecer: Jhonattas Carregosa, Josué Alves, Ísis Gardênia, Izabela Aragão, Wenes Ramos, e a meu amor Mirele Santana. Sem dúvida, a convivência com todos vocês foi enriquecedora e contribuiu para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos amigos que conheci durante a graduação, pela amizade e companheirismo. Vou me abster de citar nomes pois é uma lista grande, mas saibam que a união da nossa turma foi essencial para nosso sucesso.

Agradeço aos professores (as) que compõem a banca examinadora da defesa de dissertação, por aceitarem o convite e contribuírem com o meu trabalho.

Agradeço ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) pela disponibilidade de infraestrutura utilizada na realização deste trabalho, a CAPES pelo financiamento da bolsa durante o mestrado e à Universidade Federal de Sergipe – UFS, seus funcionários e a todos que contribuíram direta e indiretamente na minha formação.

LISTA DE FIGURAS

Figura	1 – Estrutura representativa para uma molécula de um triacilglicerol 6
Figura	2 – Características e produtos obtidos a partir do fruto da palmeiraElaeis guineenses
Figura	3 – Mecanismos reacionais presentes no processo HEFA 12
Figura	 4 – Rota reacional proposta de pirólise de triglicerídeos usando sais básicos como catalisador
Figura	 5 – Metodologia aplicada para obtenção da solução de ésteres metílicos de ácidos graxos derivados do óleo de palma
Figura	6 – Curva termogravimétrica e termogravimétrica diferencial da amostra de óleo de palma
Figura	7 – Espectro de massas do óleo de palma 32
Figura	8 – Curvas TG e DTG das amostras de OP na presença dos sais 36
Figura	9 – Curvas de conversão dos processos na presença de sais
Figura	 10 – Efeito da rampa de aquecimento sob a transferência de calor na partícula de biomassa
Figura	11 – Comparação entre os métodos FWO, KAS e STK na determinação dos valores de E_a do processo de conversão térmica e termocatalítica do óleo de palma na presença dos carbonatos
Figura	 12 – Variação da energia de ativação em função da conversão para os processos catalisados pelos carbonatos
Figura	 13 – Curvas TG e DTG das amostras de OP na presença dos óxidos metálicos
Figura	
	 14 – Curvas de conversão dos processos na presença dos óxidos metálicos

Figura	16 – Variação da energia de ativação em função da conversão para	
	os processos catalisados pelos óxidos metálicos4	9
Figura	17 - Variação da entalpia em função da conversão durante pirólise	
	não-catalítica e catalítica do óleo de palma5	4
Figura	18 – Variação da energia de Gibbs em função da conversão durante	
	pirólise não-catalítica e catalítica do óleo de palma	5
Figura	19 – Variação da entropia em função da conversão durante a pirólise	
	não-catalítica e catalítica do óleo de palma5	7

LISTA DE TABELAS

Tabela '	1 – Composição de ácidos graxos presentes nos óleos de palma e
ł	palmiste8
Tabela 2	2 – Modelos cinéticos utilizados para o cálculo da energia de ativação.
Tabela 3	3 – Análise imediata e elementar do óleo de palma
Tabela 4	4 – Composição de ácidos graxos do óleo de palma
Tabela 5	5 – Fórmula molecular dos principais TAGs do óleo de palma
Tabela	6 – Eventos de perda de massa evidenciados no craqueamento
t	térmico do OP na presença dos sais
Tabela	7 – Propriedades do evento de perda de massa evidenciado no
(craqueamento térmico do OP na presença dos óxidos
Tabela	8 – Fatores pré-exponenciais dos processos não-catalíticos e
C	catalíticos51

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A – Curvas de TG e DTG do óleo de palma bruto e na presença de sais de carbonatos
Apêndice B – Curvas de regressão linear de cada modelo cinético para cada grau de conversão dos processos na presença dos sais
Apêndice C – Energias de ativação e coeficiente de determinação obtidos pelo modelo FWO para os processos catalisados pelos sais
Apêndice D – Energias de ativação e coeficiente de determinação obtidos pelo modelo KAS para os processos catalisados pelos sais
Apêndice E – Energias de ativação e coeficiente de determinação obtidos pelo modelo STK para os processos catalisados pelos sais
Apêndice F – Curvas de TG e DTG do óleo de palma bruto e na presença de óxidos metálicos
Apêndice G – Curvas de regressão linear de cada modelo cinético para cada grau de conversão dos processos na presença dos óxidos metálicos.83
Apêndice H – Energias de ativação e coeficientes de determinação obtidos pelo modelo FWO para os processos catalisados pelos óxidos metálicos.
Apêndice I – Energias de ativação e coeficientes de determinação obtidos pelo modelo KAS para os processos catalisados pelos óxidos metálicos.
Apêndice J – Energias de ativação e coeficientes de determinação obtidos pelo modelo STK para os processos catalisados pelos óxidos metálicos.
Apêndice K – Variação do A com a rampa de aquecimento. (A) Processo não- catalítico, (B) Processo catalisado pelo K ₂ CO ₃ e (C) Processo catalisado pelo Nb ₂ O ₅

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Α	Fator Pré-Exponencial			
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis			
ASTM	Sociedade americana de testes e materiais (do inglês <i>American</i> <i>Society for Testing and Materials</i>)			
СОР	Conferência das Partes			
DAG	Diacilgliceróis			
DCO	Descarbonilação			
DCO ₂	Descarboxilação			
Ea	Energia de ativação aparente			
EMAG	Ésteres metílicos de ácidos graxos			
FAOSTAT	Base de dados estatísticos empresariais da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (do inglês <i>Food</i> and Agriculture Organization Corporate Statistical Database)			
FWO	Modelo cinético de Flynn-Wall-Ozawa			
GC/MS	Cromatografia gasosa/espectrometria de massa			
GEE	Gases de Efeito Estufa			
HDO	Hidrodesoxigenação			
HEFA	Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (do inglês Hydroprocessing of Esters and Fatty Acids)			
HESI	lonização por eletropulverização aquecida (do inglês <i>Heated Electrospray lonization</i>)			
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (do inglês <i>International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry</i>)			
JET A	Querosene de aviação fóssil			
KAS	Modelo cinético de Kissinger-Akahira-Sunose			

MAG	Monoacilgliceróis			
OP	Óleo de palma			
R	Constante universal dos gases			
SAF	Combustível de aviação sustentável (do inglês <i>Sustainable Aviation Fuel</i>)			
STK	Modelo cinético de Starik			
TAG	Triacilgliceróis			
TG	Análise termogravimétrica			
UHRMS	Espectrometria de massas de ultra-alta resolução (do inglês <i>Ultra-</i> <i>High Resolution Mass Spectrometry</i>)			
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas (do inglês <i>United Nations Framework Convention on</i> <i>Climate Change</i>)			
β	Rampa de aquecimento			
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs			
ΔH	Variação de entalpia			
ΔS	Variação de entropia			

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas advindas do aquecimento global tornaram-se uma das problemáticas mais relevantes da economia mundial. O aumento da temperatura média do planeta, causado pelo acúmulo de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, tem ameaçado cada vez mais o desenvolvimento econômico global e a vida das espécies em todo o mundo [1]. Como parte de uma estratégia para mitigar as emissões de gases poluentes no setor de transporte pesado, seja marítimo, aéreo, ou rodoviário de longa distância, a produção e/ou utilização de biocombustíveis *drop-in* (combustíveis alternativos com composição e propriedades análogas aos derivados fósseis) têm ganhado bastante relevância nos campos de pesquisa científica [2–4].

O setor de aviação, componente essencial da indústria de transportes, contribui com ~2,5% das emissões globais de GEE. Além disso, baseando-se no crescimento populacional previsto a aumentar para 9 bilhões até 2050 [5], espera-se um aumento exponencial na demanda por transporte aéreo, e consequentemente no consumo de querosene fóssil (Jet A), fato que devido aos questionamentos acerca do possível esgotamento das reservas de petróleo torna-se preocupante, pois não se sabe ao certo se a quantidade de recurso disponível será suficiente para atender a demanda pelo combustível no futuro [6-8].

Nesse contexto, o bioquerosene, ou combustível de aviação sustentável (do inglês *Sustainable Aviation Fuel* – SAF) surge como uma alternativa para minimizar os problemas ambientais causados pelo setor aéreo. Sendo um biocombustível *drop-in*, o SAF apresenta características composicionais equivalentes ao Jet A, o que permite que seja misturado com o querosene fóssil, sendo, portanto, compatível com as tecnologias aéreas atuais não sendo necessárias alterações na configuração dos motores das aeronaves [9,10].

O SAF é um combustível derivado de biomassas constituído por hidrocarbonetos, cujo comprimento da cadeia carbônica varia entre $C_8 e C_{16}$. Os principais tipos de hidrocarbonetos presentes nesse biocombustível correspondem a parafinas, isoparafinas, hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos, que também são os principais componentes do querosene de

aviação tradicional [11–13]. Devido à grande variedade de espécies de biomassas disponíveis para produção do SAF, como amido, açúcares, biomassas lignocelulósicas e oleaginosas, existem diversos processos capazes de produzir hidrocarbonetos renováveis compatíveis com o Jet A [14,15].

Atualmente a principal rota comercial para produção do SAF emprega a tecnologia de hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (do inglês *Hydroprocessing of Esters and Fatty Acids* - HEFA). Essa tecnologia converte biomassas oleaginosas em SAF, por meio de um processo realizado na presença de catalisadores sob alta pressão de hidrogênio e temperatura [10,11]. Essa rota de produção é específica para a conversão de biomassa triglicérica, como gorduras animais e óleos vegetais, que, quando comparadas com outras espécies de biomassas, apresentam maior potencial para a produção de hidrocarbonetos renováveis, devido à alta relação hidrogênio/carbono (H/C) e baixo teor de oxigênio [16,17].

Considerando o uso de matérias-primas oleaginosas, o processo de pirólise corresponde a uma outra rota que tem demonstrado elevado potencial para obtenção de hidrocarbonetos compatíveis com o SAF [18–21]. Contudo, o produto líquido (bio-óleo) obtido a partir do processamento pirolítico tradicional, que ocorre em uma atmosfera inerte; sob pressão atmosférica; em temperaturas que variam entre 400 – 600 °C e sem influência de um agente catalítico, não pode ser misturado diretamente com querosene fóssil devido ao elevado teor de oxigênio, especialmente na forma de ácidos graxos, o que confere ao produto uma alta acidez e baixo conteúdo energético [22,23].

Assim, visando a produção de bio-óleos desoxigenados, a inserção de catalisadores ao processo de pirólise se caracteriza como uma proposta promissora para melhorar a seletividade do processo a produção de bio-óleos ricos em hidrocarbonetos [16,24].

Os catalisadores no processo de pirólise catalítica atuam promovendo mecanismos reacionais alternativos, reduzindo a energia necessária para iniciar as reações de craqueamento e melhorando a seletividade do processo de conversão para a produção de hidrocarbonetos [25]. No entanto, a eficiência do melhoramento catalítico é uma variável dependente da natureza do catalisador utilizado, que deve ser selecionado com base na matéria-prima a ser convertida. Isso ocorre porque a seletividade do processo depende da interação entre o agente catalítico e as moléculas produzidas durante o processo de craqueamento térmico [26].

Diversos agentes catalíticos têm sido avaliados no processo de pirólise catalítica de biomassas triglicéricas, demonstrando atividades promissoras na produção de bio-óleos ricos em hidrocarbonetos renováveis. Entre os catalisadores mais relevantes, destacam-se os sais básicos [27,28], óxidos metálicos [29,30], peneiras moleculares [17], peneiras moleculares dopadas com metais [24] ou modificadas com espécies ácidas ou básicas [31], bem como metais de transição suportados em óxidos [32,33] e materiais carbonáceos [34,35].

Devido ao baixo custo e à facilidade de obtenção, os sais alcalinos e os óxidos metálicos, são considerados agentes catalíticos atraentes para estudos no processo de degradação térmica de biomassas oleaginosas [18,28,36]. A escolha desses catalisadores baseia-se não apenas em seu custo reduzido, mas também em sua compatibilidade com a matéria-prima em questão.

A proposta de usar catalisadores baseados em sais alcalinos na pirólise de biomassas triglicéricas deriva da premissa de que esses materiais reagem com maior facilidade com os ácidos graxos, convertendo-os em hidrocarbonetos lineares [18,37]. Os compostos da classe dos óxidos metálicos, devido às suas propriedades ácido/base ou redox e áreas superficiais específicas, podem promover o craqueamento dos triglicerídeos presentes na matéria-prima em um produto enriquecido em hidrocarbonetos renováveis [26,33,36].

No entanto, o estudo a respeito dos efeitos que esses materiais promovem na cinética e termodinâmica da pirólise de fontes de triglicerídeos não é muito explorado na literatura, embora seja crucial compreender a atividade catalítica desses compostos e os possíveis mecanismos reacionais que eles podem induzir. Esse conhecimento pode auxiliar na proposição de um processo de conversão termocatalítica otimizado para a obtenção de bio-óleos constituídos majoritariamente por compostos compatíveis com os combustíveis de transporte tradicionais [17,38].

1.1 Inclusão da biomassa na cadeia energética

A preocupação com o aquecimento global tem provocado um alerta mundial sobre o interesse no gerenciamento de emissões antrópicas de GEE. A Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (do inglês *United Nations Framework Convention on Climate Change* – UNFCCC) através de protocolos articulados visam o controle da temperatura do planeta alinhado ao desenvolvimento contínuo de energia [1,3].

O Acordo de Paris definido na 21^a Conferência das Partes (COP) em 2015, uma atualização do Protocolo de Quioto adotado na COP3 (1997) [39], exige que os países se comprometam com um plano de ação climática para reduzir as emissões de GEE e de adaptação aos impactos ambientais, sendo necessário atualizá-lo a cada cinco anos [40]. A primeira atualização desse plano foi protocolada na COP26 no Reino Unido, na qual a maioria dos países, incluindo o Brasil, anunciaram um objetivo de mitigar mais de 50% de suas emissões até 2030, usando como linha de base o ano de 2005, propondo manter o aumento da temperatura média global abaixo de 1,5 °C [41].

O fato é que a proposta de limitar o aumento da temperatura média do planeta exigirá uma rápida descarbonização dos setores da economia, incluindo desde o setor energético até o industrial, os quais ainda possuem elevada dependência da indústria petrolífera, que é responsável por grande parte das emissões de GEE e contribui significativamente para a atual situação do aquecimento global [42,43].

Para isso, a busca por alternativas ambientalmente amigáveis capazes de substituir os derivados fósseis no fornecimento de energia ou de insumos químicos industriais, visando manter a segurança energética no futuro de modo que possibilite o desenvolvimento econômico global tem sido foco de diversos estudos na atualidade [44–47].

Sua motivação deriva do fato que para reduzir as emissões de GEE, conter o aquecimento global e assegurar o desenvolvimento de uma "sociedade verde" será essencial limitar o consumo de derivados do petróleo e aumentar a utilização de recursos energéticos neutros em carbono, tendo a biomassa um papel de destaque em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade e baixo custo [48,49].

A biomassa é definida como toda matéria orgânica composta de diferentes tipos de células, cuja estrutura e composição variam conforme a espécie e a fonte, seja de origem animal, vegetal ou microrganismos, que pode ser convertida em energia e matéria-prima industrial [50,51]. Devido a sua elevada disponibilidade e vasta diversidade de espécies, a biomassa se tornou a base do desenvolvimento sustentável atual, e tem sido considerada como a única fonte de energia e insumos químicos capaz de suprimir a atual dependência pelo petróleo, assegurando uma melhor qualidade de vida para a sociedade futura [52,53].

Diante disso, o interesse na transição dos recursos energéticos atuais para uma matriz inesgotável tem motivado a pesquisa sobre o uso da biomassa como matéria-prima para a produção de compostos de aplicação energética como hidrocarbonetos [54]. Considerando essa aplicação, dentre as diferentes espécies de biomassas existentes, as oleaginosas ou triglicéricas, apresentam maiores potenciais para produção de hidrocarbonetos renováveis compatíveis com os combustíveis de transporte convencionais, pois possuem baixos teores de oxigênio e valores de razão H/C entre 1,70 a 2,0 que são semelhantes aos presentes nos derivados fósseis [55,56].

1.1.1 Biomassa triglicérica

Os óleos vegetais e gorduras animais se enquadram nesse tipo de biomassa, e são constituídos principalmente por triacilgliceróis (TAGs) com menores quantidades de mono- e diacilgliceróis (MAGs e DAGs, respectivamente), bem como ácidos graxos livres. Os triacilgliceróis, estrutura base apresentada na Figura 1, são moléculas do tipo tri-éster constituídas por uma unidade de glicerol combinada a três cadeias de ácidos graxos, em que o número de insaturações e o comprimento da cadeia carbônica variam conforme a fonte da oleaginosa [37,57].





Fonte: Autoria própria.

Os ácidos graxos presentes nos TAGs podem ter um comprimento de cadeia variando entre 10-24 átomos de carbono e conter a presença de insaturações, que determinam suas propriedades físicas e químicas. Gorduras animais, por exemplo, apresentam TAGs constituídos por ácidos graxos com cadeias carbônicas saturadas, o que confere maior estabilidade a essas amostras contra processos oxidativos, além de serem encontradas no estado sólido. Por outro lado, óleos vegetais possuem TAGs formados principalmente por ácidos graxos insaturados, o que torna essas amostras mais suscetíveis a processos oxidativos. Apesar disso, em geral os óleos são líquidos a temperatura ambiente e possuem boa fluidez a baixa temperatura, sendo, portanto, mais adequados para a produção de biocombustíveis [58,59].

Diversos estudos têm relatado a utilização de óleos vegetais como o óleo de soja [60,61], girassol [17], canola [62], mamona [63] e palma [64] para a produção de combustíveis *drop-in*. Desses, o óleo de palma tem sido considerado como uma das matrizes mais promissoras, devido a sua elevada disponibilidade e o conteúdo equilibrado entre ácidos saturados e insaturados [59].

1.1.1.1 Óleo de palma

O óleo de palma (OP), também conhecido como óleo de dendê, corresponde a principal fonte de óleo vegetal do mundo. Segundo dados da FAOSTAT (do inglês *Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database*), em 2020, a produção de OP foi de aproximadamente 76 milhões de toneladas, respondendo por ~36% da produção global de óleos vegetais, sendo a Indonésia e a Malásia os principais países produtores no mundo. No Brasil,

com uma produção de 576 mil toneladas no ano de 2020, o óleo de palma corresponde a segunda principal fonte de óleos vegetais, estando atrás apenas do óleo de soja [65].

Os principais motivos que faz com que o OP seja o principal óleo vegetal do mundo refere-se a sua capacidade de produção, podendo atingir até 2,9 toneladas por hectare, 6 vezes maior que a capacidade de produção do óleo de soja; ao custo de produção mais baixo; e a sua composição versátil podendo ser usado em uma infinidade de aplicações [66].

O OP é produzido a partir do fruto do dendezeiro *Elaeis guineenses*, uma palmeira de origem africana e, no Brasil, as maiores áreas cultivadas encontramse na região norte principalmente no estado do Pará. Do fruto dessa palmeira é possível a obtenção de dois tipos de óleos vegetais: o óleo de palma (produto majoritário), extraído do mesocarpo (parte externa do fruto), e o óleo de palmiste, que é obtido a partir da amêndoa do fruto, como mostrado na Figura 2 [67,68].

Figura 2 – Características e produtos obtidos a partir do fruto da palmeira *Elaeis guineenses*.



Fonte: Autoria própria.

Apesar de serem obtidos a partir do mesmo fruto, o óleo de palma e o óleo de palmiste possuem composições químicas diferentes. Na Tabela 1 é apresentada a composição média em ácidos graxos presentes nos óleos em questão.

Ácidos graxos	Cadeia	Óleo de	Óleo de
Alloco grazoo	carbônica	palma (%)	palmiste (%)
Ácido Capróico	C6:0	_	0-2,0
Ácido Caprílico	C8:0	_	1,9-6,2
Ácido Cáprico	C10:0	_	2,6-6,0
Ácido Láurico	C12:0	0,0 - 0,4	40,0 - 55,0
Ácido Mirístico	C14:0	0,5-6,0	12,0 – 18,0
Ácido Palmítico	C16:0	37,0 - 48,0	6,5 – 10,3
Ácido Palmitoleico	C16:1	0,0-0,6	_
Ácido Esteárico	C18:0	2,0-6,5	1,3-4,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	36,0 - 44,0	11,4 – 21,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	6,0 - 12,0	1,0 – 3,5
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	0,0 - 0,5	0,0 - 0,7
Ácido Araquídico	C20:0	0,0 - 1,0	0,0 - 0,3
Ácido Eicosenóico	C20:1	0,0-0,2	0,0 - 0,5
Ácido Behênico	C22:0	0,0-0,1	_
Ácido Lignocérico	C24:0	0,0-0,2	-

Tabela 1 – Composição de ácidos graxos presentes nos óleos de palma e palmiste.

Fonte: FIRESTONE (2013) [69].

Devido a predominância de ácidos graxos saturados, como o ácido láurico e o mirístico, o óleo de palmiste é sólido à temperatura ambiente [70]. Em contraste, o óleo de palma é uma matriz semissólida composta por cerca de 50% de ácidos graxos saturados e 50% insaturados, em que os ácidos palmítico (C16:0) e oleico (C18:1) são os principais componentes dos triglicerídeos [71].

Tratando do potencial de aplicação de óleos vegetais na produção de hidrocarbonetos renováveis compatíveis com o combustível de aviação sustentável, é importante mencionar que embora matérias-primas ricas em triglicerídeos formados por ácidos graxos de cadeia curta, como o óleo de palmiste, possam gerar maiores rendimentos de hidrocarbonetos com 8 a 16 átomos de carbono em sua estrutura, eles ainda são preteridos devido o quantitativo de recurso disponível [70].

Dessa forma, o óleo de palma é visto como a matéria-prima com maior potencial para a produção de hidrocarbonetos em alta escala, devido sua matriz ser mais fluida, produzida em maiores quantidades e com menores custos quando comparado ao óleo de palmiste [59]. Essas características vêm motivando diversos pesquisadores e empresários a investir na produção de SAF a partir do óleo de palma [72–77]. Como exemplo, a empresa brasileira BBF – Brasil Biofuels, fundada em 2008, atualmente é a maior produtora de óleo de palma da América Latina e planeja implementar a primeira instalação no país para produzir SAF a partir de 2025 [78].

1.2 Combustível de aviação sustentável (SAF) e processos de produção

O SAF, ou combustível *drop-in* alternativo ao querosene de aviação tradicional (Jet A), pode ser produzido a partir de uma ampla variedade de biomassas, o que confere a ele uma característica essencial: o ciclo neutro de carbono. Esse ciclo é possível devido a quantidade de dióxido de carbono emitida durante o uso do SAF ser equilibrada pela quantidade absorvida pelas plantas utilizadas como matéria-prima. Dessa forma, o SAF é uma opção promissora para reduzir as emissões de gases de efeito estufa oriundos do setor aéreo [11,12].

Por ser um combustível *drop-in*, o SAF deve possuir uma composição química e propriedades físico-químicas similares as do querosene de aviação convencional, com hidrocarbonetos constituídos de 8 a 16 átomos de carbono em sua estrutura e distribuídos em aproximadamente 57% de hidrocarbonetos parafínicos, 26% de compostos naftênicos, 16% de compostos aromáticos e 1% de compostos olefínicos [11,13].

Para assegurar a compatibilidade do combustível de aviação sustentável na mistura com o querosene fóssil, bem como no sistema de logística, é necessário que o biocombustível e sua mistura com o Jet A sigam as especificações estabelecidas pelas normas da Sociedade Americana de Testes de Materiais – ASTM e pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

Internacionalmente a norma ASTM D7566 [79] certifica e aprova sete rotas para obtenção do SAF. No Brasil a ANP, através da Resolução ANP Nº 856 DE 22/10/2021 [80], estabelece o controle de qualidade, especificações e os limites máximos de mistura de cada SAF, produzido de acordo com a norma

ASTM D7566, com o Jet A. A escolha da rota em questão varia conforme o tipo de matéria-prima. As rotas certificadas pela ASTM são:

FT-SPK: SAF obtido pelo processo de Fisher-Tropsch usando como matéria-prima gás de síntese derivado da gaseificação de carvão ou biomassa, reforma de gás natural, ou outros meios de produção de hidrogênio e carbono (Limite máximo de mistura com o Jet A: 50%);

 HEFA-SPK: SAF produzido a partir do hidroprocessamento de ésteres, ácidos graxos e matérias-primas triglicéricas (Limite máximo de mistura com o Jet A: 50%);

 SIP-SPK: Biocombustível de aviação derivado da produção do farneseno (C₁₅H₂₄) a partir de açúcares fermentáveis, o qual, em seguida, é hidrogenado a farnesano (C₁₅H₃₂) (Limite máximo de mistura com o Jet A: 10%);

FT-SPK/A: Bioquerosene mais aromático obtido pelo processo FT-SPK com percentual adicional de compostos aromáticos sintetizados a partir da alquilação de aromáticos leves (Limite máximo de mistura com o Jet A: 50%);

ATJ-SPK: SAF produzido a partir da desidratação de um álcool como etanol ou isobutanol, obtidos a partir da fermentação de açúcares derivados de biomassas, seguida de oligomerização e hidrogenação para produção de hidrocarbonetos parafínicos (Limite máximo de mistura com o Jet A: 50%);

CHJ: SAF que é produzido a partir da conversão hidrotermal e do hidrotratamento da mesma matéria-prima que a HEFA utiliza, resultando em um combustível de aviação alternativo totalmente formulado, incluindo aromáticos (Limite máximo de mistura com o Jet A: 50%);

HC-HEFA-SPK: bioquerosene produzido a partir de um processo idêntico ao HEFA-SPK, porém com uma biomassa específica, um óleo produzido pela microalga *Botryococcus braunii* (Limite máximo de mistura com o Jet A: 10%).

Considerando a complexidade dos processos, rendimentos, maturidade do mercado e viabilidade econômica, o HEFA é a via de produção mais vantajosa dentre o conjunto de rotas certificadas para a conversão de biomassa em SAF. Além disso, sua utilização se destaca por ser baseada em uma tecnologia consolidada nas refinarias de petróleo para remover enxofre, nitrogênio, oxigênio e aromáticos do diesel mineral, o que torna sua produção mais viável e econômica [81].

Com o uso de matéria-prima oleaginosa, o HEFA apresenta maiores potenciais para produzir hidrocarbonetos renováveis, tornando-se a escolha mais atrativa para a produção de biocombustíveis de aviação na infraestrutura das refinarias já existentes [82].

1.2.1 Hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos

O processo de conversão de TAGs em combustível de aviação sustentável por meio do processo HEFA é conduzido sob condições de temperatura que variam de 250 a 450 °C, pressão de hidrogênio (H₂) de 10 a 300 bar e na presença de catalisadores. Essa tecnologia de produção envolve uma série de mecanismos de reações como hidrogenação, hidrogenólise, desoxigenação, hidrocraqueamento e isomerização que ocorrem em múltiplas etapas [81,83].

Existem muitos agentes catalíticos que podem ser empregados para promover os mecanismos reacionais presentes no processo. Os catalisadores à base de metais são geralmente os mais eficientes para reações de hidrogenação e desoxigenação. Por outro lado, os catalisadores ácidos, como zeólitas, atuam principalmente em reações de craqueamento e isomerização [11].

Na Figura 3 está esquematizado como ocorre a produção de hidrocarbonetos renováveis por meio do HEFA.



Figura 3 – Mecanismos reacionais presentes no processo HEFA.

Fonte: Adaptada de LEE (2019) [83].

O mecanismo de hidrogenação é responsável pela saturação das cadeias carbônicas dos ácidos insaturados. Em seguida, devido a elevada pressão de H2 no sistema, ocorrem os mecanismos de hidrogenólise, que convertem os TAGs em ácidos graxos e hidrocarbonetos de baixa massa molecular. O processo de desoxigenação é responsável por remover os átomos de oxigênio dos ácidos produzidos a partir da hidrogenólise dos TAGs, atuando através de três rotas descarboxilação reacionais: $(DCO_2),$ descarbonilação (DCO) е hidrodesoxigenação (HDO). A depender da rota utilizada ocorre a conversão dos ácidos graxos em diferentes hidrocarbonetos. Por exemplo, se considerarmos um ácido C₁₆, ele será convertido em um hidrocarboneto C₁₅ (C_{n-1}) se submetido a reações via DCO₂ ou DCO, enquanto a via HDO produzirá um hidrocarboneto C₁₆ (C_n) [83,84].

Os TAGs presentes na maioria dos óleos vegetais são constituídos de ácidos graxos contendo entre 16 e 20 átomos de carbono, após o processo de desoxigenação desses ácidos graxos são formados hidrocarbonetos com número de carbonos fora da faixa do querosene, sendo necessário submeter esses produtos a uma etapa de hidrocraqueamento seguida de reações de isomerização para formação de isoparafinas. Assim, ao final do processo, o produto final desse conjunto de reações é compatível tanto em número de carbono quanto em propriedades físico-químicas com o combustível de aviação [81].

Embora a tecnologia HEFA seja bem consolidada, a pesquisa sobre a produção de combustíveis drop-in está avançando rapidamente, consequentemente o desenvolvimento de novas rotas para a obtenção de hidrocarbonetos pode se tornar cada vez mais importante. Levando em consideração que alguns dos principais mecanismos reacionais que ocorrem na HEFA, como DCO₂ e DCO, também podem ser encontrados em outros métodos de conversão de biomassa, como na pirólise, é possível afirmar que o processo pirolítico apresenta-se como uma tecnologia promissora para a produção de combustíveis drop-in. Isso se deve, especialmente, à sua alta eficiência na conversão de recursos baseados em triglicerídeos em hidrocarbonetos compatíveis com o Jet A [85,86].

1.3 Pirólise

A pirólise é um processo de craqueamento térmico que ocorre sob condições livres de oxigênio e em temperaturas que geralmente variam de 400 a 600 °C. Essa tecnologia é capaz de converter a biomassa em produtos sólidos (coque), gases pirolíticos e bio-óleo [28,85]. Entre esses, o bio-óleo é o produto de maior interesse, pois é constituído por uma ampla gama de moléculas que podem ser convertidas em hidrocarbonetos renováveis, sendo, portanto, uma fonte promissora de compostos de aplicação energética [31,86].

O bio-óleo é o produto majoritário da pirólise de TAGs, o craqueamento dessas moléculas em compostos menores acontece em duas etapas: craqueamentos primário e secundário. Durante o craqueamento primário (principal etapa), os triglicerídeos presentes na matéria-prima são convertidos em ácidos graxos e derivados oxigenados. Posteriormente, na segunda etapa (estágio menos seletivo), esses compostos são convertidos em hidrocarbonetos e compostos de menor massa molecular por meio de mecanismos de craqueamento e de desoxigenação, que engloba as reações de descarboxilação e descarbonilação [37].

Embora se trate de um processo complexo com uma grande variedade de reações envolvidas, os principais mecanismos reacionais que ocorre no

craqueamento térmico dos TAGs refere-se à reações de eliminação β e de transferência de hidrogênio, que são responsáveis por converter as moléculas de triglicerídeos em ácidos graxos, cetenos, acroleína e derivados [37,87].

Por conta disso, o bio-óleo derivado de oleaginosas possui um conteúdo elevado de ácidos graxos livres, que confere ao produto características como elevada acidez, alta instabilidade química e térmica, bem como baixo poder calorífico quando comparado aos derivados fósseis [24,37]. Para aumentar a seletividade do processo à conversão desses ácidos em hidrocarbonetos tem-se estudado a implementação de catalisadores na pirólise [33,88,89].

1.3.1 Pirólise catalítica

Existem duas maneiras de inserir agentes catalíticos no processo de pirólise: modos *in-situ* e *ex-situ*. Na pirólise catalítica *in-situ*, o catalisador é introduzido no reator de pirólise na mesma corrente de alimentação da biomassa. Essa configuração permite que o catalisador atue sobre a biomassa e na fase de vapor, já que ambos estão em contato direto.

Uma das vantagens desse processo é a redução de custos, visto que não há a necessidade de usar um segundo reator para o tratamento catalítico. No entanto, a otimização das condições operacionais pode ser mais complexa, pois a pirólise e o tratamento catalítico ocorrem na mesma temperatura e no mesmo sistema reacional, além disso a probabilidade de desativação do catalisador por coque é maior [90–93].

Na pirólise catalítica *ex-situ*, o catalisador é utilizado em um sistema de reação separado do reator de pirólise. Isso permite que o catalisador atue apenas sobre a fase de vapor gerada pela pirólise da biomassa. Essa configuração embora possua um custo de implementação mais elevado, visto que exige o uso de um segundo reator, tem sido a mais estudada na literatura [67,91,93,94].

O uso de um sistema de catálise separado da etapa de conversão térmica da biomassa torna mais fácil a otimização das condições operacionais, já que a pirólise e o tratamento catalítico são tratados como processos distintos. Como resultado, o tratamento catalítico pode ser realizado em condições diferentes da pirólise, aumentando a eficiência do processo como um todo [90,92].

Dentre os catalisadores que podem ser aplicados no processo de pirólise catalítica, as zeólitas ZSM-5 e HZSM-5 estão entre as mais utilizadas no processo de conversão de matrizes oleaginosas, pois ocasionam a redução da energia de ativação do processo de conversão térmica, promovem mecanismos de craqueamento e desoxigenação, e atuam com maior seletividade na produção de hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos [17].

Em um estudo recente, Wang *et al.* (2023) [95] utilizaram um catalisador nano-zeolítico ZSM-5 no processo de craqueamento termocatalítico de óleo de cozinha residual e relataram um aumento de cerca de 70% na seletividade do processo na produção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina.

Liu *et al.* (2022) [96] utilizaram zeólitas HZSM-5 dopadas com metais de transição no processo de pirólise catalítica *ex-situ* de óleos não comestíveis, obtendo a produção de até 53% de hidrocarbonetos aromáticos renováveis. Esses resultados são comparáveis aos obtidos por Zhang *et al.*, (2022) [97], que utilizaram a aplicação da zeólita HZSM-5 dopada com zinco (Zn) na pirólise catalítica *ex-situ* de ésteres metílicos de ácidos graxos, produzindo rendimentos de compostos aromáticos superiores a 40%.

Além das zeólitas, a utilização de catalisadores básicos tem sido relatada como uma via promissora para desoxigenação de bio-óleos derivados de óleos vegetais. Dentre os compostos pertencentes a essa classe de catalisadores, o carbonato de sódio (Na₂CO₃) foi reportado como um material altamente eficiente para converter óleos vegetais em bio-óleos ricos em hidrocarbonetos renováveis e com baixo índice de acidez.

Yu *et al.* (2018) [27], ao utilizar Na₂CO₃ na pirólise catalítica *in-situ* de óleo de cozinha residual, obteve um bio-óleo com elevado poder calorífico, com baixo índice de acidez, e com rendimento de até 78,3%. Mancio *et al.* (2017) [28], utilizando o processo de craqueamento catalítico *in-situ* do óleo de palma na presença do Na₂CO₃, reportaram a produção de bio-óleos constituídos por percentuais de hidrocarbonetos renováveis acima de 90% e com rendimentos superiores a 50%.

Xu *et al.* (2019) [60] ao investigar como o Na₂CO₃ atua na pirólise catalítica de TAGs, verificaram que, na faixa de temperatura de 200 a 350 °C, o carbonato de sódio tende a se solubilizar na matriz promovendo reações de saponificação, através de mecanismos de hidrólise alcalina, produzindo sais de ácidos graxos, os quais posteriormente são convertidos termicamente a hidrocarbonetos, como descrito pela reação apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Rota reacional proposta de pirólise de triglicerídeos usando sais básicos como catalisador.

$$2 \text{ R-COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2 \text{ R-COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_2$$
$$2 \text{ R-COONa} \xrightarrow{\Delta} 2 \text{ R}_{n-2} - \text{C} = \text{CH}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$$
$$\underset{\text{H}}{\text{H}}$$

Fonte: Adaptada de XU (2019) [60].

Entretanto, a literatura apresenta uma lacuna em relação à determinação dos parâmetros cinéticos dos processos de conversão termocatalítica de óleos vegetais, tanto aqueles catalisados por Na₂CO₃ quanto por outros sais de carbonatos, como CaCO₃ e K₂CO₃. Estudos nessa área são importantes para investigar as energias envolvidas durante os processos catalíticos e não-catalíticos, e permitem uma comparação mais precisa entre os diferentes tipos de catalisadores utilizados.

Há também uma deficiência de dados cinéticos para processos catalisados por óxidos metálicos, apesar de serem descritos na literatura como potenciais catalisadores para serem utilizados no craqueamento de óleos vegetais. Yildiz *et al.* (2020) [98] utilizaram óxidos metálicos na pirólise de óleo de cozinha residual e relataram que os óxidos CaO, ZnO, Mn(IV)O e TiO₂ promoveram a produção de bio-óleos com menores índices de acidez e maiores percentuais de hidrocarbonetos quando comparados com o processo não-catalítico.

Em um trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa, Melo *et al.* (2021) [33] utilizaram óxido de alumínio nas fases alfa (α -Al₂O₃) e gama (γ -Al₂O₃), além de catalisadores de metais de transição suportados em γ -Al₂O₃ (Mo-Co/ γ -Al₂O₃ e Mo-Ni/ γ -Al₂O₃) na pirólise catalítica *ex-situ* do óleo residual de algodão. Os resultados mostraram que os catalisadores α-Al₂O₃ e γ-Al₂O₃ foram capazes de reduzir o conteúdo de oxigênio do bio-óleo em 50% e 92%, respectivamente, ao mesmo tempo em que aumentavam o conteúdo de parafinas, olefinas e compostos aromáticos no bio-óleo melhorado cataliticamente.

Asikin-Mijan *et al.* (2018) [99] demonstraram que a incorporação de óxido de níquel (NiO) em catalisadores de SiO₂-Al₂O₃ aumentou a seletividade no processo de conversão térmica de triglicerídeos, triplicando a produção de hidrocarbonetos com menos de 18 átomos de carbono quando comparado ao experimento não-catalítico. Além disso, Thangadurai *et al.* (2021) [36] descreveram que óxidos de metais de transição, como o NiO, geralmente possuem sítios ácidos de Lewis e Brønsted, tornando esses catalisadores eficientes na promoção de reações de desoxigenação, craqueamento e aromatização.

O óxido de nióbio (Nb₂O₅) corresponde a um outro exemplo de óxido metálico com características promissoras para aplicações em processos termocatalíticos, como elevada acidez e estrutura mesoporosa [100,101].

Santana *et al.* (2018) [101] observaram um aumento na seletividade do processo de produção de hidrocarbonetos parafínicos ao utilizar o Nb₂O₅ na pirólise de ligninas, um dos componentes da biomassa lignocelulósica. Esse resultado foi atribuído a possíveis mecanismos de hidrodesoxigenação promovidos pelo catalisador.

Carvalho et al. (2020) [102] empregaram o Nb₂O₅ na pirólise catalítica de bagaço de sorgo e obtiveram um bio-óleo melhorado cataliticamente, com elevado percentual de hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos, resultado da atividade do catalisador na desoxigenação da biomassa estudada.

Apesar das características promissoras do Nb₂O₅ para aplicações catalíticas, são escassos os estudos sobre seu uso na conversão térmica de oleaginosas. Diante disso, novos estudos devem ser direcionados para melhor compreender a atividade catalítica desse agente no processo de pirólise de matrizes triglicéricas, comparando-o com outros catalisadores baseados em óxidos metálicos.

Para avaliação inicial dos efeitos dos catalisadores sobre a degradação térmica de biomassas, tem se adotado o uso da termogravimetria (TG) para auxiliar na descrição do processo pirolítico, bem como as possíveis rotas reacionais [38,103–105]. É possível simular o processo de pirólise, onde a variação de massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura é monitorada. Dessa forma, é obtido o perfil da decomposição térmica da matriz de estudo e parâmetros relacionados à sua estabilidade térmica [33,106].

Esses dados são fundamentais para estimar a energia de ativação do processo de conversão térmica e termocatalítica, e parâmetros termodinâmicos que são fundamentais para a modelagem de reatores, otimização de processos e avaliação da atividade de catalisadores [17,38].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar, por meio de estudos termogravimétricos, a atividade catalítica de sais de carbonatos e óxidos metálicos no craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de palma (*Elaeis guineenses*).

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o óleo de palma em termos de análise imediata, elementar, composição de ácidos graxos e perfil de distribuição dos TAGs;
- Submeter à análise termogravimétrica o óleo de palma em conjunto com sais básicos e óxidos metálicos;
- Estimar os parâmetros cinéticos envolvidos no processo de conversão térmica e termocatalítica do óleo de palma na presença de sais básicos e óxidos metálicos;
- Avaliar o efeito da presença dos catalisadores sobre os parâmetros termodinâmicos do processo de conversão térmica e termocatalítica do óleo de palma.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção do óleo de palma

O óleo de palma (OP) utilizado nesse estudo foi fornecido pela empresa brasileira Brasil Biofuels. Antes de submeter a biomassa aos testes de conversão termocatalítica, ela foi caracterizada via análise imediata, elementar, quanto a sua composição em ácidos graxos e quanto ao perfil de distribuição de triacilgliceróis.

3.1.1 Caracterização da matéria-prima

3.1.1.1 Análise imediata

O teor de umidade, material volátil e sólidos residuais do óleo de palma foram determinados a partir da análise termogravimétrica (TG) utilizando um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-50, que foi operado sob uma atmosfera de N₂ a um fluxo de 50 mL min⁻¹. Para a análise, ~8 mg de OP teve sua perda de massa monitorada em uma faixa de temperatura de 30 °C a 650 °C, utilizando uma rampa de aquecimento de 15 °C min⁻¹.

3.1.1.2 Análise elementar

Os percentuais de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) no óleo de palma foram determinados por análise elementar utilizando um analisador elementar LECO CHN628, e os resultados foram tratados no Software CHN628 versão 1.3. O equipamento foi operado com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%) com temperatura do forno a 950 °C e temperatura pós-queima a 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para uma melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) utilizando uma faixa de massa entre 10 e 200 mg. A amostra foi analisada utilizando-se 50,0 mg em uma folha de estanho. O teor de oxigênio (O) foi obtido por diferença a partir da Equação 1.

$$\%0 = [100 - (\%C + \%H + \%N)]$$
(1)

3.1.1.3 Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos (AG) dos TAGs do óleo de palma foi determinada por meio de análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS). Para tal, foi necessário submeter o óleo de palma a um processo de transesterificação visando converter os TAGs em uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG). O procedimento foi realizado de acordo com o descrito por Carvalho (2019) [107] e está esquematizado na Figura 5.

Figura 5 – Metodologia aplicada para obtenção da solução de ésteres metílicos de ácidos graxos derivados do óleo de palma.



As soluções de EMAG foram analisadas em um sistema Thermo-Fisher Scientific, modelo TRACE 1310/TSQ 9000, equipado com uma coluna NA-5MS (60 m x 0,25 mm; 0,25 µm). A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: 100 °C (2 min); 10 °C min⁻¹ até 290 °C (mantido durante 5 min). Hélio como gás de arraste, a um fluxo constante de 1 mL min⁻¹. O injetor foi operado a 280 °C, em modo *split* (1:25), com um volume de injeção de 1 µL. O espectrômetro de massas foi operado em modo de ionização eletrônica (70 eV), com varredura no intervalo de massas (*m*/*z*) de 40 a 550 Da, e a temperatura de interface foi de 290 °C. Os dados foram processados com o software Chromeleon 7.2, e os compostos foram identificados por comparação dos espectros obtidos experimentalmente com as bases de dados da biblioteca espectral da NIST (versão 2.73; 2017).
3.1.1.4 Perfil de distribuição dos TAGs do óleo de palma

Visando caracterizar o óleo na sua forma *in natura*, bem como determinar o perfil de distribuição dos TAGs presentes na matriz de estudo, o óleo de palma foi submetido a análise por espectrometria de massa de ultra-alta resolução (do inglês *Ultra-High Resolution Mass Spectrometry* – UHRMS), utilizando a fonte de ionização por Eletropulverização Aquecida (do inglês *Heated Electrospray Ionization* – HESI).

Para tal, uma solução OP na concentração de 10 ppm, utilizando uma mistura de tolueno:metanol (1:1) como solvente, foi analisada em um instrumento Thermo-Fisher Scientific Orbitrap Exactive Plus equipado com uma fonte de ionização lon Max API com sonda HESI, que operou no modo de ionização positiva sob as seguintes condições: injeção da amostra via infusão direta a um fluxo de 25 µL min⁻¹; fluxo do gás de nebulização (*sheat gas*): 10 Unidades Arbitrárias (UA); fluxo de gás auxiliar (*auxiliar gas*): 5 UA; fluxo de gás de contracorrente (*sweep gas*): 2 UA; voltagem do *spray* +4,0 kV; temperatura do capilar 300 °C; e temperatura do gás auxiliar 100 °C.

Os dados foram adquiridos em modo de varredura na faixa de m/z 150 a 2000, com 100 microsscans e resolução de 140.000 FWHM (m/z 200). O espectro de massas final foi obtido pela subtração do espectro do branco do espectro de massas da amostra, e foi recalibrado e processado por meio de uma abordagem avançada de processamento de dados.

O software Xcalibur Qual Browser foi utilizado para atribuir as fórmulas moleculares para os íons. Nesta etapa, foram necessárias até 10 fórmulas moleculares possíveis para cada *m/z* com erro inferior a 3 ppm. Critérios para a atribuição de composições elementares foram: ¹³C₀₋₁; ¹²C₁₀₋₁₅₀, ¹H₁₀₋₃₀₀, ¹⁶O₀₋₁₅ e ²³Na₀₋₁. Em seguida, a lista de íons foi transportada para o Microsoft Excel, no qual por meio de um algoritmo de processamento baseado na linguagem de programação *Visual Basic for Applications*, foi selecionada a fórmula molecular mais provável. Para tanto, foram analisados o padrão isotopólogo de ¹³C e os defeitos de massa de Kendrick (tolerância ±0,001) para confirmar a exatidão das atribuições de composições elementares.

3.2 Estudo Termogravimétrico

3.2.1 Craqueamento térmico do óleo de palma

O estudo de craqueamento térmico do óleo de palma foi realizado com a mesma metodologia descrita no Tópico 3.1.1. No entanto, para realização dos estudos cinéticos foi necessário estender o protocolo experimental para novas análises sob diferentes rampas de aquecimento. Assim, o comportamento termogravimétrico do óleo de palma foi avaliado sob as rampas de aquecimento de 15, 25, 50 e 75 ° C min⁻¹.

3.2.2 Craqueamento termocatalítico do óleo de palma

Foram selecionados 6 catalisadores para serem utilizados no processo de pirólise catalítica, sendo 3 sais de carbonato de metais do bloco 1 e 2 e 3 óxidos metálicos. Os sais utilizados foram: carbonato de sódio (Na₂CO₃ – Neon, pureza 99,5%, Brasil), carbonato de cálcio (CaCO₃ – Neon, pureza 99,0%, Brasil) e carbonato de potássio (K₂CO₃ – Neon, pureza 99,0%, Brasil). Com relação aos óxidos, foram avaliados o óxido de alumínio (Al₂O₃ – Spectrum, pureza 99,0%, Estados Unidos), óxido de níquel (NiO – Spectrum, pureza 99,0%, Estados Unidos).

Antes dos experimentos de craqueamento termocatalítico, visando a eliminação da umidade adsorvida nos materiais, os 6 catalisadores foram submetidos a secagem em mufla a 300 °C por 6 horas, sendo retirados após este período e arrefecidos em dessecador. Posteriormente, para homogeneização das propriedades granulométricas dos catalisadores, cada um dos sais e dos óxidos foi submetido a um processo de maceração, seguido de peneiramento com uma peneira de 125 mesh.

Em seguida, misturas entre o óleo de palma e os agentes catalíticos foram preparadas na proporção de 10% de catalisador. Em um vial de 2 mL contendo cerca de 500 mg de óleo de palma foram adicionados ~50 mg de aditivo inorgânico, posteriormente a mistura foi homogeneizada e submetida a análise por TG, utilizando ~8 mg da mistura. A avaliação da influência da adição de aditivos inorgânicos sobre o craqueamento térmico do OP foi conduzida seguindo a metodologia citada no Tópico 3.2.1.

3.3 Estudo cinético e termodinâmico do processo de conversão térmica e termocatalítica

A partir dos dados obtidos por meio da análise termogravimétrica foi possível descrever o mecanismo cinético do processo. Isso permitiu estimar a energia de ativação aparente (E_a); fator pré-exponecial (A) e parâmetros termodinâmicos de variação de entalpia (Δ H), energia livre de Gibbs (Δ G) e entropia (Δ S).

3.3.1 Energia de ativação (E_a)

A energia de ativação é a quantidade mínima de energia necessária para iniciar uma reação química [108]. Na pirólise, é a energia necessária para iniciar as reações de craqueamento das moléculas presentes em uma determinada matriz. Quando um catalisador é adicionado ao processo, ele mudará o mecanismo de reação, fornecendo caminhos alternativos para quebrar as ligações químicas dos compostos, resultando em uma redução na energia de ativação do processo de craqueamento térmico. Assim, a energia de ativação pode ser usada como um parâmetro para avaliar a atividade catalítica do catalisador [109].

Como em um processo pirolítico muitas reações ocorrem de forma complexa e simultânea, para realização do estudo cinético é necessário, inicialmente, tomar a pirólise como uma reação geral que converte a biomassa (B) em material volátil (V) e em um produto sólido (S), conforme descrito pela reação apresentada abaixo.

$$B \rightarrow vV + sS$$

O grau de conversão da reação (α) é calculado com base na variação da massa da amostra em cada instante, conforme descrito pela Equação 2, em que m_t , m_i e m_f representam a massa da amostra no instante t, no inicial e no final, respectivamente.

$$\alpha = \frac{(m_i - m_t)}{(m_i - m_f)}$$
(2)

A taxa de cinética da reação $(\frac{d\alpha}{dt})$ pode ser representada por uma equação de etapa única, sendo expressa em função de k(T) e f(α):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$
(3)

Onde o termo f(α) representa o modelo de reação e o parâmetro k(T) corresponde a constante cinética, que depende da temperatura, e pode ser expressa pela equação de Arrhenius, como mostrado na Equação 4, onde A corresponde ao fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura (K).

$$k(T) = A \exp\left[-\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right]$$
(4)

Combinando as Equações 3 e 4, obtém-se a Equação 5.

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \mathrm{A} \exp\left[-\left(\frac{\mathrm{E}_{\mathrm{a}}}{\mathrm{RT}}\right)\right] \mathrm{f}(\alpha) \tag{5}$$

Considerando uma rampa de aquecimento constante ($\beta = dT/dt$), a taxa de conversão ($d\alpha/dt$) pode ser expressa como ($\beta \frac{d\alpha}{dT}$), conforme apresentado na Equação 6.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} * \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT}$$
(6)

Substituindo a Equação 6 em 5, e rearranjando, obtém-se:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{f}(\alpha)} = \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{\beta}} \exp\left[-\left(\frac{\mathrm{E}_{\mathrm{a}}}{\mathrm{RT}}\right)\right] \mathrm{dT} \tag{7}$$

A Equação 7 é a base geral para a determinação dos parâmetros cinéticos para os processos de degradação física e química [108]. Integrando ambos os lados desta equação, obtém-se uma função g(α), expressa como:

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_{0}}^{T} \exp\left[-\left(\frac{E_{a}}{RT}\right)\right] dT = \frac{AE_{a}}{\beta R} p\left(\frac{E_{a}}{RT}\right)$$
(8)

Na Equação 8, g(α) corresponde a função integrada da conversão f(α), entretanto, no lado direito da igualdade, a função p(E_a/RT) não possui uma

solução analítica exata, sendo necessário, para a descrição da cinética do processo, a utilização de modelos desenvolvidos com base em métodos numéricos de aproximação [17].

Existem duas classes de modelos aproximados para cálculos da energia de ativação: os modelos não-isoconversionais, ou modelo de ajuste (*fitting-model*), em que há a necessidade de saber previamente o mecanismo ou função de reação f(α); e os modelos isoconversionais, ou modelos livres de ajuste (*free-model*), que são métodos que possibilita a determinação dos parâmetros cinéticos sem a necessidade do modelo reacional [106].

Estimar com precisão a função de reação de um processo de conversão térmica não é uma tarefa simples de se fazer, devido à complexidade das reações envolvidas e em alguns casos os múltiplos estágios de degradação. Diante disso, o Comitê de Cinética da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) recomenda a adoção dos métodos isoconversionais para a determinação dos parâmetros cinéticos da pirólise de biomassa utilizando dados de TG [108].

A partir dos modelos isoconversionais, é possível determinar Ea em cada valor de conversão sem a necessidade do conhecimento prévio de A e f(α). Nesses métodos, é necessário realizar a análise termogravimétrica com no mínimo três rampas de aquecimento diferentes, assim, o valor da energia de ativação pode ser obtido ao longo de toda faixa experimental em função da temperatura e do grau de conversão [106,108].

Os free-models mais utilizados são: Flynn-Wall-Ozawa – FWO, Kissinger-Akahira-Sunose – KAS e Starik – STK. A energia de ativação do processo de conversão térmica, obtida por meio desses modelos, é calculada através do coeficiente de inclinação de uma regressão linear entre uma variável dependente X e uma independente Y, que derivam da linearização da solução aproximada da Equação 8. As expressões e variáveis de regressão de cada modelo estão indicados na Tabela 2.

Modelo	Equação	Y	X
STK	$\ln\left(\frac{\beta_{i}}{T_{\alpha,i}^{1,92}}\right) = \text{Constante} + E_{a}\left(-\frac{1008}{R*T_{\alpha,i}}\right)$	$ln\left(\!\tfrac{\beta_i}{T^{1,92}_{\alpha,i}}\!\right)$	$\left(-\frac{1008}{R*T_{\alpha,i}}\right)$
KAS	$\ln\left(\frac{\beta_{i}}{T_{\alpha,i}^{2}}\right) = \ln\left(\frac{A_{\alpha}R}{E_{a}g(\alpha)}\right) + E_{a}\left(-\frac{1000}{R*T_{\alpha,i}}\right)$	$ln\left(\!\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\!\right)$	$\left(-\frac{1000}{R*T_{\alpha,i}}\right)$
FWO	$\ln(\beta_{i}) = \ln\left(\frac{A_{\alpha}R}{E_{a}g(\alpha)}\right) - 5,331 + E_{a}\left(-\frac{1052}{R*T_{\alpha,i}}\right)$	$ln(\beta_i)$	$\left(-\frac{1052}{R*T_{\alpha,i}}\right)$

Tabela 2 – Modelos cinéticos utilizados para o cálculo da energia de ativação.

Valores e unidades dos parâmetros: Rampa de aquecimento $-\beta_i$ (15, 25, 50 e 75 K min⁻¹); constante dos gases -R (0,0083145 kJ mol⁻¹ K⁻¹); Fator pré-exponencial -A (min⁻¹); Energia de ativação $-E_a$ (kJ mol⁻¹); e Temperatura -T (K)

3.3.2 Fator Pré-Exponencial (A)

O fator pré-exponencial é um parâmetro cinético que representa a frequência das colisões efetivas entre as espécies de um sistema, e está relacionado com a energia de ativação da reação e com a geometria da colisão. Por ser um parâmetro que é influenciado significativamente pela velocidade da reação, ele é utilizado para prever o comportamento da reação em diferentes condições experimentais. Na pirólise, o fator pré-exponencial pode ser afetado pela presença de um catalisador, que pode aumentar a frequência das colisões efetivas, devido ao aumento na velocidade da reação. Assim, a sua determinação é de grande importância para estudos de triagem de catalisadores para o processo de pirólise [17,108].

O fator pré-exponencial foi determinado a partir do modelo de Kissinger, de acordo com a Equação 9, em que T_p corresponde a temperatura (K) referente a taxa máxima de degradação da amostra.

$$A = \frac{\beta E_a}{RT_p^2} \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right)$$
(9)

3.3.3 Parâmetros termodinâmicos

A partir da obtenção dos parâmetros cinéticos de energia de ativação e fator pré-exponencial é possível determinar a variação de entalpia (Δ H), energia livre de Gibbs (Δ G) e a entropia (Δ S) presentes nos processos de pirólise, que são parâmetros termodinâmicos que auxiliam na determinação da viabilidade do

processo [38]. Esses parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos a partir das Equações descritas abaixo, onde h corresponde a constante de Plank $(6,626 \times 10^{-34} \text{ J S}^{-1})$ e Kb é a constante de Boltzmann (1,381×10⁻²³ J K⁻¹).

$$\Delta H = E_a - RT_\alpha \tag{10}$$

$$\Delta G = E_a + R. T_p. \ln\left(\frac{K_b T_p}{hA}\right)$$
(11)

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_{p}}$$
(12)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da matéria-prima

4.1.1 Análises imediata e elementar

O teor de umidade, material volátil e resíduos sólidos presentes no óleo de palma foram estimados com base nas perdas de massa observadas durante a análise por TG. Essa análise baseia-se no acompanhamento da variação da massa de uma amostra em função do aumento da temperatura, de modo que, por meio da avaliação da curva termogravimétrica (TG) e de sua derivada (DTG), é possível inferir sobre a estabilidade térmica de uma matriz de estudo, bem como determinar a faixa de temperatura em que ocorre o máximo de degradação térmica [33]. Com base nisso, as curvas de TG e DTG do óleo de palma, obtidas via análise a 15 °C min⁻¹ são apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – Curva termogravimétrica e termogravimétrica diferencial da amostra de óleo de palma.



Ao analisar a curva termogravimétrica (linha vermelha), foi observado que o óleo de palma permaneceu estável até a temperatura de 200 °C, descartando a hipótese de presença de umidade na amostra. O OP começou a apresentar estágios de degradação após a temperatura de 200 °C, de modo que foi constatado a presença de duas regiões de perda de massa. O primeiro estágio ocorreu entre 200°C e 325°C, com perda de massa de 2,87%, possivelmente

relacionada à volatilização de ácidos graxos livres presentes na amostra. A maior perda de massa, correspondente a 95,84%, esteve associada ao processo de craqueamento térmico dos TAGs, evidenciada na faixa de temperatura entre 325°C e 525°C. A maior taxa de degradação, determinada pela curva DTG (linha preta), ocorreu na temperatura de 440°C [33].

Acima de 525 °C, o percentual mássico residual foi de 1,29%, que permaneceu constante até o fim da análise. Em geral, em temperaturas superiores a 600 °C, o resíduo remanescente após análise termogravimétrica de biomassas corresponde a matéria orgânica rica em carbono fixo e ao conteúdo de cinzas. Levando em consideração que a amostra em questão é um óleo vegetal, e se baseando na literatura a respeito desse tipo de amostra, acredita-se que o conteúdo de cinzas presente na matriz de estudo é próximo a zero, assim o material residual da análise TG foi considerado como carbono fixo. [33,110–112].

Os resultados obtidos nas análises imediata e elementar estão apresentados na Tabela 3.

Propriedade	OP	Qiao e <i>t al.,</i> (2019)
Análise Imediata (m/m)ª		
Umidade	< 0,01%	0,00%
Material volátil	98,71%	97,32%
Carbono fixo	1,29%	2,68%
Cinzas	< 0,01%	0,00%
Análise Elementar (m/m)		
С	76,35%	76,92
Н	11,83%	11,88
Ν	0,00%	0,22%
O*	11,82%	10,74
Razão molar H/C	1,86	1,85
Razão molar O/C	0,12	0,10

Tabela 3 – Análise imediata e elementar do óleo de palma.

^a Valores estimados com base na análise TG; * Determinado por diferença

Os valores referente a composição elementar do OP indicam teores essencialmente elevados de carbono (76,35%), hidrogênio (11,83%) e oxigênio (11,82%), tais valores estão de acordo com os reportados por Qiao *et al.,* (2019)

[112], que estudaram a mesma fonte de biomassa. Além disso, os teores de C, H, e O presentes na matriz em estudo estão condizentes com valores reportados na revisão realizada por Naji *et al.,* (2021) [55] em que é descrito que óleos vegetais, em geral, possuem um teor de carbono, hidrogênio e oxigênio na faixa de 69-80%, 10-14%, e 10-15%, respectivamente.

Além do elevado teor de carbono na biomassa, que está diretamente relacionado com seu potencial energético, o óleo de palma apresentou uma razão molar H/C equivalente a 1,86 e uma razão molar O/C de 0,12, indicando que a amostra é constituída majoritariamente por moléculas com características alifáticas e com baixo conteúdo de oxigênio, que é característico de triacilgliceróis [37].

4.1.2 Composição de ácidos graxos

A análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massas possibilitou determinar a composição de ácidos graxos presentes no óleo de palma. Os resultados dessa análise estão apresentados na Tabela 4.

Nome	Esqueleto	OP (% área)
Ácidos graxos saturados		48,17 ± 1,16
Ácido mirístico	C14:0	0,55 ± 0,02
Ácido palmítico	C16:0	$39,39 \pm 0,63$
Ácido esteárico	C18:0	8,03 ± 0,50
Ácido araquídico	C20:0	0,20 ± 0,01
Ácidos graxos insaturados		52,12 ± 1,39
Ácido oleico	C18:1	41,30 ± 0,21
Ácido (E)-octadec-9-enóico	C18:1	1,85 ± 0,80
Ácido linoleico	C18:2	8,97 ± 0,38

Tabela 4 – Composição de ácidos graxos do óleo de palma.

O óleo de palma possui uma composição similar em ácidos graxos com cadeias carbônicas saturadas e insaturadas. O percentual em área de 48,17% de ácidos graxos saturados deriva principalmente dos ácidos palmítico e esteárico, que possuem áreas relativas equivalentes a 39,39% e 8,03%, respectivamente. O conteúdo de ácidos insaturados (52,12%) é devido ao elevado percentual de ácidos oleico e linoleico, que correspondem a ~41% e ~9%, respectivamente.

Os percentuais determinados para a matriz em estudo estão condizentes com os resultados reportados na literatura, em que os principais ácidos que compõem os triacilgliceróis do óleo de palma são os ácidos palmítico, oleico, linoleico e esteárico, que representam mais de 95% da composição da amostra [71,113].

4.1.3 Perfil de distribuição dos TAGs

Como técnica complementar para a determinação da composição do óleo de palma foi realizada a análise da amostra na sua forma *in natura* via análise por HESI(+)-UHRMS. O uso dessa técnica visou a determinação do perfil composicional e de distribuição dos TAGs presentes na matriz de estudo. O espectro de massas obtido na análise do OP está apresentado na Figura 7.



Ao analisar a Figura 7, foi possível verificar que o óleo de palma contém compostos distribuídos em uma faixa de massa que varia de 200 a 1800. Essa faixa de massa pode ser dividida em três regiões distintas: compostos com m/z < 700, que são atribuídos aos monos e diacilgliceróis presentes na amostra; espécies com m/z entre 800 e 1000 (região mais intensa), que são atribuídos aos triacilgliceróis; e espécies com m/z > 1400, que não são muito comuns em óleos vegetais não degradados. Essas espécies foram atribuídas a dímeros de TAGs formados durante o processo de ionização por eletropulverização [114,115].

Após a etapa de tratamento de dados, que foi realizada seguindo o protocolo descrito no Tópico 3.1.4, foi verificado que o principal mecanismo de

ionização ocorreu por meio da formação de adutos de sódio ([M+Na]⁺). As moléculas de triacilgliceróis apresentaram elevada eficiência de ionização, sendo, portanto, os íons mais intensos no espectro de massas da Figura 7. Os principais TAGs identificados foram agrupados e são reportados na Tabela 5.

Fórmula ionizada	íon	Fórmula Neutra	Intensidade (%)	<i>m/z</i> exp.	<i>m/z</i> teo.	Erro (ppm)	^c TAG proposto
^a C ₅₃ H ₁₀₀ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{53}H_{100}O_6$	100,00	855,74121	855,74121	0,000	(C16:0; C16:0; C18:1)
^a C ₅₅ H ₁₀₂ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{55}H_{102}O_6$	76,87	881,75657	881,75686	-0,330	(C16:0; C18:1; C18:1)
^a C ₅₃ H ₉₈ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{53}H_{98}O_6$	31,04	853,72596	853,72556	0,470	(C16:0; C16:0; C18:2)
^a C ₅₅ H ₁₀₀ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{55}H_{100}O_6$	30,58	879,74136	879,74121	0,170	(C16:0; C18:1; C18:2)
^a C ₅₁ H ₉₈ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{51}H_{98}O_6$	19,23	829,72612	829,72556	0,670	(C16:0; C16:0; C16:0)
^a C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{57}H_{104}O_6$	13,96	907,77283	907,77251	0,350	(C18:1; C18:1; C18:1)
^a C ₅₇ H ₁₀₆ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{57}H_{106}O_{6}$	8,90	909,78833	909,78816	0,190	(C18:0; C18:1; C18:1)
^a C ₅₅ H ₉₈ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{55}H_{98}O_6$	7,12	877,72602	877,72556	0,530	(C16:0; C18:2; C18:2)
^ь С ₅₇ Н ₁₀₂ О ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{57}H_{102}O_6$	5,82	905,75725	905,75686	0,430	(C18:1; C18:1; C18:2)
^ь С ₅₇ Н ₁₀₀ О ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{57}H_{100}O_{6}$	1,61	903,74153	903,74121	0,350	(C18:1; C18:2; C18:2)
^ь С ₅₃ Н ₉₆ О ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{53}H_{96}O_{6}$	1,52	851,71064	851,70991	0,850	(C14:0; C18:1; C18:2)
^a C ₅₄ H ₁₀₂ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{54}H_{102}O_6$	0,43	869,75742	869,75686	0,640	(C15:0; C18:0; C18:1)
^ь С ₅₅ Н ₉₆ О ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{55}H_{96}O_{6}$	0,32	875,71056	875,70991	0,730	(C16:0; C18:2; C18:3)
^ь С ₅₂ Н ₉₈ О ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{52}H_{98}O_6$	0,30	841,72632	841,72556	0,900	(C15:0; C16:0; C18:1)
^a C ₅₄ H ₁₀₀ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{54}H_{100}O_{6}$	0,30	867,74149	867,74121	0,320	(C15:0; C18:0; C18:2)
^ь С ₅₃ Н ₉₄ О ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{53}H_{94}O_6$	0,20	849,69491	849,69426	0,760	(C14:0; C18:2; C18:2)
[▶] C ₅₆ H ₁₀₄ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{56}H_{104}O_{6}$	0,18	895,77245	895,77251	-0,070	(C17:0; C18:0; C18:2)
^ь С ₅₇ Н ₉₈ О ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{57}H_{98}O_6$	0,16	901,72600	901,72556	0,480	(C18:2; C18:2; C18:2)
^ь С ₅₂ Н ₁₀₀ О ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{52}H_{100}O_6$	0,06	843,74186	843,74121	0,770	(C16:0; C16:0; C17:0)
[▶] C ₅₆ H ₁₀₂ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{56}H_{102}O_{6}$	0,04	893,75720	893,75686	0,380	(C17:0; C18:1; C18:2)
^b C ₅₄ H ₉₈ O ₆ Na	[M+Na]⁺	$C_{54}H_{98}O_6$	0,04	865,72582	865,72556	0,290	(C15:0; C18:1; C18:2)

Tabela 5 – Fórmula molecular dos principais TAGs do óleo de palma.

^a Fórmula confirmada com padrão isotópico; ^b Fórmula não confirmada com padrão isotópico; ^c é possível outras combinações de ácidos graxos para obter a fórmula molecular do composto

A partir da Tabela 5, foi observado que os principais íons detectados (íons com intensidade acima de 5%) tiveram sua fórmula molecular confirmada conforme o padrão isotópico de carbono 13 (¹³C), o que por sua vez traz uma maior confiabilidade na atribuição da fórmula molecular. Esses íons estão relacionados aos principais triacilgliceróis da amostra e correspondem à TAGs constituídos por ácidos graxos C16:0, C18;0; C18:1 e C18:2, que, de acordo com a análise por GC/MS, foram os ácidos graxos mais abundantes no óleo de palma.

Tratando dos três principais íons da amostra, o íon mais abundante (m/z 855,74121) foi atribuído ao composto de fórmula molecular C₅₃H₁₀₀O₆, o qual pode estar relacionado ao triacilglicerol constituído por duas unidades de ácido palmítico e uma unidade de ácido oleico. O segundo íon majoritário (m/z 881,75657), de fórmula molecular C₅₅H₁₀₂O₆Na, foi atribuído ao TAG formado por duas unidades de ácido oleico e uma unidade de ácido palmítico. A terceira espécie iônica encontrada em maior abundância (m/z 853,72596) foi atribuída ao composto de fórmula molecular C₅₃H₉₈O₆, que pode ser correspondente ao TAG constituído por duas unidades de ácido palmítico e outra unidade de ácido palmítico.

Assim, em concordância com o que foi apresentado anteriormente, o óleo de palma é composto majoritariamente por triacilgliceróis constituído de ácidos graxos contendo de 16 a 18 átomos de carbonos por cadeia com número de insaturações variando de 0 a 3. Esses TAGs podem ser convertidos em hidrocarbonetos contendo até 18 átomos de carbono a depender do craqueamento termocatalítico adotado [30,126].

4.2 Efeito da presença de catalisadores básicos no craqueamento térmico do óleo de palma

As curvas termogravimétricas que foram obtidas via análise do óleo de palma bruto e na presença de sais, com uma rampa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ são apresentados na Figura 8.



Figura 8 – Curvas TG e DTG das amostras de OP na presença dos sais.

Analisando os processos que ocorreram sob a influência dos sais, o óleo de palma apresentou diferentes perfis de degradação térmica. No processo nãocatalítico, como abordado anteriormente (Tópico 4.1.1), o óleo de palma apresentou um estágio principal de degradação, o qual ocorreu na faixa de 325 °C a 525 °C e é correspondente ao craqueamento dos TAGs que são os principais componentes dos óleos vegetais. Contudo, quando os sais foram adicionados ao processo, foi observado na curva de TG a presença de dois eventos de degradação térmica, cujas características estão apresentadas na Tabela 6.

Tabe	la 6 – E	Eventos	de perda	de mas	sa evid	enciados	no cra	aqueame	nto	térmico
do Of	P na pro	esença	dos sais.							

Amostras:	OP	OP/CaCO ₃	OP/Na ₂ CO ₃	OP/K ₂ CO ₃				
1º Evento de perda de massa								
Faixa de temperatura	325-525 °C	325-450 °C	255-435 °C	250-445 °C				
Temperatura máxima	442 °C	435 °C	383 °C	412 °C				
de degradação								
∆m (%)	-95,84%	-64,89%	-41,98%	-56,18%				
2º Evento de perda de m	assa							
Faixa de temperatura	_	450-540 °C	435-550 °C	445-550 °C				
Temperatura máxima	_	480 °C	495 °C	507 °C				
de degradação								
∆m (%)	_	-24,53%	-46,33%	-32,59%				
Material residual (%)	1,29%	10,58%	11,69%	11,23%				

Com relação ao processo catalisado pelo CaCO₃, o primeiro evento de degradação se iniciou a 325 °C e finalizou a 450 °C. Nesse estágio, a perda de massa foi de 64,89% e a temperatura em que ocorreu a taxa máxima de decomposição térmica foi a 435 °C. Dentre o conjunto de sais testados o Na₂CO₃ e K₂CO₃ foram os únicos capazes de reduzirem a temperatura inicial de degradação dos TAGs do óleo de palma. Quando estes estiveram presentes no processo, o óleo de palma começou a se degradar em temperaturas a partir de 250 °C, o que foi um indicativo que os sais em questão possuem boa atividade catalítica devido a redução da temperatura inicial de craqueamento [105,116].

Na Tabela 6 foi observado nos processos catalisados por Na₂CO₃ e K₂CO₃ uma similaridade na faixa de temperatura de cada evento de degradação térmica, sendo que a principal diferença evidenciada esteve relacionada somente aos percentuais de perda de massa de cada estágio de degradação.

A faixa de temperatura do primeiro evento de perda de massa no processo catalisado pelo Na₂CO₃ foi de 255 °C a 435 °C, em que a taxa máxima de degradação ocorreu a 383 °C e a perda de massa nesse evento foi de 41,98%. Ao utilizar o K₂CO₃, o primeiro evento de degradação, responsável por degradar 56,18% da amostra de óleo, ocorreu na faixa de 250-445 °C com a taxa máxima de degradação evidenciada na temperatura de 412 °C. O maior percentual de perda de massa com o K₂CO₃ pode ser indicativo de uma maior atividade catalítica desse sal sobre os triacilgliceróis quando comparado com o Na₂CO₃.

Considerando a proposta de que os sais de carbonato atuam inicialmente por meio de mecanismos de hidrólise alcalina, convertendo os triacilgliceróis em sais de ácidos graxos, e partindo do pressuposto de que para que essa reação ocorra, os sais alcalinos precisam ser solubilizados na matriz, foi observado que apenas os sais solúveis, Na₂CO₃ e K₂CO₃, favoreceram a ocorrência deste mecanismo reacional. Essa hipótese pode explicar o motivo do CaCO₃ não reduzir a temperatura inicial de degradação do óleo de palma, uma vez que consiste em um sal pouco solúvel.

Além disso, ao examinar a temperatura de degradação inicial do óleo de palma nos processos catalisados pelo Na₂CO₃ e o K₂CO₃ (cerca de 250 °C), e compará-la com a temperatura em que Xu *et al.* (2019) [60] observaram o início

da reação de hidrólise alcalina (a partir de 200 °C), sugere-se que a diminuição da temperatura inicial de degradação do óleo de palma com a presença dos catalisadores Na₂CO₃ e K₂CO₃, e o primeiro estágio de degradação desses processos, estão relacionados com os mecanismos de conversão dos triacilgliceróis em sais de ácidos graxos.

A ocorrência do mecanismo de hidrólise alcalina também pode explicar a presença do segundo evento de degradação térmica nos processos catalisados pelos carbonatos, que sugere uma possível mudança no mecanismo de reação, o qual foi relacionado a decomposição dos sais de ácidos graxos formados nos processos catalíticos [37,60].

Quando o CaCO₃ foi utilizado como catalisador, foi observado que o segundo estágio de craqueamento térmico do OP ocorreu entre 450 °C e 540 °C, a taxa máxima de degradação aconteceu a 480 °C e a perda de massa nesse evento foi de 24,53%. Ao utilizar o Na₂CO₃, o segundo evento de craqueamento térmico, responsável por 46,33% de perda de massa, ocorreu na faixa de temperatura de 435 °C a 550 °C, com a taxa máxima de degradação na temperatura de 495 °C.

O segundo estágio de degradação do processo catalisado pelo K₂CO₃ ocorreu entre 445 °C e 550 °C, de modo que a perda de massa evidenciada foi de 32,59% com a taxa máxima de decomposição ocorrendo a 507 °C. Ainda na Tabela 6, foi observado que a adição de catalisadores ao processo aumentou o percentual de material residual em aproximadamente 10%, o que já era esperado visto que essa foi a proporção de sal misturada ao óleo de palma.

Com o objetivo de avaliar a atividade catalítica desses materiais foram realizados estudos cinéticos para determinar a energia de ativação de cada processo utilizando os modelos isoconversionais FWO, KAS e STK.

4.2.1 Determinação da energia de ativação dos processos catalisados pelos sais

Para análise cinética utilizando modelos isoconversionais foi necessário realizar a análise termogravimétrica com mais de uma rampa de aquecimento (β_i). As rampas utilizadas nas análises foram de 15, 25, 50 e 75 °C min⁻¹, e as

curvas termogravimétricas obtidas em cada análise estão apresentados no Apêndice A.

Após aplicar os dados de TG na Equação 2 para expressar os dados em termos do grau de conversão, foi possível representar a variação na conversão do óleo de palma puro e na presença de materiais catalíticos, em função da temperatura, para as quatro rampas de aquecimento investigadas, como mostrado na Figura 9.



Figura 9 – Curvas de conversão dos processos na presença de sais.

Ao avaliar a influência da rampa de aquecimento, foi observado que à medida que o valor de β aumentou, a curva de TG sofreu um deslocamento para temperaturas mais elevadas. No entanto, o perfil de degradação térmica, que está relacionado ao mecanismo reacional, permaneceu praticamente inalterado, o que indica que a rampa de aquecimento exerce baixa influência sobre os mecanismos de reação que ocorrem no processo de conversão térmica. A influência da rampa de aquecimento se limita à forma como o calor é transferido no interior da biomassa [106], esse efeito está exemplificado na Figura 10.

Figura 10 – Efeito da rampa de aquecimento sob a transferência de calor na partícula de biomassa.



Fonte: Autoria própria

Considerando uma partícula de biomassa, o processo de aquecimento durante a análise TG ocorre da fronteira para o centro da partícula. A temperatura monitorada pelo equipamento é similar a temperatura da fronteira, que é a temperatura fornecida pelo sistema de aquecimento para aquecer a amostra.

Quando a conversão térmica ocorre em baixas rampas de aquecimento, o aquecimento da partícula é gradual, resultando em uma temperatura semelhante na fronteira (T_f) e no centro (T_c) da partícula. Nesse caso, um determinado grau de conversão α tende a ser alcançado em uma temperatura mais baixa do que em um processo realizado usando uma rampa de aquecimento elevada. Nos experimentos usando um valor de β maior, a transferência de calor na partícula é menos homogênea, ou seja, ocorre na forma de um gradiente de temperatura, com T_f sendo maior que T_c. Assim, quando a conversão α é atingida, a temperatura monitorada pelo sistema será maior, o que explica o motivo pelo qual houve o deslocamento da curva de TG com o aumento da rampa de aquecimento [17,104].

Depois de determinar a temperatura correspondente a cada grau de conversão e aplicar os modelos cinéticos listados na Tabela 2, foram criados gráficos de ajuste linear para os modelos FWO, KAS e STK em uma faixa de conversão de 10% a 90%. Os gráficos estão disponíveis no Apêndice B, enquanto os valores referentes as energias de ativação e os coeficientes de determinação obtido a partir de cada modelo cinético estão apresentados nos Apêndices C, D e E.

Para facilitar a comparação entre os valores de energia de ativação obtidos e avaliar a aplicabilidade de cada método na modelagem da cinética da pirólise não-catalítica e catalítica do óleo de palma, os resultados obtidos a partir dos modelos FWO, KAS e STK foram comparados na Figura 11.

Figura 11 – Comparação entre os métodos FWO, KAS e STK na determinação dos valores de E_a do processo de conversão térmica e termocatalítica do óleo de palma na presença dos carbonatos.



Os modelos cinéticos utilizados se ajustaram bem aos dados experimentais, apresentando regressões lineares com valores de R² acima de 0,99, o que indica que são adequados para modelar a cinética da pirólise nãocatalítica e catalítica do óleo de palma. A partir dos valores dos coeficientes de inclinação das retas isoconversionais, foi possível determinar os valores da energia de ativação correspondente a cada grau de conversão dos processos avaliados.

Ao analisar os valores de E_a obtidos, foi observado que não houve diferenças significativas entre os métodos FWO, KAS e STK. Os modelos KAS e STK apresentam valores de E_a praticamente iguais, o que era esperado devido à semelhança entre as equações que descrevem cada modelo. Comparados ao FWO, esses modelos são considerados mais precisos pelo ICTAC, pois consideram o efeito da temperatura de conversão em ambas as variáveis de regressão (dependente e independente) [108]. Dessa forma, optou-se por utilizar os valores obtidos a partir do modelo STK no desenvolvimento do trabalho.

Para uma melhor visualização dos efeitos promovidos pelos carbonatos na energia de ativação do processo de pirólise, foi elaborado um gráfico da energia de ativação em função da conversão, como apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Variação da energia de ativação em função da conversão para os processos catalisados pelos carbonatos



Analisando o craqueamento não-catalítico, a energia de ativação desse processo apresentou valores na faixa de 129 a 154 kJ mol⁻¹ com uma média de 146,69 kJ mol⁻¹. Quando o CaCO₃ foi adicionado ao sistema de reação, os valores de E_a reduziram em praticamente toda a extensão de conversão analisada, nesse processo a energia de ativação esteve na faixa de 111 a 151 kJ mol⁻¹. Vale ressaltar que até 70% de conversão o valor médio de E_a foi de 124,71 kJ mol⁻¹, quando o grau de conversão passou de 70%, concomitante ao início do segundo evento de degradação térmica, a energia de ativação aumentou de 120,95 kJ mol⁻¹ para 151,53 kJ mol⁻¹ em 90% de conversão. Esse aumento da energia de ativação no segundo estágio sugere que ocorreu uma mudança no mecanismo de reação, partindo-se para uma reação mais lenta,

resultando no aumento da energia necessária para ocorrer os mecanismos de craqueamento térmico subsequentes [17,38].

Analisando o efeito da adição do Na₂CO₃, foi observado que no processo catalisado por esse sal a faixa de E_a foi de 113 – 177 kJ mol⁻¹. Nesse processo, o Na₂CO₃ conseguiu manter a energia de ativação menor que no processo não-catalítico em até aproximadamente 50% de conversão com uma energia de ativação média de 119,06 kJ mol⁻¹, posteriormente, a energia de ativação aumentou de 135,67 kJ mol⁻¹ a 50% para 177,12 kJ mol⁻¹ na conversão de 90%.

A redução da energia de ativação até a conversão de 50% estava atrelada ao primeiro evento de perda de massa observado na curva de TG, em que o sal atuou na conversão dos triacilgliceróis em saís de ácidos graxos. Contudo, o aumento da energia de ativação no segundo estágio de degradação mostrou a necessidade de uma maior energia para degradar os sais de ácidos graxos formados no processo, sugerindo que os sais de sódio apresentaram uma maior estabilidade térmica, o que pode não ser favorável para o processo de pirólise catalítica.

As maiores reduções no valor da energia de ativação foram observadas no processo catalisado pelo K₂CO₃. Considerando o uso desse catalisador para a processo de craqueamento termocatalítico, foi observado que independente da presença de um segundo evento de craqueamento térmico foi possível reduzir a energia de ativação em toda a faixa de conversão.

Nesse processo os valores de E_a estiveram na faixa de 84 a 149 kJ mol⁻¹ e a energia média em toda extensão conversional foi de 111,60 kJ mol⁻¹. Em 60% de conversão a energia de ativação determinada foi de 84,93 kJ mol⁻¹, a qual em comparação com o processo não catalítico representou uma redução de ~43%, visto que nessa conversão o valor de E_a para o processo sem catalisador foi de 149,52 kJ mol⁻¹.

Ao comparar o K₂CO₃ com o Na₂CO₃, o sal de potássio apresentou maior eficiência catalítica. Isso pode estar relacionado à sua maior solubilidade em comparação com o carbonato de sódio, favorecendo a ocorrência dos mecanismos de hidrólise alcalina. Além disso, seguindo o mecanismo de atuação desses sais, propõe-se que os sais formados no processo catalisado pelo K₂CO₃ são menos estáveis termicamente em comparação com os formados no processo assistido pelo Na₂CO₃.

Como o potássio possui um raio atômico maior do que o sódio, sugere-se que a menor estabilidade dos sais de ácidos graxos formados usando o K2CO3 em comparação com o Na2CO3, seja devido à distância entre os elétrons da camada de valência e o núcleo do átomo de potássio ser maior. Com isso, os sais de potássio tendem a ser degradados com maior facilidade, o que está de acordo com as menores taxas de energia de ativação observadas no segundo estágio de degradação em comparação com as obtidas no processo catalisado pelo Na2CO3. Assim, o sal de potássio mostrou-se mais favorável para ser utilizado no processo de pirólise catalítica do óleo de palma.

4.3 Efeito da presença de óxidos metálicos no comportamento térmico do óleo de palma

Considerando a aplicação dos agentes catalíticos NiO, Al₂O₃ e Nb₂O₅ como catalisadores para a pirólise catalítica do óleo de palma, na Figura 13 estão apresentadas as curvas de TG oriundos da análise do óleo de palma bruto e na presença de óxidos com uma rampa de aquecimento de 15 °C min⁻¹.

Figura 13 – Curvas TG e DTG das amostras de OP na presença dos óxidos metálicos.



Assim como os sais, a adição de óxidos metálicos ao sistema reacional afetou o comportamento térmico do óleo de palma. No entanto, em termos visuais, a mudança no perfil da curva de degradação térmica causada por esses óxidos foi menor em comparação com os processos catalisados pelos carbonatos. Em todos os experimentos, tanto não-catalítico quanto os catalíticos (independente do óxido testado), foi observado somente um evento de perda de massa. Suas características estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades do evento de perda de massa evidenciado no craqueamento térmico do OP na presença dos óxidos.

Amostras:	OP	OP/NiO	OP/Al ₂ O ₃	OP/Nb ₂ O ₅	
Faixa de temperatura	325-525 °C	325-500 °C	325-500 °C	250-500 °C	
l emperatura maxima	440 °C	440 °C	440 °C	432 °C	
∆m (%)	-95,84%	-89,48%	-88,30%		
Material residual (%)	1,29%	10,52%	11,70%	11,55%	

Nos processos com NiO e Al₂O₃ não houve alteração na faixa de degradação térmica do óleo de palma nem na temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação. Assim como no processo não-catalítico, na presença desses óxidos, a amostra de óleo começou a se degradar a partir de 325 °C e o processo de craqueamento térmico foi finalizado a 525 °C com a taxa máxima de degradação ocorrendo a 440 °C. A perda de massa observada no processo OP/NiO foi de 89,48% e 88,30% para o experimento OP/Al₂O₃.

Dentre os óxidos avaliados, somente o Nb₂O₅ foi capaz de reduzir a temperatura inicial de degradação térmica do óleo de palma, iniciando-se em 250 °C e finalizando em 500°C. Nesse evento, foi observada uma perda de massa de 88,45%, sendo que a temperatura em que ocorreu a taxa máxima de decomposição térmica foi em 432 °C.

O percentual de material residual observado nos processos catalíticos foi de aproximadamente 11%, estando de acordo com o percentual de catalisador utilizado na mistura, que foi de cerca de 10%.

A análise dos curvas de TG indicou que o catalisador Nb₂O₅ apresentou maior atividade catalítica em comparação com os catalisadores NiO e Al₂O₃. O Nb₂O₅ é um catalisador ácido que possui estrutura mesoporosa, o que confere a este catalisador uma alta capacidade para promover reações de craqueamento das ligações C–O e mecanismos de desoxigenação [101,102].

Acredita-se que a redução na temperatura inicial de degradação do óleo de palma tenha ocorrido devido à uma maior difusão da biomassa e dos vapores nos mesoporos do Nb₂O₅, que acelerou o processo de degradação dos triglicerídeos por meio de mecanismos de craqueamento e desoxigenação, promovendo a formação de compostos leves. Isso levou a uma degradação térmica mais rápida da matriz em estudo.

Para avaliar a atividade catalítica do Nb₂O₅ e compará-la com a dos óxidos de níquel e alumínio, foram conduzidos estudos cinéticos para cada processo testado.

4.3.1 Determinação da energia de ativação dos processos catalisados pelos óxidos

As curvas termogravimétricas obtidos para cada análise do óleo de palma na presença de óxidos metálicos, utilizando as rampas de aquecimento (β) 15, 25, 50 e 75 °C min⁻¹, podem ser encontrados no Apêndice F. Foi verificado que o efeito da rampa de aquecimento sobre o processo foi semelhante ao observado nos experimentos catalisados pelos carbonatos, em que foi constatado que, à medida que o valor de β aumentava, a transferência de calor no material se tornava menos homogênea, o que resultava no deslocamento da curva termogravimétrica para temperaturas mais elevadas.

Ao transformar os dados obtidos por TG para a unidade de conversão (empregando a Equação 2) e ao plotá-los em função da temperatura, para todos os valores de β, foram obtidas as curvas de conversão térmica e termocatalítica do óleo de palma (OP) na presença dos catalisadores NiO, Al₂O₃ e Nb₂O₅. Os resultados estão apresentados na Figura 14.



Figura 14 – Curvas de conversão dos processos na presença dos óxidos metálicos.

Foi constatado que todas as curvas das amostras apresentaram um comportamento característico de conversão em relação à temperatura. De forma consistente com as observações e discussões realizadas na seção 4.2.1.1, foi verificado que uma rampa de aquecimento mais elevada resultou na necessidade de uma temperatura mais alta para atingir um determinado grau de conversão.

A partir dos dados da Figura 14, foram determinadas as temperaturas correspondentes a cada grau de conversão, as quais foram utilizadas nas expressões dos modelos cinéticos FWO, KAS e STK. Os gráficos de regressão linear de cada modelo cinético estão disponíveis no Apêndice G. Os valores de E_a, bem como os coeficientes de determinação obtidos a partir do ajuste dos dados para cada valor de conversão, podem ser encontrados nos Apêndices H, I e J.

A avaliação comparativa dos valores de energia de ativação e de R² obtidos a partir da modelagem cinética do processo de conversão térmica utilizando os modelos FWO, KAS e STK estão disponíveis na Figura 15.

Figura 15 – Comparação entre os métodos FWO, KAS e STK na determinação dos valores de E_a do processo de conversão térmica e termocatalítica do óleo de palma na presença dos óxidos metálicos.



Assim como nos experimentos de conversão térmica assistida pelos sais de carbonato, os modelos cinéticos utilizados apresentaram boa aplicabilidade aos dados oriundos dos processos catalisados pelos óxidos metálicos. As regressões obtidas apresentaram alta linearidade com coeficientes de determinação superiores a 0,99.

Observando os dados apresentados na Figura 15, foi constatado que os valores de E_a obtidos pelos diferentes modelos apresentaram pouca diferença entre si. Ou seja, os modelos de FWO, KAS e STK geraram valores de E_a similares. Por esse motivo, os valores obtidos a partir do modelo STK serão utilizados como referência para as próximas avaliações. Na Figura 16 está

apresentado o gráfico da variação da energia de ativação em função do grau de conversão.

Figura 16 – Variação da energia de ativação em função da conversão para os processos catalisados pelos óxidos metálicos.



Como descrito anteriormente, a energia de ativação média do processo não-catalítico foi de 146,69 kJ mol⁻¹ com valores variando entre 129 kJ mol⁻¹ e 154 kJ mol⁻¹. A presença de óxidos metálicos no processo de craqueamento térmico reduziu os valores de E_a em toda a extensão de conversão analisada. Além disso, foi observado que de acordo com o grau de conversão, os valores de E_a foram semelhantes entre os óxidos metálicos testados.

Ao utilizar NiO, os valores de E_a se concentraram na faixa de 107 a 135 kJ mol⁻¹ com energia de ativação média de 129,17 kJ mol⁻¹, o que representou uma redução de cerca de 12% na energia de ativação do experimento de conversão térmica não-catalítica.

Considerando o craqueamento térmico do óleo de palma na presença do Al₂O₃, foram observados valores de E_a variando entre 102 e 127 kJ/mol⁻¹, nesse experimento a redução na energia de ativação média foi de ~17%, saindo de 146,69 kJ/mol no experimento não-catalítico para 122,39 kJ mol⁻¹ no processo catalisado.

Analisando o processo termocatalítico com Nb₂O₅, foi observado que os valores de E_a estiveram distribuídos entre 101 e 154 kJ mol⁻¹, sendo que a média dos valores de energia de ativação determinados pelo modelo STK foi de 124,93 kJ mol⁻¹, que em comparação com o processo não-catalítico apresentou uma redução de ~15%.

Independente do óxido metálico utilizado como catalisador, os percentuais de redução da energia de ativação média do processo de pirólise não-catalítica variaram de 12 a 17%, que são valores ligeiramente próximos. Os resultados mostraram que os óxidos metálicos NiO e Al₂O₃ favoreceram rotas reacionais diferentes das promovidas pelo Nb₂O₅, visto que os efeitos nas curvas termogravimétricas diferiram entre si (Figura 13), entretanto, em termos de atividade catalítica, os três óxidos promoveram uma similar redução da energia de ativação dos respectivos processos.

Desse modo, como o Nb₂O₅ foi o único material que promoveu uma redução da temperatura inicial de degradação do óleo de palma, dentre os óxidos avaliados, ele foi considerado o catalisador mais eficiente para auxiliar no processo de pirólise catalítica do óleo de palma.

4.4 Avaliação termodinâmica do craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de palma na presença do K₂CO₃ e Nb₂O₅

Com o objetivo de melhor compreender o efeito da adição de K₂CO₃ e Nb₂O₅ no processo de craqueamento térmico do óleo de palma, foi realizada uma avaliação cinética ampliada para incluir estudos termodinâmicos. O intuito foi determinar os fatores pré-exponenciais e avaliar os parâmetros termodinâmicos de variação de entalpia (Δ H), energia de Gibbs (Δ G) e entropia (Δ S), resultando em uma análise mais completa dos mecanismos envolvidos nesses processos.

4.4.1 Fator pré-exponencial (A)

Na Tabela 8 estão apresentados os fatores pré-exponenciais dos processos estudados, utilizando os valores de β : 15, 25, 50 e 75 °C min⁻¹.

Conversão	OP	OP/K ₂ CO ₃	OP/Nb ₂ O ₅	OP	OP/K ₂ CO ₃	OP/Nb ₂ O ₅
α (%)	A (s ⁻¹)	<i>com</i> β = 15 °	°C min⁻¹	A (s ⁻¹)	<i>com</i> β = 25	°C min⁻¹
10	2,32×10 ⁷	1,79×10 ⁶	1,85×10⁵	2,30×10 ⁷	2,11×10 ⁶	1,90×10⁵
15	1,16×10 ⁸	9,59×10 ⁵	6,37×10 ⁵	1,11×10 ⁸	1,14×10 ⁶	6,35×10⁵
20	1,69×10 ⁸	1,23×10 ⁶	1,47×10 ⁶	1,61×10 ⁸	1,46×10 ⁶	1,44×10 ⁶
25	2,53×10 ⁸	1,50×10 ⁶	3,40×10 ⁶	2,39×10 ⁸	1,77×10 ⁶	3,26×10 ⁶
30	2,60×10 ⁸	8,10×10⁵	5,40×10 ⁶	2,46×10 ⁸	9,67×10⁵	5,12×10 ⁶
35	6,51×10 ⁸	6,00×10 ⁵	7,33×10 ⁶	6,04×10 ⁸	7,19×10⁵	6,89×10 ⁶
40	5,35×10 ⁸	3,53×10⁵	1,23×10 ⁷	4,99×10 ⁸	4,26×10 ⁵	1,14×10 ⁷
45	4,59×10 ⁸	1,71×10 ⁵	2,05×10 ⁷	4,29×10 ⁸	2,09×10 ⁵	1,89×10 ⁷
50	4,37×10 ⁸	6,85×10 ⁴	3,00×10 ⁷	4,08×10 ⁸	8,50×10 ⁴	2,73×10 ⁷
55	6,18×10 ⁸	1,87×10 ⁴	3,70×10 ⁷	5,74×10 ⁸	2,36×10 ⁴	3,35×10 ⁷
60	7,68×10 ⁸	1,57×10 ⁴	4,46×10 ⁷	7,10×10 ⁸	1,98×10 ⁴	4,02×10 ⁷
65	9,03×10 ⁸	1,69×10 ⁵	3,90×10 ⁷	8,32×10 ⁸	2,06×10 ⁵	3,52×10 ⁷
70	6,40×10 ⁸	4,45×10⁵	7,21×10 ⁷	5,94×10 ⁸	5,27×10 ⁵	6,42×10 ⁷
75	1,44×10 ⁹	4,93×10 ⁶	6,12×10 ⁷	1,32×10 ⁹	5,61×10 ⁶	5,47×10 ⁷
80	1,16×10 ⁹	2,14×10 ⁷	6,16×10 ⁷	1,07×10 ⁹	2,37×10 ⁷	5,50×10 ⁷
85	1,31×10 ⁹	7,02×10 ⁷	5,58×10 ⁷	1,19×10 ⁹	7,66×10 ⁷	5,00×10 ⁷
90	1,90×10 ⁹	6,61×10 ⁷	4,89×10 ⁷	1,72×10 ⁹	7,21×10 ⁷	4,40×10 ⁷
a (%)	A (s ⁻¹)	<i>com</i> β = 50 °	°C min ^{_1}	A (s ⁻¹)	com β = 75 '	°C min⁻¹
10	2,55×10 ⁷	2,10×10 ⁶	2,55×10⁵	2,63×10 ⁷	2,23×10 ⁶	2,73×10 ⁵
15	1,19×10 ⁸	1,16×10 ⁶	8,29×10 ⁵	1,19×10 ⁸	1,25×10 ⁶	8,71×10⁵
20	1,71×10 ⁸	1,48×10 ⁶	1,85×10 ⁶	1,70×10 ⁸	1,58×10 ⁶	1,92×10 ⁶
25	2,51×10 ⁸	1,78×10 ⁶	4,12×10 ⁶	2,49×10 ⁸	1,89×10 ⁶	4,21×10 ⁶
30	2,57×10 ⁸	9,89×10⁵	6,41×10 ⁶	2,55×10 ⁸	1,06×10 ⁶	6,50×10 ⁶
35	6,19×10 ⁸	7,43×10⁵	8,58×10 ⁶	6,05×10 ⁸	8,02×10⁵	8,66×10 ⁶
40	5,14×10 ⁸	4,47×10 ⁵	1,41×10 ⁷	5,03×10 ⁸	4,87×10⁵	1,41×10 ⁷
45	4,43×10 ⁸	2,25×10⁵	2,30×10 ⁷	4,36×10 ⁸	2,47×10⁵	2,28×10 ⁷
50	4,22×10 ⁸	9,37×10 ⁴	3,30×10 ⁷	4,16×10 ⁸	1,05×10⁵	3,26×10 ⁷
55	5,89×10 ⁸	2,71×10 ⁴	4,03×10 ⁷	5,76×10 ⁸	3,09×10 ⁴	3,96×10 ⁷
60	7,25×10 ⁸	2,29×10 ⁴	4,82×10 ⁷	7,06×10 ⁸	2,61×10 ⁴	4,72×10 ⁷
65	8,46×10 ⁸	2,21×10 ⁵	4,24×10 ⁷	8,23×10 ⁸	2,44×10 ⁵	4,16×10 ⁷
70	6,09×10 ⁸	6,86×10 ⁵	7,63×10 ⁷	5,96×10 ⁸	7,86×10 ⁵	7,42×10 ⁷
75	1,32×10 ⁹	6,96×10 ⁶	6,52×10 ⁷	1,28×10 ⁹	7,73×10 ⁶	6,35×10 ⁷
80	1,08×10 ⁹	2,86×10 ⁷	6,56×10 ⁷	1,05×10 ⁹	3,12×10 ⁷	6,39×10 ⁷
85	1,20×10 ⁹	9,01×10 ⁷	5,97×10 ⁷	1,16×10 ⁹	9,67×10 ⁷	5,83×10 ⁷
90	1,72×10 ⁹	8,50×10 ⁷	5,27×10 ⁷	1,66×10 ⁹	9,13×10 ⁷	5,15×10 ⁷

Tabela 8 – Fatores pré-exponenciais dos processos não-catalíticos e catalíticos.

Com base nos dados da Tabela 8, foi verificado que os valores de A para as diferentes rampas de aquecimento foram semelhantes. Para melhor visualização, foi elaborado um gráfico que apresenta o efeito da rampa de aquecimento nos valores de A, o qual está disponível no Apêndice K. A similaridade entre os valores de A, à medida que a rampa aumenta, corrobora a discussão apresentada anteriormente de que o efeito da rampa de aquecimento se limita apenas à forma como o calor é transferido na partícula de biomassa, sem afetar significativamente os mecanismos reacionais do processo de pirólise.

Além disso, foi observado que em todas as rampas de aquecimento e para todos os processos, houve uma tendência de elevação do fator pré-exponencial com o aumento do grau de conversão (α). Esse aumento indicou que, à medida que a reação de pirólise progrediu, foi necessária uma frequência maior de colisões para que ocorresse a degradação das moléculas. Portanto, conforme o valor de α aumentou, o processo de degradação se tornou mais lento e requereu uma maior energia para que ocorresse a degradação das moléculas [104].

Os valores do fator pré-exponencial do processo não-catalítico variaram de $2,30 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ a $1,90 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ em todas as rampas de aquecimento. Já nos experimentos de pirólise catalítica, utilizando o catalisador K₂CO₃, os valores de A ficaram concentrados na faixa de $1,57 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ a $9,67 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, enquanto no processo catalisado pelo Nb₂O₅, os valores de A variaram entre $1,85 \times 10^5$ a $7,63 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Fixando os dados obtidos sob rampa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ e comparando os valores de A do processo não-catalítico com o catalítico, foi observado que quando os catalisadores são adicionados ao processo, os valores de A foram menores em toda a faixa de conversão analisada. Nos processos catalisados os valores de A foram menores que 10⁸ s⁻¹.

Silva *et al.*, (2023) [17] descreveram que os valores de A podem atuar como um mecanismo de controle das reações de craqueamento, uma vez que valores de A < 10^9 s⁻¹ indicam que as rotas reacionais do processo ocorrem de forma mais controlada e por rearranjo na superfície da molécula, favorecendo a formação de produtos ramificados e insaturados. Contudo, quando o valor de A é > 10⁹ s⁻¹ as moléculas colidem entre si com maior frequência, induzindo a mecanismos de craqueamento com a formação de espécies lineares.

Durante o processo catalisado pelo K₂CO₃, foi observado uma tendência de redução no valor de A à medida que a conversão aumentava de 10% para 60%. Essa diminuição sugere que os mecanismos que ocorrem nessa fase de conversão térmica, como a reação de hidrólise alcalina, acontecem de forma mais controlada, com uma menor frequência de colisões. Após a conversão de 60%, coincidindo com o início do segundo estágio de degradação térmica, os valores de A começaram a aumentar, indicando que no processo de decomposição dos sais de ácidos graxos formados durante os mecanismos de saponificação, ocorrem maiores frequências de colisões entre as moléculas.

Ao analisar os dados obtidos a partir do processo catalisado pelo Nb₂O₅, os resultados sugerem que, devido a redução dos valores de A em toda a extensão de conversão analisada, o óxido de nióbio possui uma maior seletividade para a promoção de reações de rearranjo com tendência a formação de espécies mais estáveis como por exemplos espécies ramificadas e compostos aromáticos [11,16].

A partir dos valores obtidos para as energias de ativação aparente e fatores pré-exponenciais, tornou-se possível estimar os parâmetros termodinâmicos envolvidos nas reações de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de palma. Uma vez que não foram observadas variações expressivas nos valores de A à medida que a rampa de aquecimento aumentava, optou-se por utilizar apenas os dados referentes à rampa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ nos cálculos.

4.4.2 Variação de entalpia (ΔH)

O comportamento da variação de entalpia com o aumento do grau conversão durante a pirólise não-catalítica e catalítica do óleo de palma com K₂CO₃ e o Nb₂O₅ é apresentado na Figura 17.



Figura 17 – Variação da entalpia em função da conversão durante pirólise nãocatalítica e catalítica do óleo de palma.

O parâmetro de ∆H representa a energia necessária para que uma molécula transite do seu estado inativo para o estado ativo, o que a torna uma grandeza similar à energia de ativação, que é a energia mínima necessária para iniciar uma reação [38].

No processo de craqueamento térmico não-catalítico, os valores de Δ H variaram entre 124 e 148 kJ mol⁻¹. Já nos experimentos realizados na presença dos catalisadores, os valores de Δ H se concentraram na faixa de 79 a 143 kJ mol⁻¹ para o processo catalisado pelo K₂CO₃, e entre 96 e 128 kJ mol⁻¹ para o craqueamento termocatalítico com Nb₂O₅.

É importante destacar que em todos os processos os valores de Δ H foram positivos, o que está de acordo com o processo de pirólise, uma vez que é necessário fornecimento de energia para que ocorra o craqueamento das moléculas [117]. Considerando a diferença entre os valores de E_a e Δ H dos processos catalíticos e não-catalíticos, foi observado valores próximos a 6 kJ mol⁻¹, que indica uma barreira de energia potencial relativamente baixa, sugerindo que embora o processo não seja espontâneo, as reações ocorrem de forma facilitada [17].

Com base nas Figura 17, foi observado que assim como ocorreu com os dados de E_a , a adição de catalisadores ao processo resultou na redução do valor de ΔH proveniente do processo não-catalítico. Os valores de ΔH obtidos para os processos catalíticos avaliados foram significativamente inferiores ao valor

obtido para o processo tradicional, com redução de 45% e 23% nos processos catalisados pelo K₂CO₃ e Nb₂O₅, respectivamente.

Além disso, a variação de Δ H com a conversão seguiu uma tendência semelhante a variação de E_a, conforme pode ser visto nas Figuras 12 e 15. Considerando que ambas as grandezas são influenciadas de maneira similar pela adição de um catalisador no sistema de reação, as explicações fornecidas para a variação da E_a em função do catalisador testado também podem ser aplicadas na análise do comportamento da variação de entalpia [118].

4.4.3 Variação da energia livre de Gibbs (ΔG)

A energia livre de Gibbs é um parâmetro fundamental para avaliar a favorabilidade de uma reação química. Quando ΔG é menor que zero, a reação é espontânea não requerendo energia externa. Por outro lado, quando ΔG é maior que zero, a reação não é espontânea, exigindo energia para ocorrer [38]. O parâmetro ΔG é definido como o aumento na energia global do processo para formar um complexo ativado, que é o intermediário ativo da reação [17,119].

Na Figura 18, foi possível observar o comportamento de ∆G em função do aumento do grau de conversão durante a pirólise não-catalítica e catalítica do óleo de palma.

Figura 18 – Variação da energia de Gibbs em função da conversão durante pirólise não-catalítica e catalítica do óleo de palma.



A partir da análise da Figura 18, foi observado que todos os processos estudados apresentaram valores positivos de Δ G, indicando que as reações ocorridas não foram espontâneas e necessitaram de fornecimento de energia

para ocorrer. Quando comparado o processo catalítico utilizando o Nb₂O₅, com o processo sem catalisador, não foram observadas variações significativas nos valores de Δ G, o que sugeriu que a favorabilidade do processo de pirólise não foi afetada pela presença do catalisador no meio reacional [118]. Para ambos os processos, os valores de Δ G variaram entre 158 e 160 kJ mol⁻¹.

A análise do craqueamento termocatalítico com carbonato de potássio revelou uma ligeira redução nos valores de Δ G com valores concentrados na faixa de 154 a 156 kJ mol⁻¹ na faixa de conversão de 10 a 65%. Esse resultado sugere que a conversão dos TAGs do óleo de palma utilizando o K₂CO₃ tende a ser mais facilitada devido a ocorrência das reações de hidrólise [37,38].

Contudo, após a conversão de 65% o Δ G do sistema aumentou para valores ~170 kJ mol⁻¹ indicando que a etapa de degradação dos sais de ácidos graxos é menos espontânea, embora os sais de ácidos graxos formados com o carbonato de potássio sejam degradados com uma menor energia de ativação se comparada com a do processo não-catalítico.

4.4.4 Variação de entropia (Δ S)

O parâmetro de variação de entropia é uma medida da desordem de um sistema antes e depois de uma reação ocorrer [38]. Esse conceito é fundamental no estudo mecanístico da pirólise, já que os produtos tendem a ser mais desordenados do que os reagentes iniciais. A presença de catalisadores no sistema pode aumentar ou reduzir o Δ S, favorecendo a formação de produtos mais desordenados ou promovendo reações específicas que levam à formação de produtos com uma estrutura molecular mais ordenada [17].

Entre os parâmetros termodinâmicos, a variação de entropia é a que mais fornece informações sobre o mecanismo reacional da pirólise [120–122]. Na Figura 19 está disponível a comparação entre o comportamento do Δ S com o aumento do grau de conversão durante a pirólise não-catalítica e catalítica do óleo de palma.



Figura 19 – Variação da entropia em função da conversão durante a pirólise não-catalítica e catalítica do óleo de palma.

A partir da análise da Figura 19, foi observado em todos os processos avaliados a presença de valores de Δ S negativos em toda a faixa de conversão estudada, o que indicou que todos os processos levaram a formação de espécies com estrutura molecular mais ordenada. Os valores de Δ S na pirólise não-catalítica variaram entre -0,05 e -0,02 kJ mol⁻¹ K⁻¹, quando os catalisadores K₂CO₃ e Nb₂O₅ foram adicionados ao processo, os valores de Δ S se distribuíram na faixa de -0,11 a -0,04 kJ mol⁻¹ K⁻¹ e -0,09 s -0,04 kJ mol⁻¹ K⁻¹, respectivamente.

A adição dos catalisadores favoreceu a redução do valor de Δ S quando comparado ao processo não catalítico, promovendo uma maior aproximação do sistema reacional ao seu equilíbrio termodinâmico. Esse resultado pode estar relacionado à formação de produtos com maior ordenamento nos processos catalisados, reafirmando os dados do Tópico 4.4.1, onde em toda a extensão de conversão analisada os catalisadores promoveram a ocorrência de mecanismos reacionais mais controlados, visto que A < 10⁹ [17,38].

Por fim, foi observado no processo catalisado pelo K₂CO₃ uma tendência de redução no valor de Δ S à medida que o grau de conversão aumentava gradualmente de 10% a 60%. Esse valor passou de ~-0,07 kJ mol⁻¹ K⁻¹ em 10% para ~-0,11 kJ mol⁻¹ K⁻¹ em 60%. No entanto, após a conversão de 60%, a entropia do sistema aumentou devido ao aumento da desordem com a mudança do mecanismo reacional no segundo estágio de degradação térmica.
5 CONCLUSÃO

Esse trabalho buscou por meio de uma abordagem baseada em análises termogravimétricas e estudos cinéticos avaliar os efeitos catalíticos promovidos por sais de carbonatos e óxidos metálicos no processo de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de palma.

Nos processos catalisados pelos sais Na₂CO₃, CaCO₃ e K₂CO₃, foi observado que o óleo de palma sofre degradação por meio de dois mecanismos distintos, os quais foram evidenciados pela presença de dois eventos de perda de massa nas curvas termogravimétricas. Esses mecanismos de degradação sugerem que os catalisadores básicos promovem a ocorrência de reações de hidrólise alcalina de TAGs, resultando na formação de sais de ácidos graxos que, por sua vez, são convertidos termicamente em hidrocarbonetos e derivados oxigenados. Dentre os carbonatos avaliados, apenas o Na₂CO₃ e K₂CO₃ promoveram a redução da temperatura inicial de degradação do óleo de palma de 325 °C para 250 °C, indicando que esses materiais apresentaram melhores propriedades catalíticas.

Os estudos cinéticos, realizados na faixa de conversão de 10 a 90%, mostraram que no processo catalisado pelo Na₂CO₃ quando o grau de conversão atingiu valores maiores que 50%, houve um aumento na energia de ativação das reações de craqueamento térmico, tornando-se maior que as energias do processo não-catalítico, que indica que a partir desse ponto as reações tornam-se mais lentas, estando relacionado com a estabilidade dos intermediários formados no processo catalisado pelo sal de sódio. De modo contrário, nos processos catalisados pelo CaCO₃ e K₂CO₃ as energias de ativação são menores que as obtidas no processo não-catalítico em toda a faixa de conversão estudada, com destaque para o K₂CO₃ que promoveu maior eficiência catalítica.

Quando o processo foi realizado na presença dos óxidos metálicos NiO, Al₂O₃ e Nb₂O₅, a degradação do óleo de palma ocorreu por meio de um único evento de degradação térmica, que remete que as reações promovidas pelos catalisadores ocorrem simultaneamente, em uma única etapa reacional. Em termos cinéticos, todos os óxidos avaliados promoveram a redução da energia de ativação do processo de degradação térmica em toda a faixa de conversão analisada. O óxido de nióbio se mostrou como o mais promissor, uma vez que não apenas reduziu a energia necessária para a ocorrência das reações de craqueamento térmico, mas também diminuiu a temperatura inicial de degradação do óleo de palma.

Com base nos estudos termodinâmicos, foi observado que tanto o K₂CO₃ quanto o Nb₂O₅ possuem atividade catalítica para a promoção de reações que levam a formação de estruturas com maior grau de ordenamento, por meio de mecanismos de rearranjo na superfície da molécula, podendo ser atribuídas a compostos contendo insaturações, como derivados olefínicos e/ou aromáticos, bem como espécies lineares. Além disso, ambos os catalisadores permitem que as reações de craqueamento e de desoxigenação sejam iniciadas com um gasto energético menor.

Diante desses resultados, conclui-se que o processo de conversão termocatalítica do óleo de palma na presença do carbonato de potássio ou do óxido de nióbio mostrou-se como o mais viável para promover o craqueamento dos componentes da matriz em espécies de caráter energético e/ou industrial.

6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Mediante os resultados obtidos, o presente trabalho tem as seguintes perspectivas:

- Caracterização dos catalisadores empregados no presente estudo;
- Realização de experimentos em microescala de pirólise e pirólise catalítica do óleo de palma utilizando óxido de nióbio e carbonato de potássio.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Saisirirat, P.; Rushman, J. F.; Silva, K.; Chollacoop, N., Contribution of Road Transport to the Attainment of Ghana's Nationally Determined Contribution (NDC) through Biofuel Integration. *Energies* **2022**, *15* (3), p 880.
- [2] Batten, R.; Galant, O.; Karanjikar, M.; Spatari, S., Meeting Sustainable Aviation Fuel Policy Targets through First Generation Corn Biorefineries. *Fuel* **2023**, 333, p 126294.
- [3] United Nations Framework Convention on Climate Change UNFCCC, Yearbook of Global Climate Action 2022: Marrakech Partnership for Global Climate Action; 2022,.
- [4] Del Alamo, G.; Bugge, M.; Pedersen, T. H.; Rosendahl, L., Techno-Economic Analysis of the Production of Liquid Biofuels from Sewage Sludge via Hydrothermal Liquefaction. *Energy & Fuels* 2023, 37 (2), p 1131–1150.
- [5] Liu, T.; Miao, P.; Shi, Y.; Tang, K. H. D.; Yap, P.-S., Recent Advances, Current Issues and Future Prospects of Bioenergy Production: A Review. *Sci. Total Environ.* **2022**, *810*, p 152181.
- [6] Ambaye, T. G.; Vaccari, M.; Bonilla-Petriciolet, A.; Prasad, S.; van Hullebusch, E. D.; Rtimi, S., Emerging Technologies for Biofuel Production: A Critical Review on Recent Progress, Challenges and Perspectives. *J. Environ. Manage.* 2021, 290, p 112627.
- [7] Popp, J.; Kovács, S.; Oláh, J.; Divéki, Z.; Balázs, E., Bioeconomy: Biomass and Biomass-Based Energy Supply and Demand. *N. Biotechnol.* 2021, 60, p 76–84.
- [8] Valdes, J., Participation, Equity and Access in Global Energy Security Provision: Towards a Comprehensive Perspective. *Energy Res. Soc. Sci.* 2021, 78, p 102090.
- [9] Jing, L.; El-Houjeiri, H. M.; Monfort, J.-C.; Littlefield, J.; Al-Qahtani, A.; Dixit,

Y.; Speth, R. L.; Brandt, A. R.; Masnadi, M. S.; MacLean, H. L.; et al., Understanding Variability in Petroleum Jet Fuel Life Cycle Greenhouse Gas Emissions to Inform Aviation Decarbonization. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), p 7853.

- [10] de Barros Dias Moreira, J.; Bastos de Rezende, D.; Márcia Duarte Pasa, V., Deoxygenation of Macauba Acid Oil over Co-Based Catalyst Supported on Activated Biochar from Macauba Endocarp: A Potential and Sustainable Route for Green Diesel and Biokerosene Production. *Fuel* **2020**, *269*, p 117253.
- [11] Scaldaferri, C. A.; Pasa, V. M. D., Production of Jet Fuel and Green Diesel Range Biohydrocarbons by Hydroprocessing of Soybean Oil over Niobium Phosphate Catalyst. *Fuel* **2019**, *245*, p 458–466.
- Buchori, L.; Widayat, W.; Muraza, O.; Prasetyaningrum, A.; Prameswari, J.; Widiyadi, A.; Guspiani, G. A., Performance of NiMo-Al 2 O 3 Catalyst in Biokerosene Production via Hydrocracking of Dirty Palm Oil. *Int. J. Ambient Energy* 2022, 43 (1), p 7987–7997.
- [13] Rumizen, M. A., Qualification of Alternative Jet Fuels. *Front. Energy Res.* 2021, 9,.
- [14] Yang, J.; Xin, Z.; He, Q. (Sophia); Corscadden, K.; Niu, H., An Overview on Performance Characteristics of Bio-Jet Fuels. *Fuel* 2019, 237, p 916–936.
- [15] Gutiérrez-Antonio, C.; Soria Ornelas, M. L.; Gómez-Castro, F. I.; Hernández, S., Intensification of the Hydrotreating Process to Produce Renewable Aviation Fuel through Reactive Distillation. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **2018**, *124*, p 122–130.
- [16] Scaldaferri, C. A.; Pasa, V. M. D., Hydrogen-Free Process to Convert Lipids into Bio-Jet Fuel and Green Diesel over Niobium Phosphate Catalyst in One-Step. *Chem. Eng. J.* **2019**, *370*, p 98–109.
- [17] Manuel Rêgo Silva, J.; Mabel de Morais Araújo, A.; Paulo da Costa

Evangelista, J.; Ribeiro da Silva, D.; Duarte Gondim, A.; Souza de Araujo, A., Evaluation of the Kinetic and Thermodynamic Parameters in Catalytic Pyrolysis Process of Sunflower Oil Using Al-MCM-41 and Zeolite H-ZSM-5. *Fuel* **2023**, 333, p 126225.

- [18] Shitao, Y.; Cao, X.; Wu, S.; Chen, Q.; Li, L.; Li, H., Effective Pyrolysis of Waste Cooking Oils into Hydrocarbon Rich Biofuel on Novel Mesoporous Catalyst with Acid and Alkali Coexisting. *Ind. Crops Prod.* 2020, 150, p 112362.
- [19] Li, P.; Niu, B.; Pan, H.; Zhang, Y.; Long, D., Production of Hydrocarbon-Rich Bio-Oil from Catalytic Pyrolysis of Waste Cooking Oil over Nickel Monoxide Loaded Corn Cob-Derived Activated Carbon. *J. Clean. Prod.* 2023, 384, p 135653.
- [20] Buyang, Y.; Nugraha, R. E.; Holilah, H.; Bahruji, H.; Suprapto, S.; Jalil, A. A.; Muryani, M.; Prasetyoko, D., Dolomite Catalyst for Fast Pyrolysis of Waste Cooking Oil into Hydrocarbon Fuel. *South African J. Chem. Eng.* 2023, 45, p 60–72.
- [21] Pu, M.; Qi, K.; Li, R.; Yao, Y.; Wang, Z.; Li, L., Studied on the Mechanism of Acid-Base Synergistic Pyrolysis of Waste Cooking Oils to Superior Quality Biofuel. *Biomass and Bioenergy* **2022**, *165*, p 106591.
- [22] Lu, Q.; Ye, X.; Zhang, Z.; Wang, Z.; Cui, M.; Yang, Y., Catalytic Fast Pyrolysis of Sugarcane Bagasse Using Activated Carbon Catalyst in a Hydrogen Atmosphere to Selectively Produce 4-Ethyl Phenol. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *136*, p 125–131.
- [23] Dyer, A. C.; Nahil, M. A.; Williams, P. T., Catalytic Co-Pyrolysis of Biomass and Waste Plastics as a Route to Upgraded Bio-Oil. *J. Energy Inst.* 2021, 97, p 27–36.
- [24] Miro de Medeiros, A.; de Sousa Castro, K.; Gundim de Macêdo, M. L.; Mabel de Morais Araújo, A.; Ribeiro da Silva, D.; Gondim, A. D., Catalytic Pyrolysis of Coconut Oil with Ni/SBA-15 for the Production of Bio Jet Fuel. *RSC Adv.* 2022, *12* (16), p 10163–10176.

- [25] Dai, L.; Wang, Y.; Liu, Y.; He, C.; Ruan, R.; Yu, Z.; Jiang, L.; Zeng, Z.; Wu, Q., A Review on Selective Production of Value-Added Chemicals via Catalytic Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Sci. Total Environ.* **2020**, 749, p 142386.
- [26] Rangel, M. do C.; Mayer, F. M.; Carvalho, M. da S.; Saboia, G.; de Andrade, A. M., Selecting Catalysts for Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Biomass* 2023, 3 (1), p 31–63.
- [27] Yu, S.; Cao, X.; Li, L.; Liu, S.; Wu, Q., Catalytic Cracking of Rubber Seed Oil Using Basic Mesoporous Molecular Sieves K2O/MeO-SBA-15 (Me = Ca, Mg or Ba) as Heterogeneous Catalysts for the Production of Liquid Hydrocarbon Fuels. *Catal. Letters* **2018**, *148* (12), p 3787–3796.
- [28] Mâncio, A. A.; da Costa, K. M. B.; Ferreira, C. C.; Santos, M. C.; Lhamas, D. E. L.; da Mota, S. A. P.; Leão, R. A. .; de Souza, R. O. M. A.; Araújo, M. E.; Borges, L. E. P.; et al., Process Analysis of Physicochemical Properties and Chemical Composition of Organic Liquid Products Obtained by Thermochemical Conversion of Palm Oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *123*, p 284–295.
- [29] Wako, F. M.; Reshad, A. S.; Bhalerao, M. S.; Goud, V. V., Catalytic Cracking of Waste Cooking Oil for Biofuel Production Using Zirconium Oxide Catalyst. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *118*, p 282–289.
- [30] Charusiri, W.; Vitidsant, T., Response Surface Methodology Optimization of Biofuels Produced by Catalytic Pyrolysis of Residual Palm Oil from Empty Fruit Bunch over Magnesium Oxide. *J. Chem. Eng. Japan* 2017, *50* (9), p 727–736.
- [31] Shang, Y.; Wang, Z.; Cui, X.; Yu, S.; Li, L., Preparation of Liquid Biofuel from Catalytic Cracking of Waste Cooking Oil Using Basic Mesoporous Molecular Sieve MeO/Ca-MNC-13. *Catal. Letters* **2022**, *152* (11), p 3414– 3426.
- [32] Saidi, M.; Zhandnezhad, A., Valorization of Neem Seeds Biomass to Biofuel via Non-Catalytic and Catalytic Pyrolysis Process: Investigation of

Catalytic Activity of Co–Mo/Al2O3 and Ni–Mo/Al2O3 for Biofuel Production. *J. Environ. Manage.* **2023**, 326, p 116761.

- [33] Melo, J. A.; de Sá, M. S.; Moral, A.; Bimbela, F.; Gandía, L. M.; Wisniewski, A., Renewable Hydrocarbon Production from Waste Cottonseed Oil Pyrolysis and Catalytic Upgrading of Vapors with Mo-Co and Mo-Ni Catalysts Supported on γ-Al2O3. *Nanomaterials* **2021**, *11* (7), p 1659.
- [34] Safa Gamal, M.; Asikin-Mijan, N.; Arumugam, M.; Rashid, U.; Taufiq-Yap,
 Y. H., Solvent-Free Catalytic Deoxygenation of Palm Fatty Acid Distillate
 over Cobalt and Manganese Supported on Activated Carbon Originating
 from Waste Coconut Shell. J. Anal. Appl. Pyrolysis 2019, 144, p 104690.
- [35] Yuan, C.; El-Fatah Abomohra, A.; Wang, S.; Liu, Q.; Zhao, S.; Cao, B.; Hu, X.; Marrakchi, F.; He, Z.; Hu, Y., High-Grade Biofuel Production from Catalytic Pyrolysis of Waste Clay Oil Using Modified Activated Seaweed Carbon-Based Catalyst. *J. Clean. Prod.* **2021**, *313*, p 127928.
- [36] Thangadurai, T.; Tye, C. T., Acidity and Basicity of Metal Oxide-Based Catalysts in Catalytic Cracking of Vegetable Oil. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2021,** 38 (1), p 1–20.
- [37] Xu, J.; Jiang, J.; Zhao, J., Thermochemical Conversion of Triglycerides for Production of Drop-in Liquid Fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 58, p 331–340.
- [38] Li, Y.; Yellezuome, D.; Liu, R.; Cai, J.; Gao, Y., Investigation of Product Selectivity and Kinetics of Poplar Sawdust Catalytic Pyrolysis over Bi-Metallic Iron-Nickel/ZSM-5 Catalyst. *Bioresour. Technol.* 2022, 349, p 126838.
- [39] Breidenich, C.; Magraw, D.; Rowley, A.; Rubin, J. W., The Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. *Am. J. Int. Law* **1998**, *92* (2), p 315–331.
- [40] United Nations Framework Convention on Climate Change UNFCCC, Adoption of the Paris Agreement. 21st Conference of the Parties; Paris,

2015,.

- [41] Masson-Delmotte, V.; Zhai, P.; Pörtner, H.-O.; Roberts, D.; Skea, J.; Shukla, P. R.; Pirani, A.; Moufouma-Okia, W.; Péan, C.; Pidcock, R., Global Warming of 1.5 C. An IPCC Special Report on the Impacts of Global Warming; IPCC: Geneva, Switzerland, 2018,.
- [42] Nurdiawati, A.; Urban, F., Decarbonising the Refinery Sector: A Socio-Technical Analysis of Advanced Biofuels, Green Hydrogen and Carbon Capture and Storage Developments in Sweden. *Energy Res. Soc. Sci.* 2022, *84*, p 102358.
- [43] Rahman, A.; Farrok, O.; Haque, M. M., Environmental Impact of Renewable Energy Source Based Electrical Power Plants: Solar, Wind, Hydroelectric, Biomass, Geothermal, Tidal, Ocean, and Osmotic. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022, 161, p 112279.
- [44] Kumar, D., Synthesis and Transitions in Energy Systems and Policy.;2023,; pp 213–226.
- [45] Nawaz, A.; Kumar, P., Thermocatalytic Pyrolysis of Sesbania Bispinosa Biomass over Y-Zeolite Catalyst towards Clean Fuel and Valuable Chemicals. *Energy* 2023, 263, p 125684.
- [46] Quante, G.; Bullerdiek, N.; Bube, S.; Neuling, U.; Kaltschmitt, M., Renewable Fuel Options for Aviation – A System-Wide Comparison of Drop-In and Non Drop-In Fuel Options. *Fuel* **2023**, 333, p 126269.
- [47] Page, J. R.; Manfredi, Z.; Bliznakov, S.; Valla, J. A., Recent Progress in Electrochemical Upgrading of Bio-Oil Model Compounds and Bio-Oils to Renewable Fuels and Platform Chemicals. *Materials (Basel)*. 2023, 16 (1), p 394.
- [48] Londoño-Pulgarin, D.; Cardona-Montoya, G.; Restrepo, J. C.; Muñoz-Leiva, F., Fossil or Bioenergy? Global Fuel Market Trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021, 143, p 110905.

- [49] European Commission Directorate-General for Research and Innovation, Final Report of the High-Level Panel of the European Decarbonisation Pathways Initiative; Publications Office, 2018,.
- [50] Putra, H. E.; Permana, D.; Djaenudin, Prediction of Higher Heating Value of Solid Fuel Produced by Hydrothermal Carbonization of Empty Fruit Bunch and Various Biomass Feedstock. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2022, 24 (6), p 2162–2171.
- [51] Santana, K. V. R.; Apolônio, F. C. S. O.; Wisniewski, A., Valorization of Cattle Manure by Thermoconversion Process in a Rotary Kiln Reactor to Produce Environmentally Friendly Products. *BioEnergy Res.* 2020, *13* (2), p 605–617.
- [52] Antar, M.; Lyu, D.; Nazari, M.; Shah, A.; Zhou, X.; Smith, D. L., Biomass for a Sustainable Bioeconomy: An Overview of World Biomass Production and Utilization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *139*, p 110691.
- [53] Elgarahy, A. M.; Hammad, A.; El-Sherif, D. M.; Abouzid, M.; Gaballah, M. S.; Elwakeel, K. Z., Thermochemical Conversion Strategies of Biomass to Biofuels, Techno-Economic and Bibliometric Analysis: A Conceptual Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, 9 (6), p 106503.
- [54] Zhang, C.; Luo, L.; Chen, W.; Yang, F.; Luo, G.; Xu, J., Experimental Investigation on the Performance of an Aviation Piston Engine Fueled with Bio-Jet Fuel Prepared via Thermochemical Conversion of Triglyceride. *Energies* **2022**, *15* (9), p 3246.
- [55] Naji, S. Z.; Tye, C. T.; Abd, A. A., State of the Art of Vegetable Oil Transformation into Biofuels Using Catalytic Cracking Technology: Recent Trends and Future Perspectives. *Process Biochem.* 2021, 109, p 148–168.
- [56] Khan, S.; Kay Lup, A. N.; Qureshi, K. M.; Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A.; Patah, M. F. A., A Review on Deoxygenation of Triglycerides for Jet Fuel Range Hydrocarbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2019**, *140*, p 1–24.
- [57] Verevkin, S. P.; Pimerzin, A. A.; Glotov, A. P.; Vutolkina, A. V., Biofuels

Energetics: Measurements and Evaluation of Calorific Values of Triglycerides. *Fuel* **2022**, 326, p 125101.

- [58] Upare, D. P.; Upare, P. P., Biomass-Derived Triglyceride: A Source of Renewable Aviation Fuel and Biodiesel.; 2020,; pp 193–222.
- [59] Long, F.; Liu, W.; Jiang, X.; Zhai, Q.; Cao, X.; Jiang, J.; Xu, J., State-of-the-Art Technologies for Biofuel Production from Triglycerides: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021, 148, p 111269.
- [60] Xu, J.; Long, F.; Jiang, J.; Li, F.; Zhai, Q.; Wang, F.; Liu, P.; Li, J., Integrated Catalytic Conversion of Waste Triglycerides to Liquid Hydrocarbons for Aviation Biofuels. J. Clean. Prod. 2019, 222, p 784–792.
- [61] Chunfei, Z.; Zongwei, Z.; Hao, C.; Xiangwen, Z.; Qingfa, W., Tuning Hierarchical ZSM-5 for Green Jet Fuel Production from Soybean Oil via Control of Pt Location and Grafted TPABr Content. *Catal. Commun.* 2021, 155, p 106288.
- [62] Tran, C.-C.; Akmach, D.; Kaliaguine, S., Hydrodeoxygenation of Vegetable Oils over Biochar Supported Bimetallic Carbides for Producing Renewable Diesel under Mild Conditions. *Green Chem.* **2020**, *22* (19), p 6424–6436.
- [63] Bhattacharjee, S.; Tan, C.-S., Production of Biojet Fuel from Octadecane and Derivatives of Castor Oil Using a Bifunctional Catalyst Ni–Pd@Al-MCF in a Pressurized CO 2 –Hexane–Water Solvent. *Energy & Fuels* 2022, 36 (6), p 3119–3133.
- [64] Ruangudomsakul, M.; Osakoo, N.; Wittayakun, J.; Keawkumay, C.; Butburee, T.; Youngjan, S.; Faungnawakij, K.; Poo-arporn, Y.; Kidkhunthod, P.; Khemthong, P., Hydrodeoxygenation of Palm Oil to Green Diesel Products on Mixed-Phase Nickel Phosphides. *Mol. Catal.* 2022, 523, p 111422.
- [65] FAOSTAT, Crops and livestock products [database]. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>. Acessado em: March 26, 2023.

- [66] Ritchie, H.; Roser, M., Forests and Deforestation. *Our World Data* **2021**,
- [67] Huo, X.; Xiao, J.; Song, M.; Zhu, L., Comparison between In-Situ and Ex-Situ Catalytic Pyrolysis of Sawdust for Gas Production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *135*, p 189–198.
- [68] dos SANTOS, A. C.; FERREIRA, P. M.; LOPES, C. L.; BRAGA, M.; VIANA,
 N. M., Estudo Prospectivo de Óleos Vegetais: O Caso Da Embrapa Agroenergia; Embrapa Agroenergia: Brasília, DF, 2022,.
- [69] Firestone, D., Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes, third edit.; Firestone, D., Ed.; AOCS press, 2013,.
- [70] Ranucci, C. R.; Alves, H. J.; Monteiro, M. R.; Kugelmeier, C. L.; Bariccatti, R. A.; Rodrigues de Oliveira, C.; Antônio da Silva, E., Potential Alternative Aviation Fuel from Jatropha (Jatropha Curcas L.), Babassu (Orbignya Phalerata) and Palm Kernel (Elaeis Guineensis) as Blends with Jet-A1 Kerosene. *J. Clean. Prod.* **2018**, *185*, p 860–869.
- [71] Jin, W.; Pastor-Pérez, L.; Villora-Pico, J. J.; Pastor-Blas, M. M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Gu, S.; Charisiou, N. D.; Papageridis, K.; Goula, M. A.; Reina, T. R., Catalytic Conversion of Palm Oil to Bio-Hydrogenated Diesel over Novel N-Doped Activated Carbon Supported Pt Nanoparticles. *Energies* 2019, *13* (1), p 132.
- [72] Kim, M. Y.; Kim, J.-K.; Lee, M.-E.; Lee, S.; Choi, M., Maximizing Biojet Fuel Production from Triglyceride: Importance of the Hydrocracking Catalyst and Separate Deoxygenation/Hydrocracking Steps. *ACS Catal.* 2017, 7 (9), p 6256–6267.
- [73] Dujjanutat, P.; Kaewkannetra, P., Production of Bio-Hydrogenated Kerosene by Catalytic Hydrocracking from Refined Bleached Deodorised Palm/ Palm Kernel Oils. *Renew. Energy* **2020**, *147*, p 464–472.
- [74] Srihanun, N.; Dujjanutat, P.; Muanruksa, P.; Kaewkannetra, P., Biofuels of Green Diesel–Kerosene–Gasoline Production from Palm Oil: Effect of Palladium Cooperated with Second Metal on Hydrocracking Reaction.

Catalysts 2020, 10 (2), p 241.

- [75] Lin, C.-H.; Wang, W.-C., Direct Conversion of Glyceride-Based Oil into Renewable Jet Fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020, 132, p 110109.
- [76] Li, X.; Chen, Y.; Hao, Y.; Zhang, X.; Du, J.; Zhang, A., Optimization of Aviation Kerosene from One-Step Hydrotreatment of Catalytic Jatropha Oil over SDBS-Pt/SAPO-11 by Response Surface Methodology. *Renew. Energy* 2019, 139, p 551–559.
- [77] Jeong, H.; Bathula, H. B.; Kim, T. W.; Han, G. B.; Jang, J. H.; Jeong, B.; Suh, Y.-W., Superior Long-Term Stability of a Mesoporous Alumina-Supported Pt Catalyst in the Hydrodeoxygenation of Palm Oil. ACS Sustain. Chem. Eng. 2021, 9 (3), p 1193–1202.
- [78] Chiappini, G., Vibra Energia fecha parceria com BBF para vender SAF a partir de 2025. Disponível em: https://epbr.com.br/vibra-energia-fechaparceria-com-bbf-para-vender-saf-a-partir-de-2025>. Acessado em: March 26, 2023.
- [79] ASTM D7566-21, Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. 2021.
- [80] ANP, RESOLUÇÃO ANP No 856, DE 22 DE OUTUBRO DE 2021 DOU DE 25.10.2021. Disponível em: . Acessado em: March 26, 2023.
- [81] de Souza, L. M.; Mendes, P. A. S.; Aranda, D. A. G., Oleaginous Feedstocks for Hydro-Processed Esters and Fatty Acids (HEFA) Biojet Production in Southeastern Brazil: A Multi-Criteria Decision Analysis. *Renew. Energy* 2020, 149, p 1339–1351.
- [82] Vela-García, N.; Bolonio, D.; García-Martínez, M.-J.; Ortega, M. F.; Almeida Streitwieser, D.; Canoira, L., Biojet Fuel Production from

Oleaginous Crop Residues: Thermoeconomic, Life Cycle and Flight Performance Analysis. *Energy Convers. Manag.* **2021**, *244*, p 114534.

- [83] Lee, K.; Lee, M.-E.; Kim, J.-K.; Shin, B.; Choi, M., Single-Step Hydroconversion of Triglycerides into Biojet Fuel Using CO-Tolerant PtRe Catalyst Supported on USY. J. Catal. 2019, 379, p 180–190.
- [84] Žula, M.; Grilc, M.; Likozar, B., Hydrocracking, Hydrogenation and Hydro-Deoxygenation of Fatty Acids, Esters and Glycerides: Mechanisms, Kinetics and Transport Phenomena. *Chem. Eng. J.* **2022**, *444*, p 136564.
- [85] Poopisut, P.; Boonyanan, P.; Boontawan, P.; Sukjit, E.; Promsampao, N.; Chollacoop, N.; Ketudat-Cairns, M.; Pattiya, A.; Boontawan, A., Oleaginous Yeast, Rhodotorula Paludigena CM33, Platform for Bio-Oil and Biochar Productions via Fast Pyrolysis. *Biotechnol. Biofuels Bioprod.* 2023, 16 (1), p 17.
- [86] Yu, M.; Zhang, C.; Li, X.; Liu, Y.; Li, X.; Qu, J.; Dai, J.; Zhou, C.; Yuan, Y.; Jin, Y.; et al., Pyrolysis of Vegetable Oil Soapstock in Fluidized Bed: Characteristics of Thermal Decomposition and Analysis of Pyrolysis Products. *Sci. Total Environ.* **2022**, 838, p 155412.
- [87] Gosselink, R. W.; Hollak, S. A. W.; Chang, S.-W.; van Haveren, J.; de Jong, K. P.; Bitter, J. H.; van Es, D. S., Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds. *ChemSusChem* 2013, 6 (9), p 1576–1594.
- [88] Souza, T. G. dos S.; Santos, B. L. P.; Santos, A. M. A.; Souza, A. M. G. P. de; Correia de Melo, J.; Wisniewski, A., Thermal and Catalytic Micropyrolysis for Conversion of Cottonseed Oil Dregs to Produce Biokerosene. J. Anal. Appl. Pyrolysis 2018, 129, p 21–28.
- [89] Ahmed, H. A.; Altalhi, A. A.; Elbanna, S. A.; El-Saied, H. A.; Farag, A. A.; Negm, N. A.; Mohamed, E. A., 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, 7 (5), p 4585–4594.

- [90] Santos, T. M.; Silva, W. R. da; Carregosa, J. de C.; Schmitt, C. C.; Moreira, R.; Raffelt, K.; Dahmen, N.; Wisniewski, A., Thermal Conversion of Sugarcane Bagasse Coupled with Vapor Phase Hydrotreatment over Nickel-Based Catalysts: A Comprehensive Characterization of Upgraded Products. *Catalysts* **2022**, *12* (4), p 355.
- [91] Kumar, R.; Strezov, V.; Lovell, E.; Kan, T.; Weldekidan, H.; He, J.; Jahan, S.; Dastjerdi, B.; Scott, J., Enhanced Bio-Oil Deoxygenation Activity by Cu/Zeolite and Ni/Zeolite Catalysts in Combined in-Situ and Ex-Situ Biomass Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2019**, *140*, p 148–160.
- [92] Shafaghat, H.; Lee, H. W.; Tsang, Y. F.; Oh, D.; Jae, J.; Jung, S.-C.; Ko, C. H.; Lam, S. S.; Park, Y.-K., In-Situ and Ex-Situ Catalytic Pyrolysis/Co-Pyrolysis of Empty Fruit Bunches Using Mesostructured Aluminosilicate Catalysts. *Chem. Eng. J.* **2019**, *366*, p 330–338.
- [93] Hu, M.; Cui, B.; Xiao, B.; Luo, S.; Guo, D., Insight into the Ex Situ Catalytic Pyrolysis of Biomass over Char Supported Metals Catalyst: Syngas Production and Tar Decomposition. *Nanomaterials* **2020**, *10* (7), p 1397.
- [94] Shirazi, Y.; Viamajala, S.; Varanasi, S., In Situ and Ex Situ Catalytic Pyrolysis of Microalgae and Integration With Pyrolytic Fractionation. *Front. Chem.* **2020**, *8*,.
- [95] Wang, S.; Jiang, X.; Nie, G.; Wang, Z.; Yu, H.; Liu, Y.; Wu, Q.; Yu, S.; Liu, S., Trash into Treasure: Nano ZSM-5 Catalyst for Cracking Waste Cooking Oil to Bio-Gasoline with Enhanced Selectivity. *Fuel Process. Technol.* 2023, 242, p 107666.
- [96] Liu, X.; Wu, Y.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Li, X.; Xia, H.; Wang, F., Catalytic Pyrolysis of Nonedible Oils for the Production of Renewable Aromatics Using Metal-Modified HZSM-5 Catalysts. ACS Omega 2022, 7 (22), p 18953–18968.
- [97] Zhang, J.; Wu, Z.; Wu, Y.; Liu, X.; Li, X.; Zhang, Y.; Xia, H.; Wang, F., Catalytic Cracking of Fatty Acid Methyl Esters for the Production of Green Aromatics Using Zn-Modified HZSM-5 Catalysts. *Energy & Fuels* **2022**, 36

(13), p 6922–6938.

- [98] Yıldız, A.; Goldfarb, J. L.; Ceylan, S., Sustainable Hydrocarbon Fuels via "One-Pot" Catalytic Deoxygenation of Waste Cooking Oil Using Inexpensive, Unsupported Metal Oxide Catalysts. *Fuel* **2020**, *2*63, p 116750.
- [99] Asikin-Mijan, N.; Lee, H. V.; Marliza, T. S.; Taufiq-Yap, Y. H., Pyrolytic-Deoxygenation of Triglycerides Model Compound and Non-Edible Oil to Hydrocarbons over SiO 2 -Al 2 O 3 Supported NiO-CaO Catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, *129*, p 221–230.
- [100] Gabriel, C. B.; Canhaci, S. J.; Borges, L. E. P.; Fraga, M. A., Aviation Biofuel Range Cycloalkane from Renewables: Liquid-Phase Catalytic Conversion of Menthol on Niobia-Supported Catalysts. *Fuel* **2020**, *277*, p 118288.
- [101] Santana, J. A.; Carvalho, W. S.; Ataíde, C. H., Catalytic Effect of ZSM-5 Zeolite and HY-340 Niobic Acid on the Pyrolysis of Industrial Kraft Lignins. *Ind. Crops Prod.* 2018, 111, p 126–132.
- [102] Carvalho, W. S.; Santana Junior, J. A.; Ataíde, C. H., Catalytic Pyrolysis of Sweet Sorghum Bagasse in the Presence of Two Acid Catalysts. *J. Energy Inst.* 2020, 93 (1), p 185–197.
- [103] Yang, X.; Zhang, J.; Zheng, J.; Liu, Z.; Liu, J.; Li, S.; Ye, Y.; Xie, W.; Fan, J.; Lan, H.; et al., In-Situ and Ex-Situ Catalytic Pyrolysis of Cellulose to Produce Furans over Red Mud-Supported Transition Metal Catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2023**, *169*, p 105830.
- [104] Varma, A. K.; Singh, S.; Rathore, A. K.; Thakur, L. S.; Shankar, R.; Mondal, P., Investigation of Kinetic and Thermodynamic Parameters for Pyrolysis of Peanut Shell Using Thermogravimetric Analysis. *Biomass Convers. Biorefinery* 2022, *12* (11), p 4877–4888.
- [105] Souza, M. R. O.; Silva, J. M. R.; Araujo, M. D. S.; Almeida, J. S.; Fernandes,V. J.; Coriolano, A. C. F.; Delgado, R. C. O. B.; Araujo, A. S., Kinetic Study

of Distillation and Cracking of Heavy Oil on Bimodal Meso–Macroporous Materials of Silica and Aluminosilicate by Thermogravimetry. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2022,** *147* (5), p 3647–3658.

- [106] Dhyani, V.; Bhaskar, T., Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis. In Waste Biorefinery; Elsevier, 2018,; pp 39–83.
- [107] Carvalho, G. C., Composição de Ácidos Graxos Em Óleos Vegetais Obtida Por Cromatografia Gasosa e Sua Correlação Com Propriedades Térmicas, Reológicas, Espectroscópicas e Outras Propriedades Físico-Químicas., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **2019**,.
- [108] Vyazovkin, S.; Burnham, A. K.; Criado, J. M.; Pérez-Maqueda, L. A.; Popescu, C.; Sbirrazzuoli, N., ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data. *Thermochim. Acta* **2011**, *520* (1–2), p 1–19.
- [109] Mohamed, A. R.; Hamzah, Z., An Alternative Approach for the Screening of Catalytic Empty Fruit Bunch (EFB) Pyrolysis Using the Values of Activation Energy from a Thermogravimetric Study. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2015**, *114* (2), p 529–545.
- [110] Wu, Q.; Zhang, L.; Ke, L.; Zhang, Q.; Cui, X.; Fan, L.; Dai, A.; Xu, C.; Zhang, Q.; Bob, K.; et al., Co-Torrefaction of Corncob and Waste Cooking Oil Coupled with Fast Co-Pyrolysis for Bio-Oil Production. *Bioresour. Technol.* 2023, 370, p 128529.
- [111] Kraiem, T.; Hassen, A. Ben; Belayouni, H.; Jeguirim, M., Production and Characterization of Bio-Oil from the Pyrolysis of Waste Frying Oil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017, 24 (11), p 9951–9961.
- [112] Qiao, Y.; Wang, B.; Zong, P.; Tian, Y.; Xu, F.; Li, D.; Li, F.; Tian, Y., Thermal Behavior, Kinetics and Fast Pyrolysis Characteristics of Palm Oil: Analytical TG-FTIR and Py-GC/MS Study. *Energy Convers. Manag.* 2019, 199, p 111964.
- [113] del Río, J. I.; Pérez, W.; Cardeño, F.; Marín, J.; Rios, L. A., Pre-

Hydrogenation Stage as a Strategy to Improve the Continuous Production of a Diesel-like Biofuel from Palm Oil. *Renew. Energy* **2021**, *168*, p 505–515.

- [114] Byrdwell, W. C.; Neff, W. E., Electrospray Ionization MS of High M.W. TAG Oligomers. J. Am. Oil Chem. Soc. 2004, 81 (1), p 13–26.
- [115] Kyselka, J.; Cihelková, K.; Lopes-Lutz, D.; Chudoba, J.; Váchalová, T.; Alishevich, K.; Hrádková, I.; Berčíková, M.; Mikolášková, M.; Filip, V., Mechanism Controlling High-Temperature Degradation of Sunflower Oil Triacylglycerols in the Absence of Oxygen. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2021**, *123* (3), p 2000228.
- [116] Silva, J. M. R.; Oliveira, M. H. R.; Nosman, T.; Coriolano, A. C. F.; Fernandes, G. J. T.; Fernandes, V. J.; Araujo, A. S., Catalytic Distillation of an Atmospheric Petroleum Resid Using HZSM-5 and HY Zeolites. *Pet. Sci. Technol.* 2017, 35 (19), p 1938–1943.
- [117] Chong, C. T.; Mong, G. R.; Ng, J.-H.; Chong, W. W. F.; Ani, F. N.; Lam, S. S.; Ong, H. C., Pyrolysis Characteristics and Kinetic Studies of Horse Manure Using Thermogravimetric Analysis. *Energy Convers. Manag.* **2019**, *180*, p 1260–1267.
- [118] Gupta, S.; Mondal, P., Catalytic Pyrolysis of Pine Needles with Nickel Doped Gamma-Alumina: Reaction Kinetics, Mechanism, Thermodynamics and Products Analysis. *J. Clean. Prod.* **2021**, *286*, p 124930.
- [119] Rammohan, D.; Kishore, N.; Uppaluri, R. V. S., Thermogravimetric Analysis of Pyrolysis of Delonix Regia Biomass in the Presence of Zeolite, Mixed Metal Oxides and Carbon Supported Noble Metal Catalysts. *Results Eng.* 2023, *17*, p 100936.
- [120] Badshah, S. L.; Shah, Z.; Francisco Alves, J. L.; Gomes da Silva, J. C.; Iqbal, A., Pyrolysis of the Freshwater Macroalgae Spirogyra Crassa: Evaluating Its Bioenergy Potential Using Kinetic Triplet and Thermodynamic Parameters. *Renew. Energy* **2021**, *179*, p 1169–1178.

- [121] Gupta, S.; Gupta, G. K.; Mondal, M. K., Thermal Degradation Characteristics, Kinetics, Thermodynamic, and Reaction Mechanism Analysis of Pistachio Shell Pyrolysis for Its Bioenergy Potential. *Biomass Convers. Biorefinery* 2022, *12* (11), p 4847–4861.
- [122] Fernandez, A.; Ortiz, L. R.; Asensio, D.; Rodriguez, R.; Mazza, G., Kinetic Analysis and Thermodynamics Properties of Air/Steam Gasification of Agricultural Waste. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8* (4), p 103829.

8 APÊNDICES



Apêndice A – Curvas de TG e DTG do óleo de palma bruto e na presença de sais de carbonatos.



Apêndice B – Curvas de regressão linear de cada modelo cinético para cada grau de conversão dos processos na presença dos sais.

Conversão (α)	OP		OP/CaCO ₃		OP/Na ₂ CO ₃		OP/K ₂ CO ₃	
(%)	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²
10	134,67	0,995	117,30	1,000	123,79	0,998	115,84	0,998
15	143,61	0,992	126,72	1,000	121,82	0,999	112,81	1,000
20	145,80	0,994	132,07	0,999	121,70	0,999	114,28	0,999
25	148,06	0,997	133,66	0,999	120,73	0,999	115,43	1,000
30	148,28	0,998	134,03	0,999	118,87	0,997	112,35	1,000
35	153,35	0,999	136,11	0,999	121,17	0,996	110,88	1,000
40	152,33	0,999	135,76	1,000	124,85	0,998	108,22	1,000
45	151,54	0,998	134,69	0,999	127,50	0,998	104,59	0,999
50	151,30	0,999	132,02	0,999	141,24	0,996	99,96	0,999
55	153,24	0,999	132,72	0,999	156,73	0,997	93,42	0,997
60	154,47	0,999	129,36	0,999	167,32	0,997	92,67	0,993
65	155,39	0,999	124,46	0,999	174,82	0,996	105,14	0,992
70	153,56	0,999	127,22	0,999	174,51	0,995	124,61	0,994
75	158,05	0,998	137,70	0,995	174,73	0,996	139,00	0,996
80	156,92	0,996	147,75	0,987	176,24	0,996	147,84	0,996
85	157,61	0,994	153,58	0,998	180,51	0,996	155,04	0,999
90	159,73	0,992	156,99	0,998	182,06	0,997	154,81	0,999

Apêndice C – Energias de ativação e coeficiente de determinação obtidos pelo modelo FWO para os processos catalisados pelos sais.

Conversão (α)	OP		OP/CaCO ₃		OP/Na ₂ CO ₃		OP/K ₂ CO ₃	
(%)	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²
10	130,17	0,994	111,95	1,000	119,24	0,998	110,91	0,997
15	139,38	0,990	121,66	1,000	117,01	0,999	107,50	0,999
20	141,55	0,993	127,16	0,999	116,77	0,999	108,87	0,999
25	143,86	0,996	128,73	0,999	115,64	0,999	109,93	0,999
30	144,01	0,997	129,04	0,999	113,55	0,997	106,57	1,000
35	149,29	0,999	131,17	0,999	115,84	0,995	104,92	1,000
40	148,16	0,999	130,75	0,999	119,53	0,997	102,02	1,000
45	147,27	0,998	129,56	0,999	122,11	0,998	98,09	0,999
50	146,98	0,999	126,70	0,999	136,26	0,995	93,11	0,998
55	148,98	0,999	127,39	0,999	152,31	0,996	86,08	0,995
60	150,23	0,999	123,80	0,998	163,24	0,997	85,11	0,991
65	151,16	0,999	118,58	0,998	170,98	0,995	97,97	0,989
70	149,18	0,999	121,42	0,999	170,52	0,994	118,24	0,993
75	153,86	0,998	132,31	0,993	170,63	0,996	133,18	0,995
80	152,62	0,995	142,74	0,984	172,10	0,996	142,34	0,995
85	153,28	0,993	148,77	0,997	176,48	0,996	149,79	0,999
90	155,43	0,991	152,23	0,998	178,00	0,997	149,40	0,999

Apêndice D – Energias de ativação e coeficiente de determinação obtidos pelo modelo KAS para os processos catalisados pelos sais.

Conversão (α)	OP		OP/CaCO ₃		OP/Na ₂ CO ₃		OP/K ₂ CO ₃	
(%)	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²
10	129,59	0,994	111,520	1,000	118,73	0,998	110,47	0,997
15	138,73	0,990	121,160	1,000	116,52	0,999	107,09	0,999
20	140,90	0,993	126,623	0,999	116,29	0,999	108,46	0,999
25	143,19	0,996	128,181	0,999	115,17	0,999	109,52	0,999
30	143,34	0,997	128,493	0,999	113,11	0,997	106,18	1,000
35	148,58	0,999	130,611	0,999	115,38	0,995	104,55	1,000
40	147,47	0,999	130,190	0,999	119,05	0,997	101,68	1,000
45	146,59	0,998	129,011	0,999	121,61	0,998	97,78	0,999
50	146,30	0,999	126,179	0,999	135,67	0,995	92,85	0,998
55	148,28	0,999	126,868	0,999	151,60	0,996	85,88	0,995
60	149,52	0,999	123,308	0,998	162,45	0,997	84,93	0,991
65	150,45	0,999	118,129	0,998	170,13	0,995	97,70	0,989
70	148,49	0,999	120,951	0,999	169,68	0,994	117,81	0,993
75	153,13	0,998	131,762	0,993	169,80	0,996	132,64	0,995
80	151,90	0,995	142,108	0,984	171,26	0,996	141,73	0,995
85	152,56	0,994	148,10	0,997	175,61	0,996	149,13	0,999
90	154,70	0,991	151,53	0,998	177,12	0,997	148,75	0,999

Apêndice E – Energias de ativação e coeficiente de determinação obtidos pelo modelo STK para os processos catalisados pelos sais.



Apêndice F – Curvas de TG e DTG do óleo de palma bruto e na presença de óxidos metálicos.





Conversão (α)	OP		OP/NiO		OP/AI ₂ O ₃		OP/Nb ₂ O ₅	
(%)	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ mol ⁻¹)	R ²
10	134,67	0,995	113,072	0,994	108,30	0,990	106,746	0,999
15	143,61	0,992	124,313	0,996	117,62	0,994	113,667	0,998
20	145,80	0,994	129,446	0,997	122,98	0,995	118,356	0,994
25	148,06	0,997	133,644	0,998	125,57	0,996	122,971	0,992
30	148,28	0,998	134,714	0,998	127,37	0,996	125,563	0,992
35	153,35	0,999	136,312	0,999	130,53	0,997	127,289	0,994
40	152,33	0,999	136,586	0,998	130,92	0,996	130,148	0,994
45	151,54	0,998	139,619	0,999	130,80	0,997	132,969	0,995
50	151,30	0,999	139,824	0,999	132,64	0,997	135,068	0,994
55	153,24	0,999	140,868	0,999	131,38	0,997	136,247	0,994
60	154,47	0,999	139,235	0,999	133,24	0,997	137,307	0,995
65	155,39	0,999	139,788	1,000	132,43	0,999	136,632	0,994
70	153,56	0,999	137,958	0,999	132,08	0,998	139,994	0,994
75	158,05	0,998	138,413	0,999	131,58	0,999	139,157	0,994
80	156,92	0,996	137,329	0,999	131,47	0,999	139,247	0,994
85	157,61	0,994	136,508	0,999	131,83	0,999	138,766	0,996
90	159,73	0,992	134,574	0,999	132,00	0,999	138,128	0,996

Apêndice H – Energias de ativação e coeficientes de determinação obtidos pelo modelo FWO para os processos catalisados pelos óxidos metálicos.

Conversão (α)	OP		OP/NiO		OP/AI ₂ O ₃		OP/Nb ₂ O ₅	
(%)	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²
10	130,17	0,994	107,51	0,993	102,47	0,988	101,57	0,998
15	139,38	0,990	119,12	0,995	112,05	0,993	108,48	0,997
20	141,55	0,993	124,40	0,996	117,55	0,994	113,19	0,993
25	143,86	0,996	128,72	0,997	120,18	0,995	117,89	0,991
30	144,01	0,997	129,77	0,997	121,99	0,995	120,50	0,991
35	149,29	0,999	131,39	0,998	125,25	0,997	122,21	0,993
40	148,16	0,999	131,62	0,998	125,60	0,995	125,13	0,993
45	147,27	0,998	134,76	0,999	125,41	0,996	128,04	0,994
50	146,98	0,999	134,92	0,998	127,30	0,996	130,18	0,993
55	148,98	0,999	135,98	0,999	125,92	0,997	131,36	0,993
60	150,23	0,999	134,21	0,998	127,84	0,997	132,42	0,994
65	151,16	0,999	134,75	0,999	126,93	0,999	131,65	0,993
70	149,18	0,999	132,77	0,998	126,53	0,997	135,14	0,993
75	153,86	0,998	133,21	0,999	125,94	0,999	134,20	0,993
80	152,62	0,995	132,01	0,999	125,76	0,999	134,24	0,993
85	153,28	0,993	131,09	0,999	126,09	0,999	133,67	0,995
90	155,43	0,991	128,98	0,999	126,18	0,999	132,92	0,995

Apêndice I – Energias de ativação e coeficientes de determinação obtidos pelo modelo KAS para os processos catalisados pelos óxidos metálicos.

Conversão (α)	OP		OP/NiO		OP/AI 2 O 3		OP/Nb ₂ O ₅	
(%)	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E _a (kJ mol ⁻¹)	R ²	E₄ (kJ mol ^{−1})	R ²	E₄ (kJ mol ^{−1})	R ²
10	129,59	0,994	107,11	0,993	102,11	0,990	101,19	0,998
15	138,73	0,990	118,64	0,995	111,63	0,993	108,06	0,997
20	140,90	0,993	123,88	0,996	117,09	0,994	112,74	0,993
25	143,19	0,996	128,17	0,997	119,70	0,995	117,41	0,991
30	143,34	0,997	129,22	0,997	121,49	0,995	120,00	0,991
35	148,58	0,999	130,82	0,998	124,73	0,997	121,71	0,993
40	147,47	0,999	131,06	0,998	125,08	0,995	124,61	0,993
45	146,59	0,998	134,17	0,999	124,90	0,996	127,49	0,994
50	146,30	0,999	134,34	0,998	126,78	0,996	129,62	0,993
55	148,28	0,999	135,38	0,999	125,41	0,997	130,79	0,993
60	149,52	0,999	133,63	0,998	127,31	0,997	131,84	0,994
65	150,45	0,999	134,17	0,999	126,41	0,999	131,09	0,993
70	148,49	0,999	132,21	0,998	126,01	0,997	134,55	0,993
75	153,13	0,998	132,64	0,999	125,44	0,999	133,62	0,993
80	151,90	0,995	131,46	0,999	125,26	0,999	133,66	0,993
85	152,56	0,994	130,55	0,999	125,59	0,999	133,10	0,995
90	154,70	0,991	128,46	0,999	125,68	0,999	132,37	0,996

Apêndice J – Energias de ativação e coeficientes de determinação obtidos pelo modelo STK para os processos catalisados pelos óxidos metálicos.

Apêndice K – Variação do A com a rampa de aquecimento. (A) Processo nãocatalítico, (B) Processo catalisado pelo K₂CO₃ e (C) Processo catalisado pelo Nb₂O₅.

