

# ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS ÁCIDOS MIRÍSTICO E OLÉICO E DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO VIA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

C. M. T. de ALMEIDA<sup>1</sup>, E. D. V. BRUCE<sup>2</sup>, C. M. B. M. BARBOSA<sup>3</sup>, R. T. F. FRETY<sup>4</sup>, J. G. A. PACHECO<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4,5</sup> Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: camila-mta@hotmail.com

**RESUMO** – Este trabalho propõe o estudo cinético da decomposição térmica dos ácidos mirístico e oléico, e do óleo de pinhão manso via análise termogravimétrica. Os testes foram realizados em uma termobalança sob fluxo de nitrogênio, utilizando uma faixa de temperatura de 30-900°C, em diferentes taxas de aquecimento. As curvas TG/DTG mostram que os compostos modelos apresentam uma única etapa de perda de massa, e o óleo de pinhão manso, duas etapas de perda. As curvas DTA demonstram o comportamento endotérmico de parte dos eventos. Os parâmetros cinéticos foram estimados a partir do modelo de cinética livre proposto por Vyazovkin. Os valores obtidos para a energia média de ativação na decomposição térmica completa dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão manso foram, respectivamente, 86,4 kJ.mol<sup>-1</sup>; 80,1 kJ.mol<sup>-1</sup> e 132,4 kJ.mol<sup>-1</sup>.

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento na demanda por fontes renováveis de energia, o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração e a crescente preocupação com a preservação ambiental tem incentivado o desenvolvimento de biocombustíveis, conforme citado por Huber *et al.* (2006).

O uso de oleaginosas que não competem com a alimentação visando a produção de biocombustíveis têm atraído um crescente interesse durante as duas últimas décadas. Segundo Azam *et al.* (2005), óleos vegetais são constituídos por ácidos graxos ligados através do grupo carboxílico com um esqueleto de glicerol, diferindo na quantidade de carbonos que compõem a cadeia e presença, ou ausência de insaturações. Biswas e Sharma (2013) afirmam que o óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*), rico em ácidos graxos livres, pode ser considerado uma promissora fonte de biocombustíveis.

Kumar *et al.* (2010) relatam que os principais problemas associados à utilização de óleos vegetais *in natura* como combustíveis líquidos são a instabilidade química, alta viscosidade e formação de depósitos de carbono nos motores. Desse modo, o craqueamento de óleos vegetais surge como uma alternativa promissora para a produção de biocombustíveis derivados de oleaginosas.

A fim de compreender o processo de craqueamento do óleo de pinhão manso, é necessário o conhecimento dos parâmetros cinéticos da reação de decomposição, como a energia de ativação e o fator pré-exponencial de Arrhenius, conforme sugerido por Biswas e Sharma (2013). Segundo Pacheco *et al.* (2005), ao longo do craqueamento ocorrem diversas reações paralelas e consecutivas, cuja modelagem cinética convencional apresenta bastante complexidade. Uma forma alternativa é a utilização de modelos de cinética livre, que calcula a energia de ativação efetiva como função da conversão ( $\alpha$ ) de uma reação, por meio de ensaios dinâmicos via análise termogravimétrica.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Reagentes e Equipamento

O óleo ácido de pinhão manso foi fornecido pela empresa Bioauto. Seu índice de acidez foi determinado segundo a norma ASTM D664, obtendo-se o valor de 20,4 mg de KOH/g de óleo. Os compostos modelos, ácidos mirístico e oléico, foram obtidos por meio da empresa Sigma-Aldrich, ambos com pureza de 99%.

Os reagentes foram submetidos a testes termogravimétricos para obtenção das faixas de perdas de massa. Foi utilizada uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000. Os testes dinâmicos foram realizados sob fluxo de nitrogênio (20 mL.min<sup>-1</sup>), utilizando uma faixa de temperatura de 30-900 °C, em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 30 e 40 °C.min<sup>-1</sup>). A massa de reagente foi fixada em 10 mg.

### 2.2. Modelo de Cinética Livre de Viazovkin

Segundo Ramani *et al.* (2010), a velocidade de uma reação depende da extensão da conversão ( $\alpha$ ), temperatura (T) e tempo (t). Essa dependência é expressa conforme Equação 1, onde  $k(T)$  é a constante de conversão e  $f(\alpha)$  é a função da reação.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (Eq.1)$$

A conversão é determinada por meio da termogravimetria, acompanhando a perda de massa em função do tempo. A constante de reação depende da temperatura e é dada em termos da Equação 2, onde R é a constante universal dos gases, A o fator pré-exponencial de Arrhenius e E a energia de ativação efetiva.

$$k(T) = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (Eq.2)$$

Substituindo a Equação 2 na Equação 1, obtém-se a Equação 3.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}f(\alpha) \quad (Eq.3)$$

A taxa de aquecimento é dada por ( $\beta=dT/dt$ ). Aplicando a integração por separação de variáveis a Equação 3 e em seguida tomando o logaritmo neperiano desse resultado, obtém-se a Equação 4.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\alpha}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_{\alpha}g(\alpha)}\right) - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (Eq. 4)$$

De acordo com Viazovkin e Sbirrazzuoli (2006), o modelo de cinética livre permite a avaliação dos parâmetros cinéticos sem a necessidade de um modelo matemático típico para a cinética da reação. Assim, a decomposição térmica é realizada a diferentes taxas de aquecimento ( $\beta$ ) e as curvas de conversão são calculadas a partir dos dados termogravimétricos. Para cada  $\alpha$ ,  $\ln(\beta/T_{\alpha}^2)$  são plotados versus ( $1/T_{\alpha}$ ), ajustando-se a uma linha cujo coeficiente angular é igual a ( $-E_{\alpha}/R$ ).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as curvas termogravimétricas, TG e DTG, de perda de massa dos ácidos mirístico e oléico e do óleo de pinhão manso, em diferentes taxas de aquecimento.

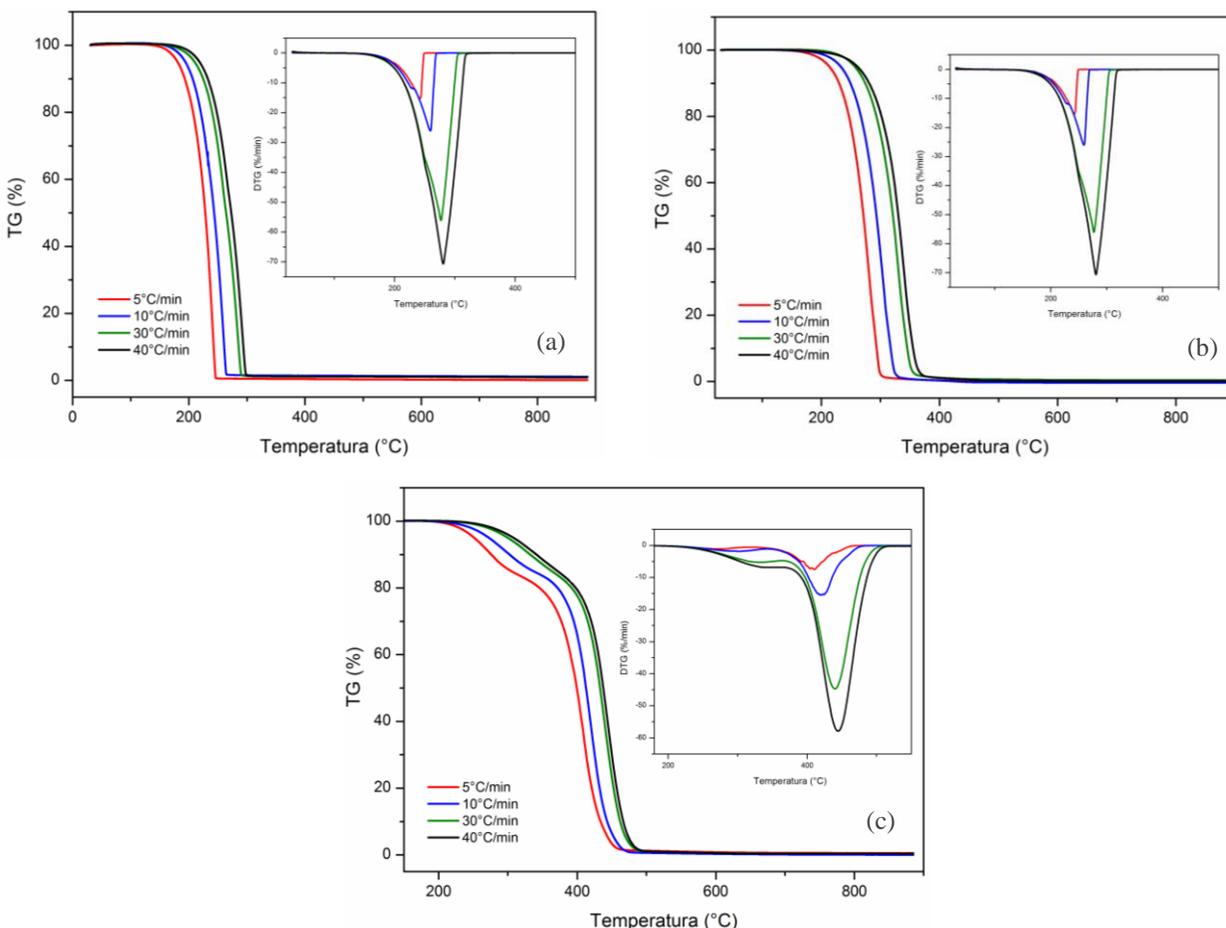


Figura 1 – Curvas TG e DTG do: (a) ácido mirístico, (b) ácido oléico e (c) óleo de pinhão manso.

Os compostos modelos apresentam um intervalo de perda de massa, conforme pode ser visualizado nas curvas DTG da Figura 1 (a) e (b). Biswas e Sharma, estudaram as perdas de massa do óleo de pinhão manso, que ocorrem em duas etapas, e analisaram os resultados como sendo devido a quebra das moléculas de óleo em compostos orgânicos de menor tamanho. Por analogia, as perdas de massa da Figura 1 foram atribuídas a decomposição dos ácidos mirístico e oléico, em produtos de craqueamento. Biswas e Sharma (2013) sugerem que a primeira etapa é devido a quebra de triglicerídeos maiores em moléculas orgânicas menores, e a segunda etapa corresponde a desvolatilização total das moléculas orgânicas.

As características das curvas de DTG da decomposição térmica dos reagentes em estudo estão na Tabela 1. Observa-se que quanto maior for a taxa de aquecimento utilizada, maior será a faixa de temperatura requerida para uma completa perda de massa.

Tabela 1 – Características das curvas DTG na decomposição térmica dos reagentes em estudo

Reagentes	$\beta$ (°C/min)	Temperatura (°C)			
		T <sub>início</sub>	T <sub>max1</sub>	T <sub>max2</sub>	T <sub>fim</sub>
Ácido Mirístico	5	160	242	-	250
	10	162	259	-	270
	30	163	277	-	307
	40	161	281	-	324
Ácido Oléico	5	170	281	-	329
	10	173	304	-	346
	30	173	329	-	392
	40	170	338	-	496
Óleo Pinhão Manso	5	187	271	410	469
	10	190	289	420	487
	30	192	321	440	507
	40	195	331	444	513

A Figura 2 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos compostos modelos e do óleo em estudo, realizadas com taxa de aquecimento de 30°C.min<sup>-1</sup>. A curva DTA do ácido mirístico apresenta dois picos endotérmicos. O primeiro pico é relativo ao processo físico de fusão (T<sub>fusão</sub>:54°C), fato evidenciado pela ausência de perda de massa nessa região. O segundo pico apresenta característica predominantemente endotérmica, podendo está associado aos processos de volatilização (T<sub>vaporização</sub>:250°C) e, em menor escala, craqueamento.

De modo semelhante, o ácido oléico apresenta em sua curva DTA um pico endotérmico. O mesmo pode ser associado à volatilização (T<sub>vaporização</sub>:360°C) parcial desse composto modelo, assim como, a ocorrência de reações de craqueamento que acontecem paralelamente.

O óleo de pinhão manso apresenta em sua curva DTA dois eventos com características

endotérmicas. Os picos observados podem está associados ao processo de volatilização de alguns ácidos graxos que compõem o óleo em estudo, além da ocorrência de reações de craqueamento.

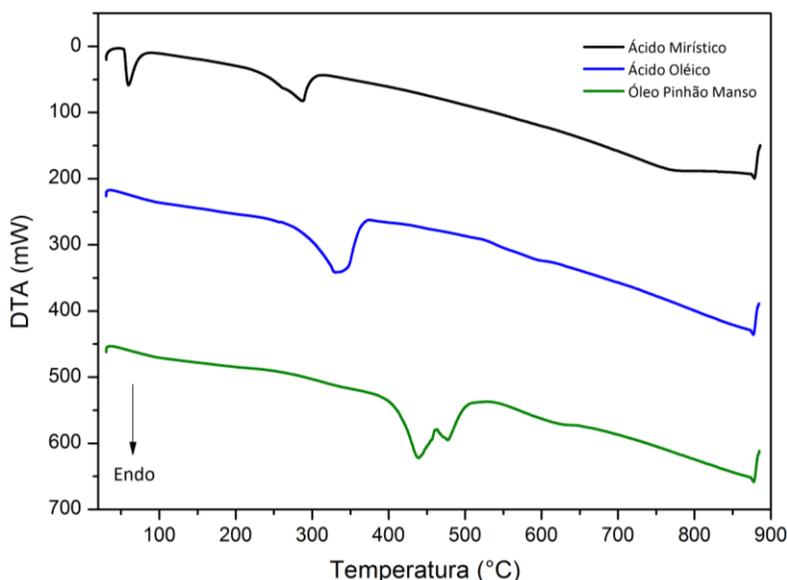


Figura 2 – Curvas DTA dos compostos modelos e do óleo de pinhão manso utilizando taxa de aquecimento de  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A Tabela 2 apresenta as principais características das curvas DTA da Figura 2, acompanhando as perdas de massa dos reagentes em estudo, a taxa de aquecimento de  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Tabela 2 – Características das curvas DTA

Reagente	Pico	$T_{\text{pico}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ (J/g)	Transformação	Atribuição
AM	1	60	161	Endotérmica	Fusão
	2	287	315	Endotérmica	Craqueamento/Volatilização
AO	1	331	257	Endotérmica	Craqueamento/Volatilização
PM	1	439	73	Endotérmica	Craqueamento/Volatilização
	2	478	10	Endotérmica	Craqueamento/Volatilização

Os parâmetros cinéticos desse trabalho foram estimados a partir do modelo de cinética livre de Vyazovkin, conforme retas isoconvercionais da Figura 3. A energia de ativação depende do grau de conversão ( $\alpha$ ), que variou de 10 a 90% para os compostos modelos e de, 1 a 90% para o óleo de pinhão manso. A energia de ativação efetiva ( $E_{\alpha}$ ) e o fator pré-exponencial de Arrhenius (A) foram obtidos a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, das retas. Os valores médios de  $E_{\alpha}$  e A foram  $87,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $1,1 \times 10^9 \text{ K}$ , para a decomposição térmica do ácido mirístico e  $80,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $2,2 \times 10^7 \text{ K}$ , para a decomposição do ácido oléico.

A Figura 3 (c) apresenta duas regiões. A primeira,  $1\% < \alpha < 10\%$ , é atribuída a quebra de moléculas grandes de triglicerídeos em moléculas menores, e a segunda região,  $20\% < \alpha < 90\%$ , a completa degradação das moléculas orgânicas menores. A energia média de ativação para a primeira região foi  $77,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e para a segunda,  $186,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A energia média de ativação calculada para a decomposição completa do óleo foi  $132,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , valor esse próximo ao encontrado por Biswas e Sharma (2013) que foi de  $168,18 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Vale ressaltar que Biswas e Sharma (2013) utilizaram o modelo cinético de Friedman, enquanto que nesse trabalho foi utilizado o modelo cinético de Vyazovkin, fato que justifica a pequena diferença nos valores das energias médias de ativação.

O fator pré-exponencial médio de Arrhenius calculado para a primeira região de degradação do óleo de pinhão manso foi  $5,3 \times 10^7 \text{ K}$  e para a segunda região,  $1,0 \times 10^{16} \text{ K}$ . O valor médio global calculado foi de  $5,0 \times 10^{15} \text{ K}$ .

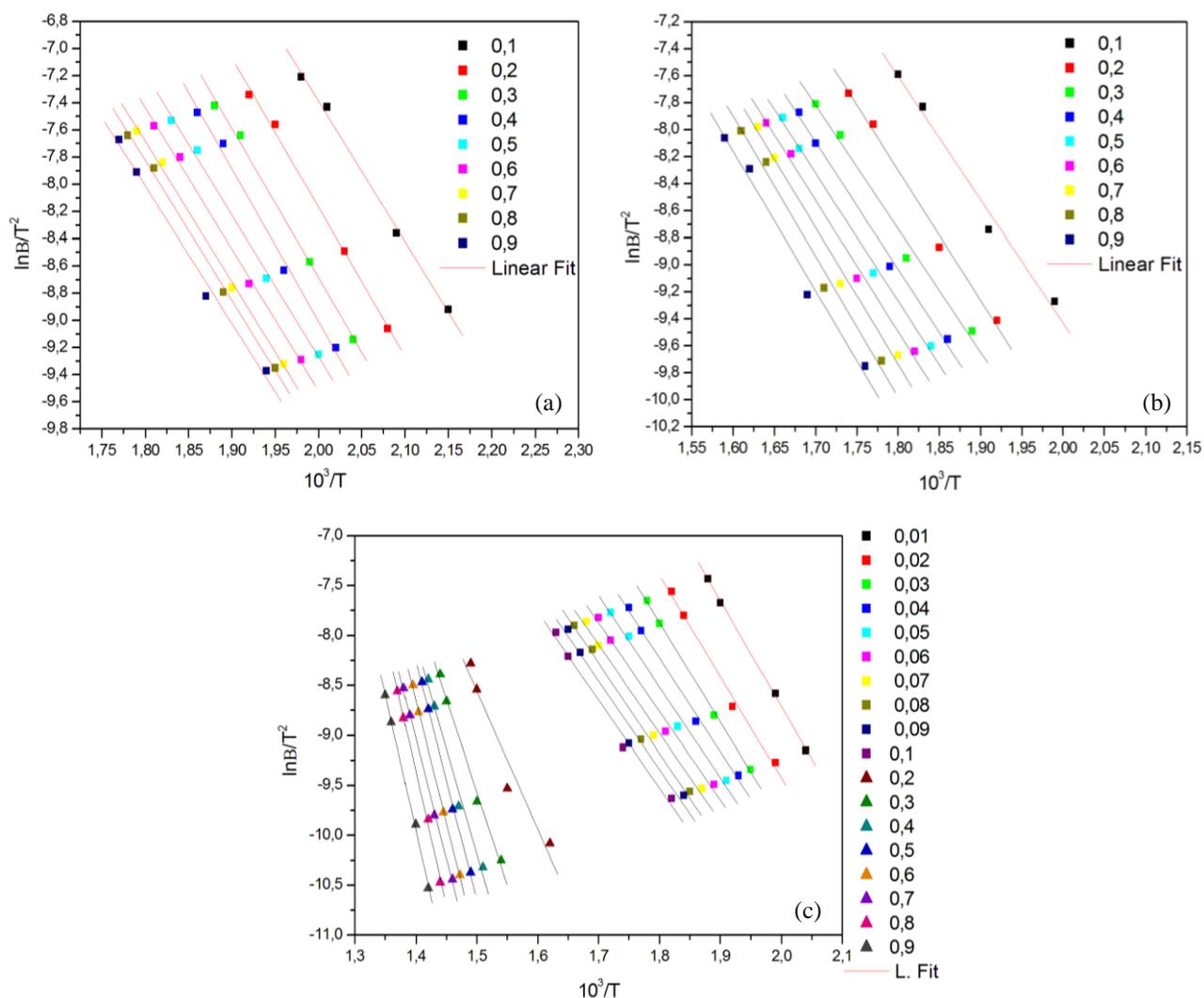


Figura 3 – Retas isoconvercionais do (a) ácido mirístico, (b) ácido oléico e (c) óleo de pinhão manso.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos por meio das retas isoconvercionais da Figura 3, para a perda de massa dos ácidos mirístico e oléico e o óleo de pinhão manso.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos dos reagentes em estudo

$\alpha$ (%)	Ácido Mirístico		Ácido Oléico		Óleo Pinhão Manso	
	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (K)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (K)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (K)
1,0	-	-	-	-	88,1	2,8x10 <sup>7</sup>
2,0	-	-	-	-	84,5	1,1x10 <sup>7</sup>
3,0	-	-	-	-	82,8	6,9x10 <sup>6</sup>
4,0	-	-	-	-	78,1	2,2x10 <sup>6</sup>
5,0	-	-	-	-	75,8	1,2x10 <sup>6</sup>
6,0	-	-	-	-	73,8	7,2x10 <sup>5</sup>
7,0	-	-	-	-	73,6	6,5x10 <sup>5</sup>
8,0	-	-	-	-	74,9	8,3x10 <sup>5</sup>
9,0	-	-	-	-	73,7	5,9x10 <sup>5</sup>
10,0	86,1	6,3x10 <sup>8</sup>	75,9	6,2x10 <sup>6</sup>	73,3	5,0x10 <sup>5</sup>
20,0	91,2	2,1x10 <sup>9</sup>	80,1	1,6x10 <sup>7</sup>	114,6	5,1x10 <sup>8</sup>
30,0	91,2	1,9x10 <sup>9</sup>	76,0	6,1x10 <sup>6</sup>	154,6	5,1x10 <sup>11</sup>
40,0	93,2	3,0x10 <sup>9</sup>	78,1	9,8x10 <sup>6</sup>	175,5	1,8x10 <sup>13</sup>
50,0	86,7	5,6x10 <sup>8</sup>	78,6	1,1x10 <sup>7</sup>	198,3	9,9x10 <sup>14</sup>
60,0	86,5	4,9x10 <sup>8</sup>	80,6	1,7x10 <sup>7</sup>	203,8	2,1x10 <sup>15</sup>
70,0	85,9	3,9x10 <sup>8</sup>	84,0	3,3x10 <sup>7</sup>	199,2	7,4x10 <sup>14</sup>
80,0	85,7	3,7x10 <sup>8</sup>	86,6	5,3x10 <sup>7</sup>	223,3	3,9x10 <sup>16</sup>
90,0	84,1	2,4x10 <sup>8</sup>	86,1	4,2x10 <sup>7</sup>	225,6	3,7x10 <sup>16</sup>

## 4. CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos nas curvas de TG/DTG, constata-se que a degradação térmica do óleo de pinhão manso é um processo complexo, que ocorre em duas etapas, onde a primeira é devida a quebra de triglicerídeos maiores em moléculas orgânicas menores, e a segunda corresponde a volatilização e craqueamento das moléculas orgânicas. De forma semelhante, os compostos modelos de ácidos graxos apresentaram uma única etapa de perda de massa, atribuída a volatilização e craqueamento dos mesmos.

Com base nas curvas DTA, observou-se a presença de dois picos endotérmicos ao longo da degradação térmica do ácido mirístico, onde o primeiro pico é relativo a fusão e o segundo aos processos de volatilização e craqueamento. De modo análogo, o ácido oléico apresentou um pico endotérmico associado à sua parcial volatilização e craqueamento. O óleo de pinhão manso

apresentou dois picos endotérmico, que podem está associados a reações craqueamento e ao processo de volatilização de ácidos graxos.

Os parâmetros cinéticos da perda de massa dos reagentes desse trabalho foram determinados a partir do modelo de cinética livre de Vyazovkin. Os valores médios de  $E_a$  e  $A$  calculados para o ácido mirístico, ácido oléico e o óleo de pinhão manso foram, respectivamente, 87,8 kJ.mol<sup>-1</sup> e 1,1x10<sup>9</sup> K; 80,7 kJ.mol<sup>-1</sup> e 2,2x10<sup>7</sup> K; 132,4 kJ.mol<sup>-1</sup> e 5,0x10<sup>15</sup> K.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao financiamento do Programa de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural (PRH-28), à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE), ao Laboratório de Tecnologias e Processos Limpos (LateClim), ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) e a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

## 6. REFERÊNCIAS

- BISWAS, S.; SHARMA, D. Studies on cracking of Jatropha oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 99, p. 122–129, 2013.
- HUBER, G.; IBORRA, S.; CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalyst and engineering. *Chem. Rev.*, v. 106, p. 4044-4098, 2006.
- KUMAR, R.; RANA, B.; TIWARI, R.; VERMA, D.; KUMAR, R.; JOSHI, R.; GARG, M.; SINHA, A.; Hydroprocessing of jatropha oil and its mixtures with gas oil, *Green Chem.*, v. 12, p. 2232-2239, 2010.
- PACHECO, J.; CRUZ, E.; SILVA, A.; SOUZA, M.; ARAUJO, A. Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. *Catal. Today*, v. 107–108, p. 507–512, 2005.
- RAMANI, R.; SRIVATAVA, J. Application of model-free kinetics to the thermal and thermo-oxidative degradation of poly(3-hexyl thiophene). *Thermochim. Acta*, v. 499, p. 34-39, 2010.
- VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromol. Rapid Commun.*, v. 27, p. 1515-1532, 2006.