

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

C. M. T. de ALMEIDA¹, E. D. V. BRUCE², C. M. B. M. BARBOSA³, R. T. F. FRETY⁴, J. G. A. PACHECO⁵

^{1,2,3,4,5} 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⁻¹; 80,1 kJ.mol⁻¹ e 132,4 kJ.mol⁻¹.

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 (α) 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⁻¹), utilizando uma faixa de temperatura de 30-900 °C, em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 30 e 40 °C.min⁻¹). 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 (α), 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 (β) e as curvas de conversão são calculadas a partir dos dados termogravimétricos. Para cada α , $\ln(\beta/T_{\alpha}^2)$ 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.

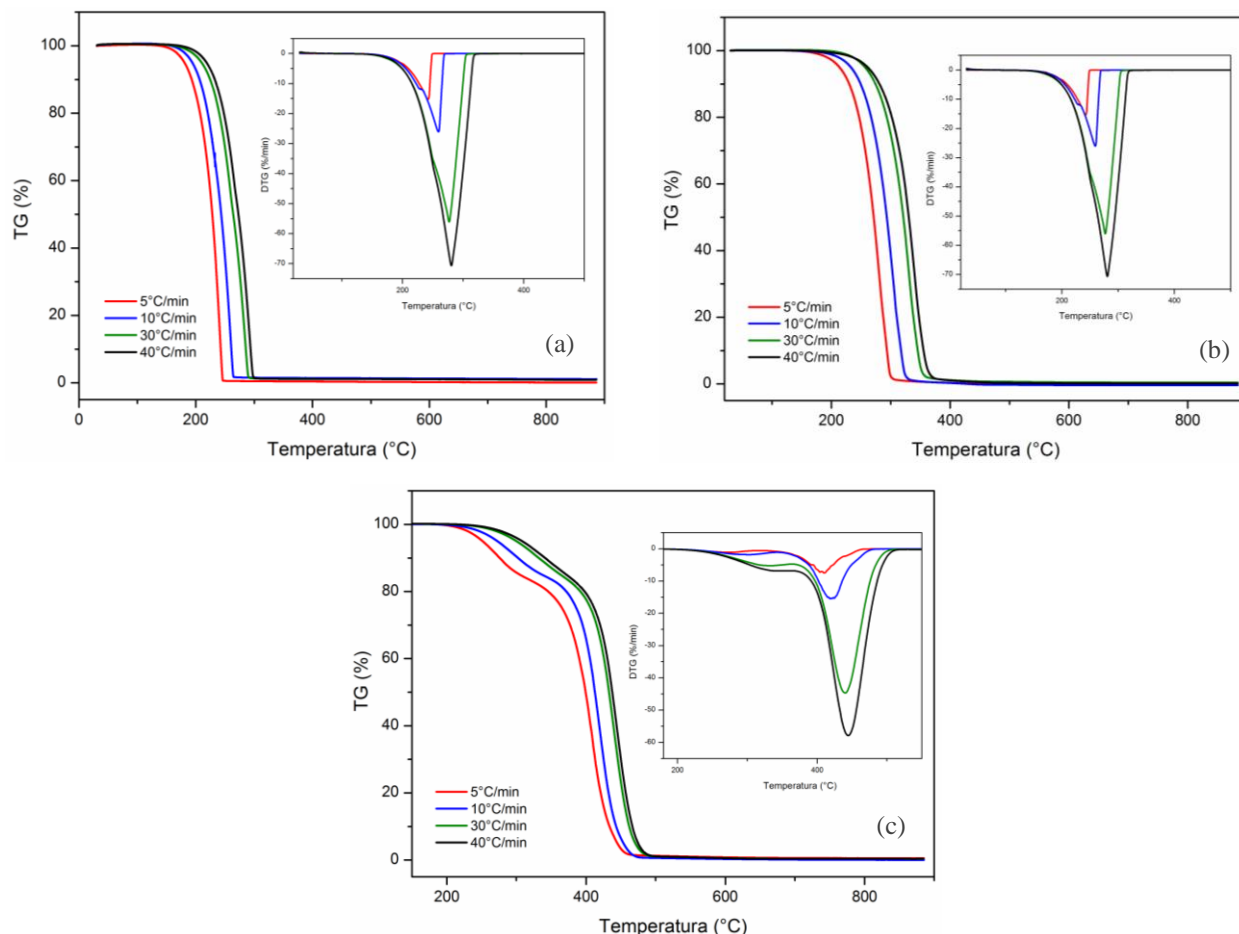


Figura 1 – Curvas TG e DTG do: (a) ácido mirístico, (b) ácido oléico e (c) óleo de pinhão manso.

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 | β (°C/min) | Temperatura (°C) | | | |
|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| | | T _{início} | T _{max1} | T _{max2} | T _{fim} |
| 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⁻¹. A curva DTA do ácido mirístico apresenta dois picos endotérmicos. O primeiro pico é relativo ao processo físico de fusão (T_{fusão}: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_{vaporização}: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_{vaporização}: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.

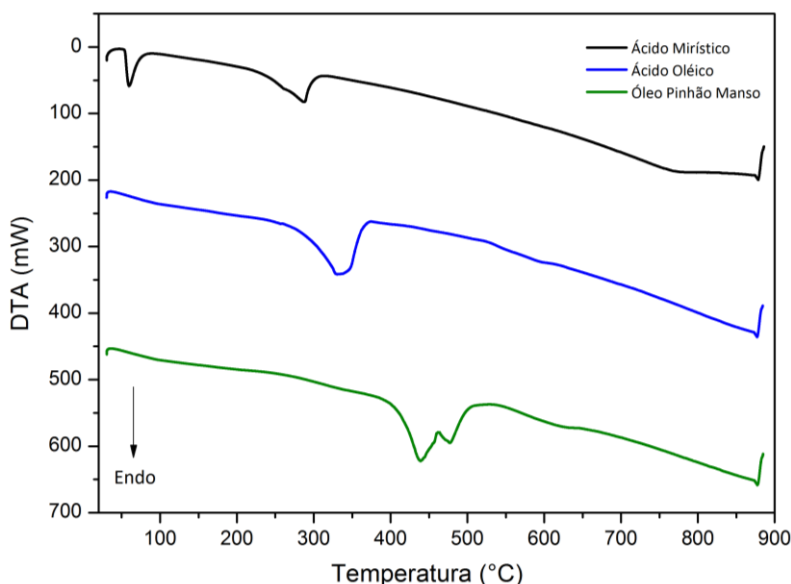


Figura 2 – Curvas DTA dos compostos modelos e do óleo de pinhão manso utilizando taxa de aquecimento de $30^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

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 $30^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Tabela 2 – Características das curvas DTA

| Reagente | Pico | T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$) | ΔH (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 (α), 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_{α}) 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_{α} e A foram $87,8 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ e $1,1 \times 10^9 \text{ K}$, para a decomposição térmica do ácido mirístico e $80,7 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ 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 $5,0 \times 10^{15} \text{ K}$.

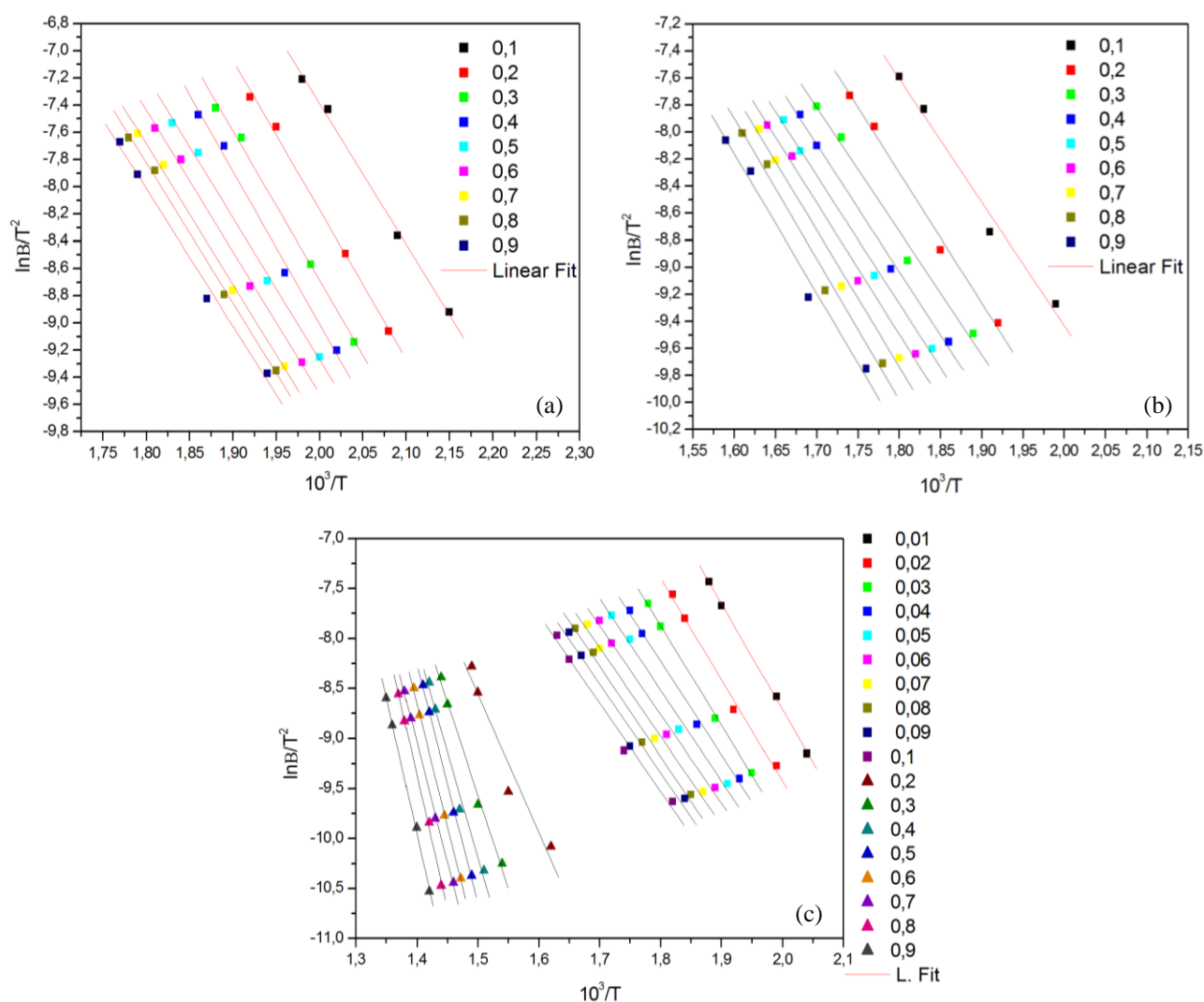


Figura 3 – Retas isoconvercionais do (a) ácido mirístico, (b) ácido oléico e (c) óleo de pinhão manso.

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

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

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, $87,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $1,1 \times 10^9 \text{ K}$; $80,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $2,2 \times 10^7 \text{ K}$; $132,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{15} \text{ K}$.

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.