

O EMPREGO DA TERMOGRAVIMETRIA PARA DETERMINAR A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PROCESSO DE COMBUSTÃO DE ÓLEOS COMBUSTÍVEIS

Cecilia Rocío Morales Leiva*, Paula Manoel Crnkovic e Antonio Moreira dos Santos

Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 359, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 6/6/05; aceito em 11/11/05; publicado na web em 6/7/06

THE EMPLOYMENT OF THERMOGRAVIMETRY TO DETERMINE ACTIVATION ENERGY IN THE COMBUSTION PROCESS OF FUEL OILS. Activation energy (E_a) is a parameter that can be applied to make predictions about the quality of oils to be used in an ICO engine. In this study, E_a was determined by thermogravimetry following two different procedures: ASTM E 1641 and Model-free kinetics. The energies were calculated in the low temperature oxidation (LTO) region for three Brazilian fuel oils (denominated A, B and C) and the results were equal using both methods: 43 kJ mol⁻¹ ($\alpha=0.1$ to 0.9) for oil A, 48 kJ mol⁻¹ ($\alpha=0.1$ to 0.5) and 65 kJ mol⁻¹ ($\alpha=0.5$ to 0.9) for oil B, and 58 kJ mol⁻¹ ($\alpha=0.1$ to 0.5) and 65 kJ mol⁻¹ ($\alpha=0.5$ to 0.9) for oil C. It was concluded that, among the oils studied, sample A was potentially the best option concerning the behavior in the LTO region.

Keywords: activation energy; fuel oil; thermogravimetry.

INTRODUÇÃO

Óleos combustíveis são largamente utilizados na indústria moderna para aquecimento de fornos e caldeiras, ou em motores de combustão interna¹. Dentre as várias características de um óleo combustível para motores de ignição por compressão (ICO), pode-se salientar a homogeneidade de queima que está relacionada com o atraso de ignição, ou seja, tanto melhor será o combustível quanto menor for o atraso de ignição (intervalo entre o início da injeção do combustível e o início da combustão). Um atraso longo provoca um acúmulo de combustível sem queimar na câmara e, ao entrar em auto-ignição, já fora do ponto ideal, provoca um fenômeno indesejável denominado “batida de pino”^{2,3}. A qualidade de ignição de um combustível é comumente definida pelo seu número de cetano². Um maior número de cetano corresponde a um menor atraso de ignição, assegurando melhor arranque, melhor combustão, diminuição do ruído, deslocamento mais uniforme e menor emissão dos gases tóxicos.

Para óleos combustíveis a energia de ativação (E_a) do processo de combustão é um dos parâmetros que também pode avaliar a qualidade de um combustível, pois está diretamente relacionada com o atraso de ignição (τ), que é uma função (f) da pressão (p) e da temperatura (T), representado pela seguinte relação⁴:

$$\tau = f(e^{-E_a/RT}/p^b) \quad (1)$$

sendo R a constante universal dos gases, E_a energia de ativação e b o coeficiente cinético.

Em motores ICO o início da combustão se dá por auto-ignição do combustível. Primeiramente, o ar é aspirado para o interior do cilindro e, em seguida, é comprimido pelo êmbolo, de forma a elevar a temperatura e a pressão da câmara de combustão. Neste ponto injeta-se o combustível que entra em auto-ignição e, devido ao aumento de pressão, o êmbolo é empurrado para baixo.

Partindo deste princípio, tanto melhor será a ignição quanto menor for o atraso de ignição do sistema e, conseqüentemente, menor a energia de ativação da combustão do óleo combustível.

Deste modo, a E_a da combustão é então um parâmetro importante para se avaliar a qualidade de um combustível. Este parâmetro cinético pode ser obtido a partir de ensaios experimentais e a análise térmica é uma ferramenta útil, que possibilita essa determinação. Contudo, necessita-se definir modelos descritivos destes processos.

Há uma vasta literatura que se dedica ao emprego de técnicas de análise térmica para maior compreensão do comportamento de degradação desses derivados de petróleo⁵⁻¹⁵.

Nesses estudos, as técnicas de análise térmica mais empregadas são análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)¹⁶. TG é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. DTA é uma técnica que consiste em medir a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência, enquanto ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. DSC é uma técnica em que se relaciona a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura¹⁷.

Métodos cinéticos tradicionais para se analisar reações de primeira ou segunda ordem não são freqüentemente aplicáveis em reações complexas e de interesse prático envolvendo, por ex., degradação térmica de óleos combustíveis. Conseqüentemente, uma variedade de técnicas matemáticas, freqüentemente denominadas de análise cinética global, foi desenvolvida para caracterizar o comportamento cinético deste tipo de reação¹⁸.

Dentre os modelos cinéticos pode-se citar os de Arrhenius, Coats e Redfern, Michelson e Eirnhorn (Ratio model), Ingraham e Marrier, Freeman e Carroll, Flynn e Wall, Ozawa e “Model-free kinetics”.

Entre os precursores dos trabalhos empregando análise térmica, Tadema¹⁹ se destaca como sendo o primeiro pesquisador que aplicou a análise térmica diferencial (DTA) no estudo dos efeitos térmicos resultantes da combustão de mistura de vários óleos crus na presen-

*e-mail: cheleiva@hotmail.com

ça de areia. Os experimentos mostraram duas regiões de reação e foram denominadas de oxidação à baixa e alta temperatura (LTO e HTO) e ocorrem por volta de 200 e 350 °C, respectivamente.

Mais recentemente, a aplicação de técnicas de análise térmica para estudar a cinética da pirólise e da combustão de combustíveis fósseis tem alcançado ampla aceitação entre pesquisadores. Parte dessa tendência deve-se à rapidez, pequena escala e baixo custo que caracterizam os ensaios em análise térmica quando comparados aos experimentos em protótipos de sistemas de combustão em geral²⁰. Muitos dos trabalhos em análise térmica estão direcionados para correlacionar o comportamento térmico da amostra com a cinética²¹.

Ali *et al.*¹¹ salientam que a termogravimetria tem sido extensivamente utilizada para caracterizar óleos crus e outros produtos derivados de petróleo.

Verkoczy e Jha⁶ realizaram experimentos em TG/DTG e calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) para determinar parâmetros cinéticos de quatro óleos pesados. Dados cinéticos e termoquímicos foram estimados nas regiões de oxidação à baixa e alta temperatura, craqueamento térmico e coqueificação.

Kök⁷ caracterizou pirólise e comportamento termo-oxidativo de dois óleos crus utilizando TG e DSC, em atmosferas de nitrogênio e ar. Quando o óleo foi aquecido em atmosfera de nitrogênio, observaram-se duas regiões de perda de massa, a primeira referente à destilação e a segunda envolvendo degradação e craqueamento térmico. Nos ensaios envolvendo atmosfera oxidante (ar), três diferentes regiões foram identificadas para ambos os óleos, oxidação à baixa temperatura (LTO – “low temperature oxidation”), depósito de combustível (FD – “fuel deposit”) e oxidação à alta temperatura (HTO – “high temperature oxidation”). Para a região de HTO, os estudos cinéticos indicaram valores de energia de ativação de 128,3 e 142,3 kJ mol⁻¹ para os dois óleos avaliados. Observaram também que à medida que a energia de ativação aumentava o °API do óleo diminuía. Segundo o “American Petroleum Institute” o °API é uma forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivada. A escala varia inversamente com a densidade relativa.

Kök e Okandan⁹ também correlacionaram os valores de energia de ativação com o °API de seis óleos crus. Os autores aplicaram método não-isotérmico com o uso de TG/DTG em excesso de ar e concluíram que estes parâmetros são inversamente proporcionais, isto é, enquanto a energia de ativação variou de 67,4 a 131,9 kJ mol⁻¹ o °API variou de 26,1 a 11,3, respectivamente.

Kök *et al.*⁸ utilizaram um analisador termogravimétrico de alta pressão (HPTG) para estudar a oxidação de três óleos crus sob condições pressurizadas (100, 200 e 300 psig). Empregaram um meio oxidante, razão de aquecimento constante (10 °C min⁻¹) e observaram três diferentes regiões nas curvas TG. Empregaram o método de Coats e Redfern para obtenção dos parâmetros cinéticos nas regiões LTO e HTO. Os valores obtidos de energia de ativação para as três amostras na pressão de 100 psig foram de 22,6; 23,9 e

41,1 kJ mol⁻¹ para a região LTO e 99,6; 77,9 e 97,1 kJ mol⁻¹ para a região HTO. Para as demais pressões avaliadas, os autores verificaram que os parâmetros cinéticos não eram influenciados pelo efeito da pressão.

Ali *et al.*¹¹ utilizaram TG e DTA para caracterizar quatro óleos crus. Essas técnicas permitiram a investigação das propriedades dos componentes voláteis desses óleos e a correlação das características termo-oxidativas. Para todas as amostras foram observadas quatro regiões características, a primeira caracterizada pela evaporação de voláteis (20 a 280 °C) e as restantes caracterizaram-se pela degradação oxidativa de diferentes classes de hidrocarbonetos, os de baixa (280 a 400 °C), média (400 a 510 °C) e os de alta massa molar (510 a 620 °C), respectivamente. Cada óleo cru foi caracterizado por apresentar diferentes perdas de massa para cada região. Como todos os óleos crus sofrem perda de massa por aquecimento, é possível estabelecer uma diferença entre dois óleos crus com base na característica da forma de suas curvas TG.

Esse trabalho tem como objetivos a determinação da energia de ativação de uma das etapas de combustão de óleos combustíveis brasileiros por meio de análise termogravimétrica utilizando-se os métodos cinéticos ASTM E 1641 e “Model-free kinetics”, a comparação dos resultados entre os métodos aplicados e o estabelecimento da energia de ativação como um parâmetro que caracteriza e qualifica os diferentes óleos.

PARTE EXPERIMENTAL

O equipamento usado para os experimentos de termogravimetria foi um sistema Shimadzu 51H. Empregaram-se as seguintes razões de aquecimento: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C min⁻¹ entre a temperatura ambiente e 600 °C. Os experimentos foram feitos em duplicata para garantir boa reprodutibilidade. As demais condições experimentais foram massa da amostra de aproximadamente 20 mg, suporte de amostra de alumínio e gás de arraste ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹.

Para as análises de DTA, utilizou-se o sistema Shimadzu 50 e empregou-se uma razão de aquecimento 5,0 °C min⁻¹, massa da amostra de aproximadamente 20 mg, suporte de amostra de alumínio e gás de arraste ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹.

Foram estudadas três amostras distintas cedidas pela Petrobras - Cenpes: MF-380, óleo combustível A2 e óleo combustível A1. Neste trabalho denominaram-se as amostras por A, B e C, respectivamente. A Tabela 1 apresenta as especificações e propriedades destas três amostras.

Métodos cinéticos

O método desenvolvido pelo comitê ASTM²² para determinação de parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) por meio de dados termogravimétricos é baseado na suposição que a decomposição obedece a cinética de primeira ordem. O método

Tabela 1. Especificações e propriedades das amostras A, B e C

| | Amostra A | Amostra B | Amostra C |
|--------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| Classificação(Petrobras) | MF 380 (A) | Óleo Combustível A2 | Óleo Combustível A1 |
| Viscosidade Cinemática | (50 °C)300 e 380 cSt | (60 °C) máximo de 960 cSt | (60 °C) máximo de 620 cSt |
| Densidade 15/4 °C | 0,98 a 0,99 | 0,98 a 1,02 | 0,98 a 1,02 |
| Teor de Cinzas | ~ 0,05% | não especificado pela ANP* | não especificado pela ANP* |
| Teor de Enxofre | ~ 1% | ~ 0,8 a 1% | ~ 0,8 a 1% |

* ANP – Agência Nacional de Petróleo

“Model-free kinetics”, é baseado na teoria de Vyazovkin²³⁻²⁵. Ambos os métodos possibilitam a determinação de parâmetros cinéticos por meio de termogravimetria e neste trabalho empregam-se os dois métodos com a finalidade de se comparar os resultados. A seguir será apresentada uma breve descrição destes modelos.

A norma ASTM E 1641 tem como base o método proposto por Flynn e Wall²⁶, que utiliza a Equação 2

$$E_c = -(R/b) * \Delta \log(\beta) / \Delta(1/T) \quad (2)$$

sendo β a razão de aquecimento, E_c a energia de ativação estimada, b uma variável de interação, R a constante universal dos gases e T a temperatura. Calcula-se a energia de ativação estimada, utilizando a Equação 2, empregando-se o valor da inclinação da reta, $\Delta(\log \beta) / \Delta(1/T)$ e fixando o valor de 0,457/K para b na primeira interação. Obtém-se assim um primeiro valor para E_c . A partir deste, calcula-se E_c/RT e aplica-se um novo valor de b para a Equação 2. Para as interações subsequentes utilizam-se valores de b tabelados por Doyle^{27,28}. O cálculo de E_c é feito para cada grau de conversão e é repetido diversas vezes, alterando-se o valor de b até que E_c atinja uma diferença menor que 1% entre os resultados finais. Portanto, esse valor final pode ser chamado energia de ativação E_a .

O “Model-free kinetics” aplica técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação efetiva (E) como uma função da conversão (α) da reação química, $E=f(\alpha)$. Assim, em sua aproximação seguem-se todas as conversões obtidas a partir de múltiplos experimentos. Esta teoria tem como base a Equação 3:

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

sendo t o tempo, T a temperatura e α a extensão de conversão, $f(\alpha)$ representa o modelo de reação e $k(T)$ o coeficiente taxa de reação de Arrhenius, então:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

sendo R a constante universal dos gases.

Tomando-se como base a Equação 3 e dividindo pela razão de aquecimento $\beta = dT/dt$ obtém-se,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \Rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \quad (5)$$

sendo $d\alpha/dt$ a taxa de reação (s^{-1}), k a constante de velocidade (s^{-1}).

Substituindo a Equação 5 na Equação 4, têm-se:

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (6)$$

integrando até a conversão, α (na temperatura T),

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (7)$$

desde que $E/2RT \gg 1$, a integral da temperatura poderá ser aproximada por

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dt \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (8)$$

A Equação 8 é definida como equação dinâmica, que é usada

para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

Substituindo-se a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica, obtém-se:

$$\ln \frac{\beta}{T_a^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_a g(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_a} \quad (9)$$

sendo,

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) \quad (10)$$

Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de isolar a função $g(\alpha)$ do coeficiente linear, pois a determinação desta função em processos complexos é difícil de ser determinada²⁴.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1, 2 e 3 ilustram as curvas TG e DTG para as amostras A, B e C, na razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹. Observa-se que cada amostra apresenta um perfil de curvas TG/DTG diferente, contudo, para todas elas foram identificadas três regiões distintas. Segundo a literatura^{7,8,13}, a primeira região é denominada oxidação à baixa temperatura, LTO, e ocorre até 390 °C. A segunda transição ocorre entre 390 e 490 °C e é denominada depósito de combustível, FD. A última região encontra-se entre 490 e 600 °C e é chamada de oxidação à alta temperatura, HTO.

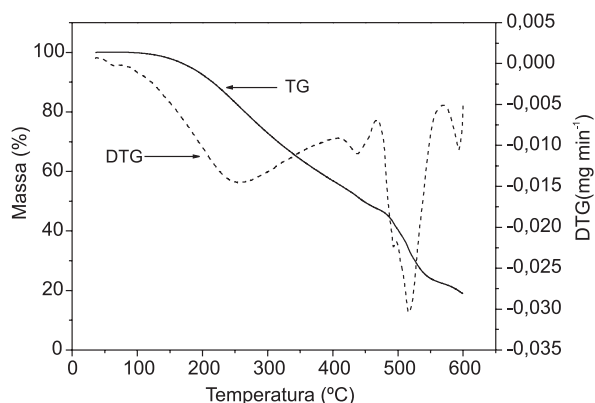


Figura 1. Curvas TG/DTG, amostra A, massa: 20 mg, razão de aquecimento: 20 °C min⁻¹, gás de arraste: ar sintético, vazão: 100 mL min⁻¹

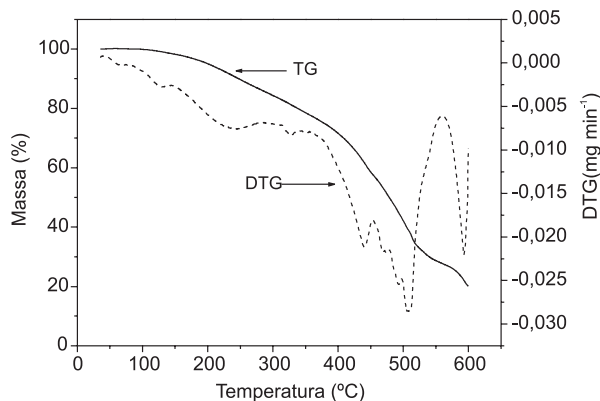


Figura 2. Curvas TG/DTG, amostra B, massa: 20 mg, razão de aquecimento: 20 °C min⁻¹, gás de arraste: ar sintético, vazão: 100 mL min⁻¹

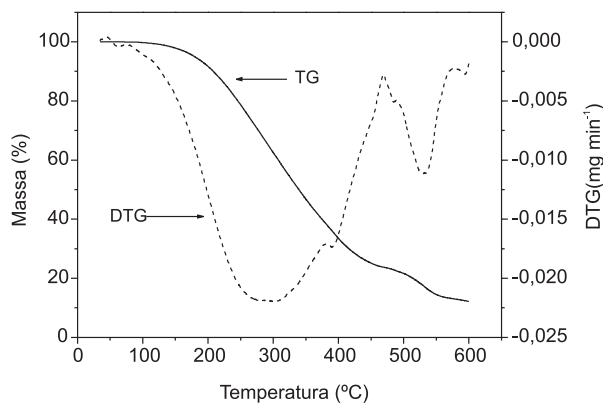


Figura 3. Curvas TG/DTG, amostra C, massa: 20 mg, razão de aquecimento: 20 °C min⁻¹, gás de arraste: ar sintético, vazão: 100 mL min⁻¹

O “Model-free kinetics” requer pelo menos três curvas dinâmicas com diferentes razões de aquecimento e o método ASTM requer pelo menos quatro razões de aquecimento. Neste trabalho foram utilizadas as cinco razões de aquecimento para ambos os modelos. As Figuras 4, 5 e 6 mostram as curvas TG das amostras A, B e C para as cinco razões de aquecimento.

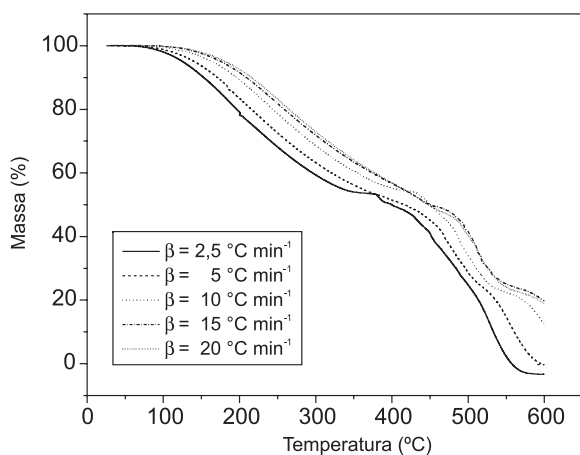


Figura 4. Curva TG, amostra A, cinco razões de aquecimento: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C min⁻¹

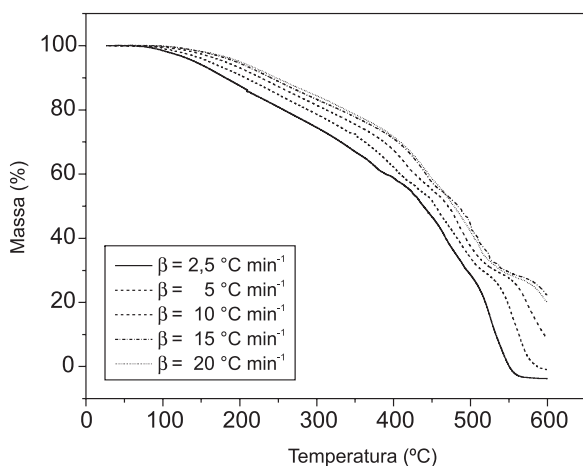


Figura 5. Curva TG, amostra B, cinco razões de aquecimento: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C min⁻¹

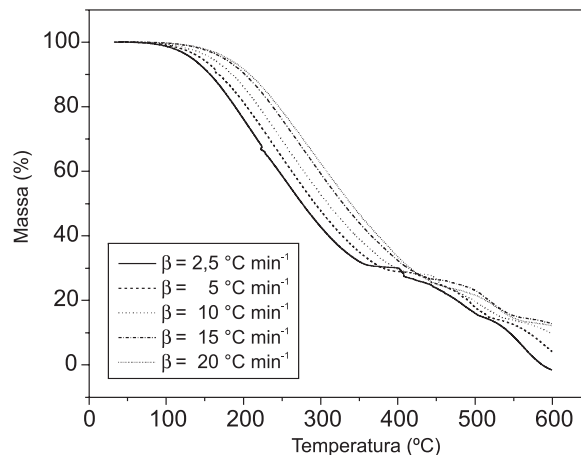


Figura 6. Curva TG, amostra C, cinco razões de aquecimento: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C min⁻¹

Para se determinar os parâmetros cinéticos, tanto pelo método ASTM quanto pelo “Model-free kinetics”, avaliaram-se primeiramente os graus de conversão de um determinado evento com base na Equação 11

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_\infty - m_0} \quad (11)$$

sendo α a conversão, m a massa da amostra que varia com o tempo (t), m_0 a massa inicial da amostra e m_∞ a massa remanescente.

Optou-se por se estudar a região de oxidação à baixa temperatura (LTO), cuja perda de massa corresponde à liberação de voláteis (hidrocarbonetos de baixa massa molar) e águas de hidratação¹¹. As conversões foram calculadas a partir das curvas TG desta região.

As Figuras 7, 8 e 9 mostram as curvas de conversão em função da temperatura.

Para o cálculo da energia de ativação pelo método ASTM foram escolhidos níveis de decomposição de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0%. Representou-se graficamente o logaritmo da razão de aquecimento ($\log \beta$) versus o inverso da temperatura correspondente à conversão α ($1/T_\alpha$) a partir das cinco curvas mostradas nas Figuras 7 a 9, para as amostras A, B e C. Assim, foi obtida uma série de retas (representadas nas Figuras 10, 11 e 12), sendo que a inclinação de cada reta corresponde a $-E_a/R$ ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Para o método “Model-free kinetics” para cada conversão α , $\ln \beta/T_\alpha^2$ foi representado graficamente como uma função de $1/T_\alpha$, pro-

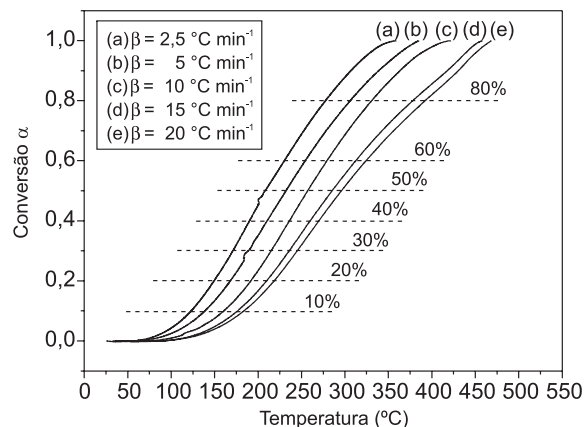


Figura 7. Curvas de conversão em função da temperatura para amostra A ($0 < \alpha < 100$; $\beta = 2,5; 5,0; 10,0; 15,0$ e $20,0 \text{ °C min}^{-1}$)

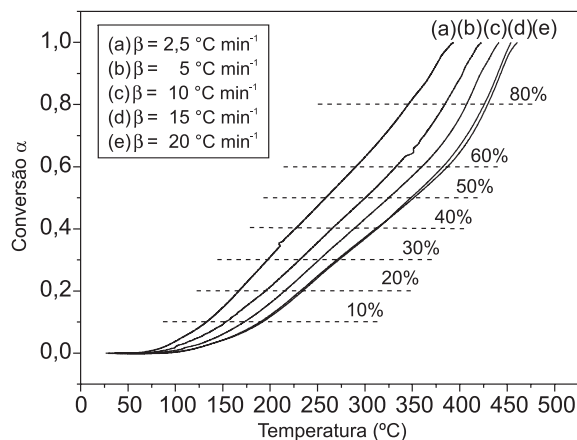


Figura 8. Curvas de conversão em função da temperatura para amostra B ($0 < a < 100$), $b = 2,5; 5,0; 10,0; 15,0$ e $20,0$ °C min⁻¹

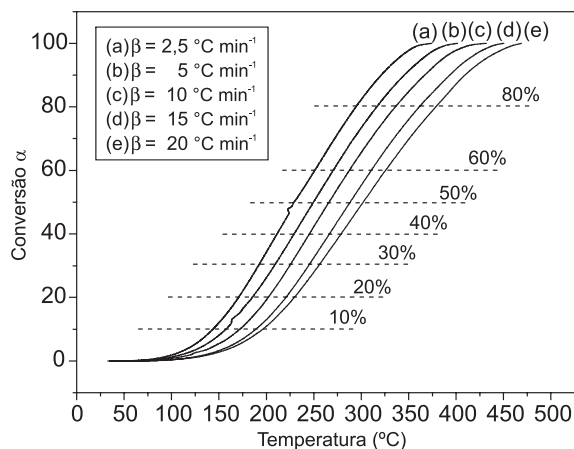


Figura 9. Curvas de conversão em função da temperatura para amostra C ($0 < a < 100$), $b = 2,5; 5,0; 10,0; 15,0$ e $20,0$ °C min⁻¹

porcionando também uma série de retas com a inclinação $-E_a/R$, deste modo, a energia de ativação foi obtida em função da conversão.

Os valores de energia de ativação obtidos em ambos os métodos estão mostrados na Tabela 2.

Por meio da regressão linear é possível estabelecer a E_a para toda a extensão de conversão. As Figuras 13, 14 e 15 ilustram os conjuntos destas E_a obtidas para as amostras A, B e C, tanto pelo método ASTM quanto pelo "Model-free kinetics". Nota-se que a E_a varia com a conversão e os perfis das curvas são característicos para cada amostra.

Observa-se que os valores de energia de ativação para ambos os métodos são muito próximos, e isto sugere que tanto o método ASTM quanto o "Model-free kinetics" são adequados para a determinação da energia de ativação.

Como mencionado anteriormente, a região escolhida para a determinação da energia de ativação corresponde ao processo de oxidação à baixa temperatura (LTO), sendo este caracterizado por um evento exotérmico. A técnica DTA caracteriza este evento e a área sob a curva DTA é proporcional à entalpia do processo, entretanto, este valor pode ser usado para avaliar semiquantitativamente o calor de reação²⁹.

As Figuras 16, 17 e 18 mostram as curvas DTA na região LTO das amostras A, B e C. Notam-se picos exotérmicos pronunciados em torno de 384, 366 e 340 °C, respectivamente.

As áreas correspondentes às curvas DTA da região LTO das

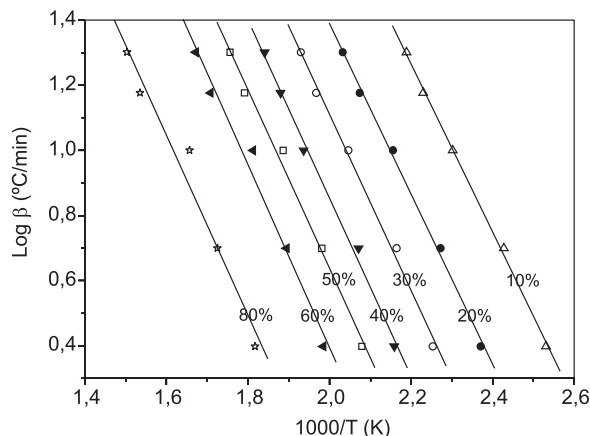


Figura 10. Combustão do óleo combustível: logaritmo da razão de aquecimento versus $1000/K$ correspondente à conversão a ($1/T_a$) em diferentes níveis de conversão (10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0%) para a amostra A

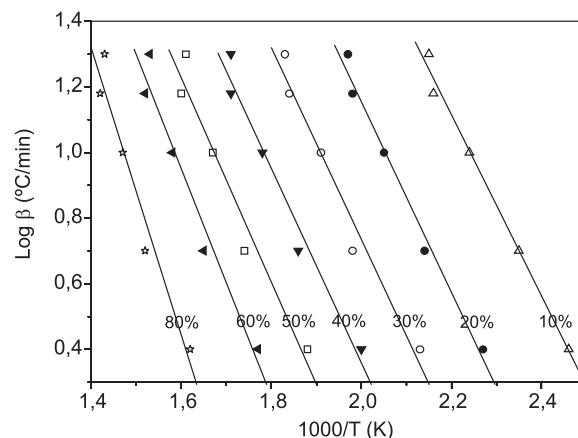


Figura 11. Combustão do óleo combustível: logaritmo razão de aquecimento versus $1000/K$ correspondente à conversão a ($1/T_a$) em diferentes níveis de conversão (10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0%) para a amostra B

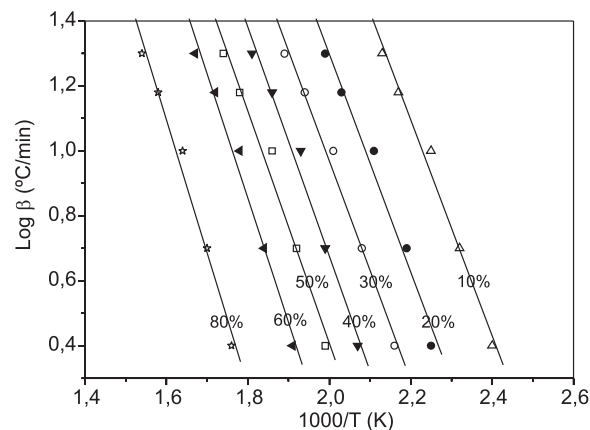


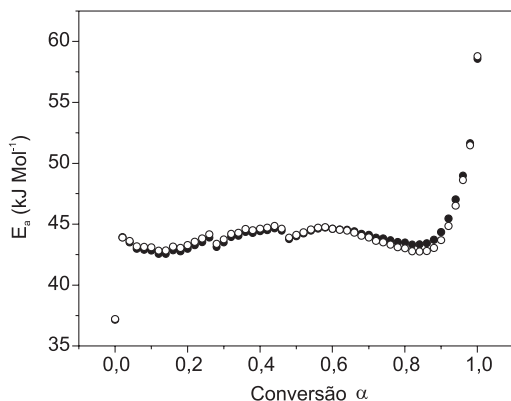
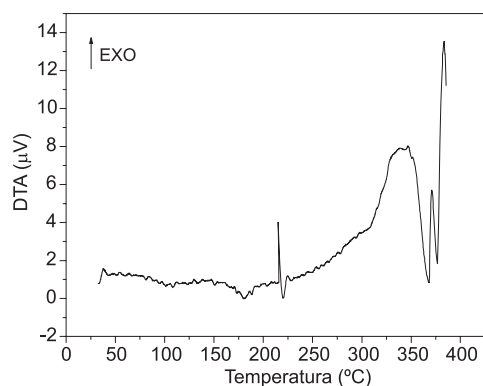
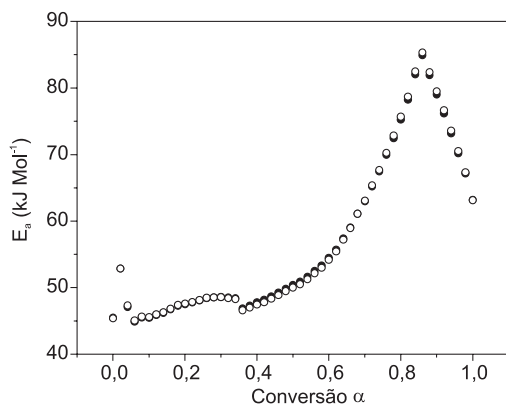
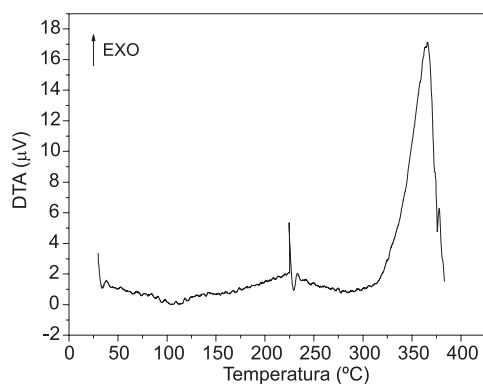
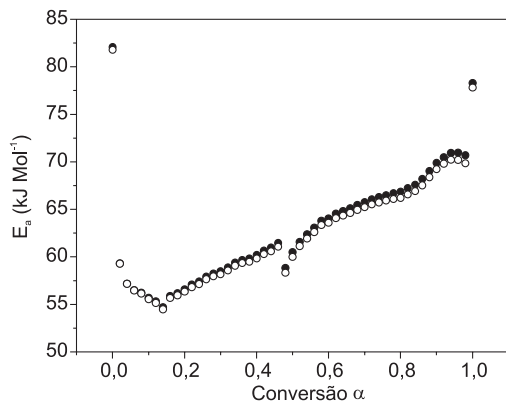
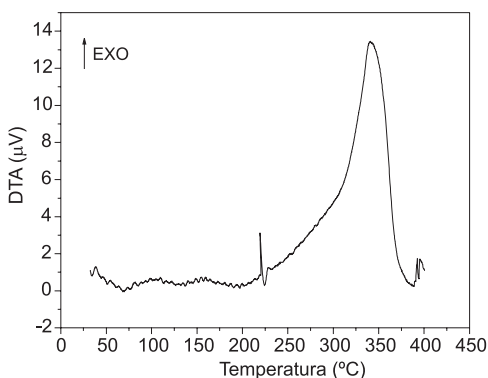
Figura 12. Combustão do óleo combustível: logaritmo razão de aquecimento versus $1000/K$ correspondente à conversão a ($1/T_a$) em diferentes níveis de conversão (10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0%) para a amostra C

amostras de óleo combustível foram amostra A = 817 $\mu\text{V } ^\circ\text{C}$; amostra B = 836 $\mu\text{V } ^\circ\text{C}$ e amostra C = 916 $\mu\text{V } ^\circ\text{C}$, obtidas pelo método integral.

Quanto à energia de ativação desta mesma região estudada es-

Tabela 2. Energias de ativação para as conversões de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0% para as amostras A, B e C obtidas pelo métodos ASTM E 1641 e “Model-free kinetics”

| Conversão (%) | AMOSTRA A | | AMOSTRA B | | AMOSTRA C | |
|---------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|
| | ASTM E_a (kJ/mol) | Model-free E_a (kJ/mol) | ASTM E_a (kJ/mol) | Model-free E_a (kJ/mol) | ASTM E_a (kJ/mol) | Model-free E_a (kJ/mol) |
| 10 | 43,44 | 43,11 | 48,00 | 45,49 | 56,03 | 55,57 |
| 20 | 43,52 | 43,28 | 49,42 | 47,63 | 57,58 | 56,35 |
| 30 | 45,43 | 43,74 | 50,40 | 48,60 | 57,33 | 58,18 |
| 40 | 45,94 | 44,63 | 49,82 | 47,49 | 58,64 | 59,85 |
| 50 | 44,95 | 44,13 | 54,00 | 50,40 | 59,62 | 60,01 |
| 60 | 46,45 | 44,61 | 59,41 | 54,20 | 63,67 | 63,60 |
| 80 | 45,50 | 43,02 | 82,66 | 75,69 | 65,97 | 66,23 |

**Figura 13.** Comparação E versus a , amostra A, $\beta = 2,5; 5,0; 10,0; 15,0$ e $20,0$ °C min^{-1} , (●) ASTM; (○) Model Free**Figura 16.** Curva DTA, amostra A, massa: 20 mg, razão de aquecimento: $5,0$ °C min^{-1} , gás de arraste: ar sintético, vazão: 100 mL min^{-1} **Figura 14.** Comparação E versus a , amostra B, $\beta = 2,5; 5,0; 10,0; 15,0$ e $20,0$ °C min^{-1} , (●) ASTM; (○) Model Free**Figura 17.** Curva DTA, amostra B, massa: 20 mg, razão de aquecimento: $5,0$ °C min^{-1} , gás de arraste: ar sintético, vazão: 100 mL min^{-1} **Figura 15.** Comparação E versus a , amostra C, $\beta = 2,5; 5,0; 10,0; 15,0$ e $20,0$ °C min^{-1} , (●) ASTM; (○) Model Free**Figura 18.** Curva DTA, amostra C, massa: 20 mg, razão de aquecimento: $5,0$ °C min^{-1} , gás de arraste: ar sintético, vazão: 100 mL min^{-1}

tabeleceu-se o valor médio a partir de todos aqueles encontrados entre 0 e 100%. Pelo método ASTM foram determinados os seguintes valores: amostra A = 44,3 kJ mol⁻¹, amostra B = 56,6 kJ mol⁻¹ e amostra C = 61,9 kJ mol⁻¹. Pelo “Model-free kinetics” obtiveram-se os valores: amostra A = 44,1 kJ mol⁻¹, amostra B = 57,0 kJ mol⁻¹ e amostra C = 63,0 kJ mol⁻¹.

CONCLUSÃO

Os valores de E_a para os métodos aplicados são muito próximos, sugerindo que tanto o método ASTM quanto o “Model-free kinetics” são adequados para se determinar este parâmetro cinético relacionado à combustão de óleos. Observa-se que a E_a é diferente de uma amostra para a outra e que está correlacionada diretamente com a exotermicidade do evento (área sob a curva DTA), ou seja, quanto menor E_a menor o calor envolvido na reação.

Estes parâmetros relacionados à degradação térmica oxidativa, além de diferenciarem um óleo de outro, sugerem comportamentos diferentes, principalmente em relação à qualidade da combustão.

De acordo com a Equação 1 menor será o atraso de ignição, quanto menor for a E_a e, conseqüentemente, melhor será o combustível. Partindo deste princípio e considerando-se apenas a primeira região de oxidação (LTO), dentre os óleos estudados, a amostra A (MF 380) apresenta-se potencialmente como melhor opção para o processo de combustão.

AGRADECIMENTOS

Ao suporte financeiro e às bolsas concedidas pela CAPES e FAPESP, à Petrobras - CENPES pelo fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

1. Perrone, R. C.; *Introdução à refinação de petróleo*, CENAP – Petrobras: Rio de Janeiro, 1965.
2. Heywood, J.; *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill: New York, 1988.
3. Obert, E. F.; *Motores de Combustão Interna*, Globo: Porto Alegre, 1971.
4. Lichty, L. C.; *Combustion Engine Process*, Mc Graw-Hill: New York, 1967.
5. Drici, O.; Vossoughi, S.; *J. Pet. Tech.* **1985**, April, 731.
6. Verkoczy, B.; Jha, K. N.; *J. Can. Pet. Tech.* **1986**, May-June, 47.
7. Kök, M. V.; *Thermochim. Acta* **1993**, 214, 315.
8. Kök, M. V.; Hughes, R.; Price, D.; *Thermochim. Acta* **1996**, 287, 91.
9. Kök, M. V.; Okandan, E.; *J. Thermal Anal.* **1997**, 48, 343.
10. Kök, M. V.; Karacan, O.; *J. Thermal Anal.* **1998**, 52, 781.
11. Ali, M. A.; Siddiqui, M. A. B.; Zaidi, S. M. J.; *J. Thermal Anal.* **1998**, 51, 307.
12. Kök, M. V.; *Thermochim. Acta* **2001**, 369, 149.
13. Kök, M. V.; Keskin, C.; *Thermochim. Acta* **2001**, 369, 143.
14. Gonçalves, M. L. A.; Teixeira, M. A. G.; Pereira, R. C. L.; Mercury, R. L. P.; Matos, J. R.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, 64, 697.
15. Kök, M. V.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 73, 241.
16. Kök, M. V.; Sztatisz, J.; Pokol, G.; *Energy Fuels* **1997**, 11, 1137.
17. Mackenzie, R. C.; *Thermochim. Acta* **1979**, 28, 1.
18. Burnham, A. K.; Braun, R. L.; *Energy Fuel* **1999**, 13, 1.
19. Tadema H. J., Proc. World Pet. Congr., 5th, Section II, Paper, 1956, 22, 279 *apud* Kök, M. V.; *Thermochim. Acta* **1993**, 214, 315.
20. Millington, A.; Price, D.; Hughes, R.; *J. Therm. Anal.* **1993**, 40, 225.
21. Kök, M. V.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, 68, 1061.
22. ASTM E 1641/99.
23. Vyazovkin, S.; Wight, C. A.; *Thermochim. Acta* **1999**, 340-341, 53.
24. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, 355, 175.
25. Vyazovkin, S.; Dollimore, D.; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, 36, 42.
26. Flynn, J. H.; Wall, L. A.; *Polym. Lett.* **1966**, 4, 323.
27. Doyle, C. D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1961**, 5, 285.
28. Doyle, C. D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1962**, 6, 639.
29. Wendlandt, W.; *Thermal Analysis*, Jonh Wiley: New York, 1986.