



## Estudo da reação de craqueamento térmico do óleo de cumaru (*Dipteryx odorata*)

### Study of the thermal cracking reaction of cumaru (*Dipteryx odorata*) oil

Roberto Freire<sup>1</sup>, João Vitor Dória Siqueira<sup>2</sup>, Beatriz Bossa Wszolek<sup>3</sup>, Helvia Nancy Fuzer Lira<sup>4</sup>, Gisely Luzia Stroher<sup>5</sup>

#### RESUMO

As reações de craqueamento térmico, são comumente aplicadas na indústria do petróleo para obtenção das cadeias de pesos moleculares menores que o gasóleo, há ainda a aplicação da reação de craqueamento térmico em óleos e gorduras de origem vegetal ou animal para obter bio-óleo e diesel verde. O Cumaru é um fruto abundante na região amazônica, e apresenta cadeias carbônicas em sua composição que variam de C9 a C18 o que o torna atraente para pesquisas acerca da reação de craqueamento. Este trabalho apresenta o estudo do mecanismo da reação de craqueamento térmico não catalítico do óleo de cumaru (*Dipteryx odorata*) para obtenção de cadeias carbônicas na faixa do querosene de aviação. Foram definidos os tempos de reação e analisados os produtos condensados por CGMS, a fim de propor uma rota do mecanismo sem o uso de catalisadores. Trata-se de um estudo precursor para as reações com diversos catalisadores.

**PALAVRAS-CHAVE:** óleo de cumaru; craqueamento térmico, querosene de aviação.

#### ABSTRACT

Thermal cracking reactions are commonly applied in the petroleum industry to obtain chains with molecular weights smaller than gas oil, there is also the application of the thermal cracking reaction in oils and fats of vegetable or animal origin to obtain bio-oil and diesel green. Cumaru is an abundant fruit in the Amazon region, and has carbon chains in its composition that vary from C9 to C18, which makes it attractive for research into the cracking reaction. This work presents the study of the mechanism of the non-catalytic thermal cracking reaction of cumaru oil (*Dipteryx odorata*) to obtain carbon chains in the aviation kerosene range. The reaction times were defined and the condensed products were analyzed by CGMS, in order to propose a route of the mechanism without the use of catalysts. This is a precursor study for reactions with different catalysts. **KEYWORDS:** cumaru oil; thermal cracking, aviation fuel.

#### INTRODUÇÃO

O querosene de aviação é uma substância composta em sua maioria por hidrocarbonetos com estruturas que variam entre 9 a 15 átomos de carbono, é um subproduto da destilação fracionada do petróleo, e portanto um combustível não renovável, de origem fóssil (Petrobras, 2021). Os combustíveis de origem fóssil apresentam certa desvantagem ambiental e atualmente, econômica quando comparados aos produzidos com biomassa. Cabe destacar que por apresentarem grandes misturas de componentes, durante a combustão liberam poluentes prejudiciais ao meio ambiente, dispendo de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), compostos orgânicos voláteis (COV), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), materiais particulados (MP) (ANAC, 2018) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Segundo a ANP, (2023) o consumo de querosene de aviação no ano de 2023, período de janeiro a agosto, foi cerca de 3.492,10 mil m<sup>3</sup>. Em consequência da poluição causada, a comunidade da aviação propôs metas para a redução desses



poluentes, principalmente o CO<sub>2</sub> (ANAC, 2023a), tais como, a busca por novas fontes de matérias-primas para a produção do querosene de aviação, redução da quantidade de emissões de gases de efeito estufa (GEE) através da implementação gradual de fontes renováveis de energia que implementem sucedâneos do querosene de aviação (ANAC, 2023b).

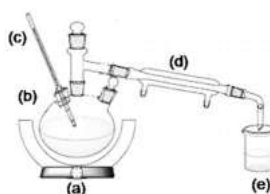
Para compor a matriz energética de forma a inserir os biocombustíveis de forma significativa, recursos já são investidos na produção de biodiesel e etanol, em biocombustíveis de origem vegetal ou animal. A produção dos biocombustíveis utiliza diversos processos químicos, como a transesterificação, a esterificação e o craqueamento térmico ou catalítico dentre outros. O craqueamento (pirólise), baseia-se em romper as moléculas da biomassa moléculas menores, em seguida, utilizar a hidrogenação para a remoção de oxigênio (Jardine; Barros, 2021).

O óleo de cumaru, é originário do Brasil, Guiana Francesa, Colômbia, Peru, Suriname, Venezuela e Guiana. O composto mais utilizado do cumaru é a cumarina que possui diversos aplicação industrial (DIJIGOW, 2023). Neste trabalho estudamos a reação de craqueamento do óleo de cumaru, para analisar a viabilidade de sua aplicação na obtenção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A reação de craqueamento térmico foi feita em sistema reacional com balão de 3 bocas acoplado a um condensador, em manta de aquecimento, conforme apresentado na **Figura 1**.

*Figura 1* Aparato Reação de Craqueamento térmico. a) manta de aquecimento. b) balão de reação; c) termômetro acoplado ao dedo frio; d) condensador; e) frasco coletor



**Fonte: Próprio autor.**

Foram pesados cerca de 250 g do óleo de cumaru no balão e acoplado ao aparato descrito na Figura 1. Iniciado o sistema de aquecimento com controle de temperatura da amostra e temperatura do vapor gerado. As alíquotas analisadas foram os produtos condensados, coletados no intervalo de tempo de 5 minutos. A reação total, foi contabilizada a partir de 100 °C o que levou cerca de 10 minutos chegando a até 120 minutos para a alíquota da amostra final. As reações foram feitas em triplicata. Os resultados foram analisados por técnicas como cromatografia gasosa (GC-MS) realizadas no equipamento Shimadzu acoplado a um Espectrômetro de Massas modelo MS-5977A, coluna capilar de sílica fundida RTX-5ms (30 mx 0,25 mm x 0,25 hum). O processamento

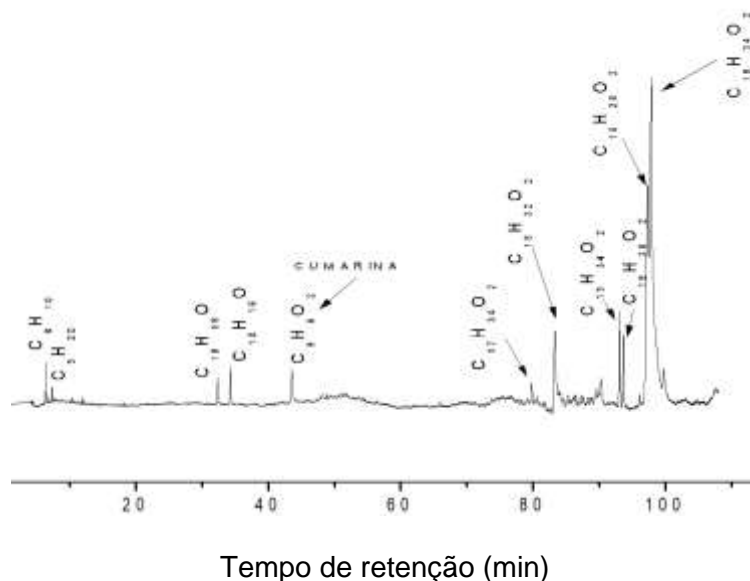


dos dados foi realizado no software Data Analysis e a partir da interpretação dos cromatogramas e identificação do composto conforme biblioteca de espectros de massa do National Institute of Standards and Technology (NIST) e da Biblioteca Wiley disposta no programa do equipamento.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi realizada a análise do óleo base de cumaru por CGMS, os picos identificados no Cromatograma, Figura 2, de acordo com as bibliotecas (NIST e WILEY). Sugerem que o óleo de Cumaru é formado por ésteres de ácidos carboxílicos com pico de maior intensidade para o  $C_{18}H_{34}O_2$ ,  $C_{16}H_{28}O_2$ , cabendo destacar também a presença da Cumarina,  $C_9H_6O_2$ , substância característica do óleo de cumaru, a análise do óleo base, é o ponto de partida para compreensão do mecanismo e composição dos produtos formados.

Figura 2 Cromatograma do óleo de Cumaru

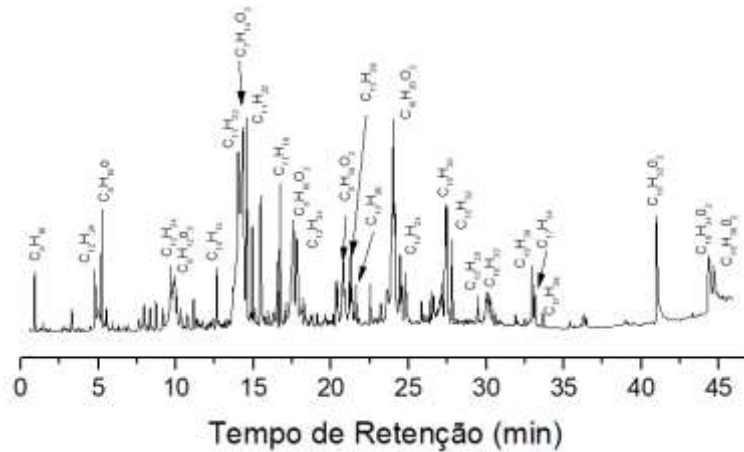


A reação de craqueamento térmico durou cerca de 60 minutos gerando 10 aliquotas condensadas, que foram identificadas como Amostra 1 SC (sem catalisador) até Amostra 10 SC, as amostras foram coletadas a cada 5 minutos de reação.

A Amostra 1 SC apresentou vários picos com intensidades distintas que se referem as frações de cadeias menores, seja de hidrocarbonetos, seja de compostos oxigenados identificados no Cromatograma apresentado na Figura 3. Os picos de maior intensidade apresentam compostos oxigenados e hidrocarbonetos que variam entre C8 e C15. Cabe destacar a presença mais intensa do ácido carboxílico  $C_7H_{14}O_2$  e do Hidrocarboneto  $C_{11}H_{22}$

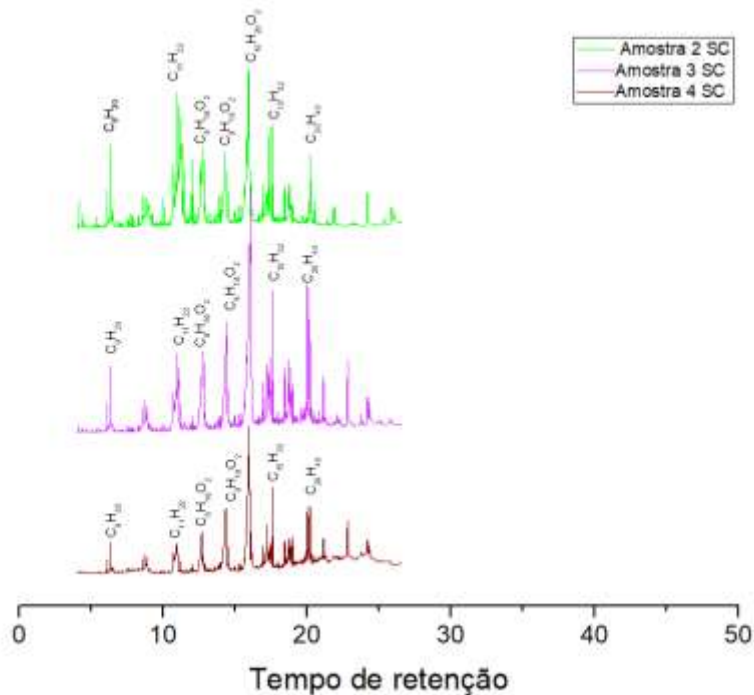


Figura 3 CGMS Amostra 1 Sem catalisador



Ao analisar as frações das Amostras 2, 3 e 4 por CGMS é possível destacar a maior formação de compostos oxigenados, e a forte presença de ácidos carboxílicos com cadeias de C8 a C10, conforme identificado no cromatograma apresentado na Figura 4, é possível identificar, também a presença de hidrocarbonetos em picos mais intensos que variam de C8 a C15, bem como é possível supor que houveram reações de acoplamento entre moléculas menores para forma uma cadeia de hidrocarbonetos composta por C20.

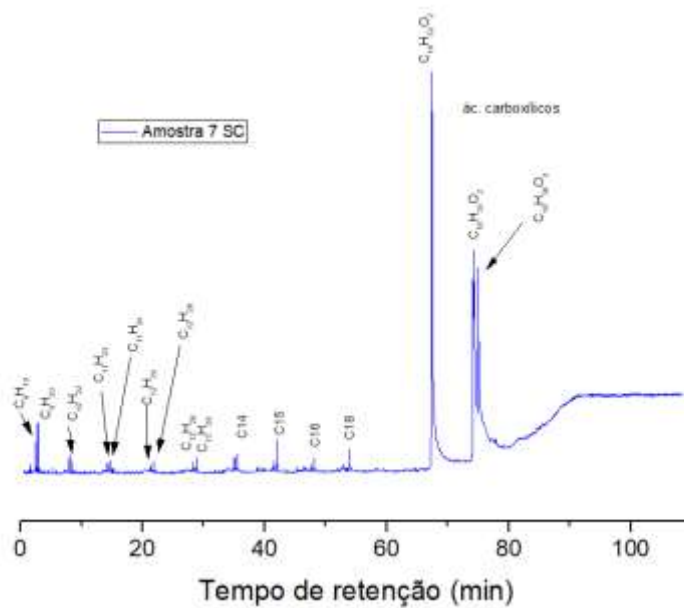
Figura 4 CGMS amostras 2, 3 e 4 SC





Já o cromatograma da Amostra 7 SC, apresentado na Figura 5, nos mostra uma quebra do padrão até então da reação, pois nota-se que ocorre um meio de separação de substâncias mais leves e pesadas, é possível verificar com nitidez a presença de picos de maior intensidade de substâncias oxigenadas e mais pesadas como os ácidos Carboxílicos de C16 a C18 e a presença em picos de menor intensidade de hidrocarbonetos que vão de C8 a C18.

Figura 5 CGMS Amostra 7 SC



A partir das amostras 8 SC (Figura 6), Amostra 9 SC (Figura 7) e Amostra 10 SC (Figura 8), já não conseguimos identificar a presença de compostos de cadeias mais curtas, mas sim a presença dos compostos oxigenados de maior peso molecular, tais como os identificados nos cromatogramas.

Figura 6 CGMS Amostra 8 SC

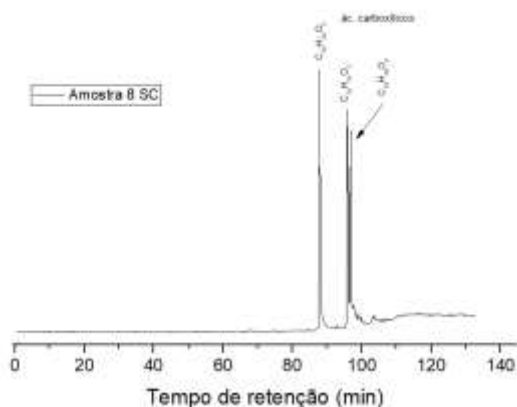


Figura 7 CGMS Amostra 9 SC

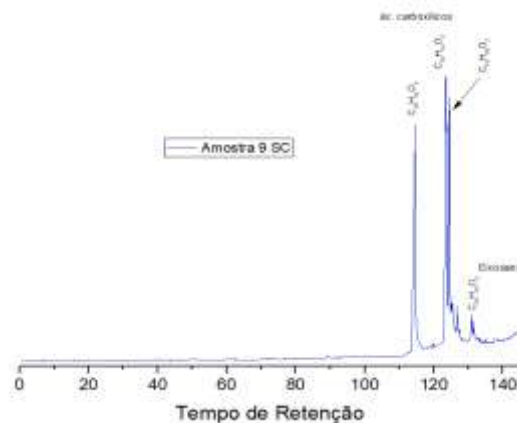
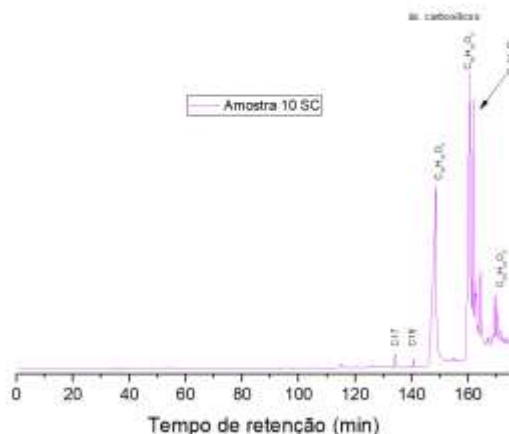




Figura 7 CGMS Amostra 10 SC Figura 10 CGMS Amostra



Com os resultados apresentados, é possível afirmar que a reação de craqueamento térmico do óleo de cumaru apresenta composição que varia de cadeias carbônicas contendo C9 a C15, tal reação nos permite selecionar as temperaturas e tempos para separar as frações de interesse para os processos seguintes, tais como a hidrodessoxigenação. Sendo assim, é possível propor o estudo e aplicação do uso do óleo de cumaru como um possível fornecedor de biomassa para obtenção de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O estudo precisa de continuidade, pois até este ponto conseguimos definir e apresentar uma proposta de biomassa como um sucedâneo do querosene de aviação, como matéria prima rica em hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação, obtido pela reação de craqueamento térmico. Ainda é possível afirmar que as frações retiradas entre os tempos de 20 e 40 minutos são as frações ideais para os estudos seguintes. Os próximos passos são realizar as reações de tratamento do combustível, que neste caso são as reações de hidrodessoxigenação para descarbonilar e descarboxilar as substâncias oxigenadas, e obter os hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação.

## Material suplementar

Estudos feitos desta reação com o uso de catalisador foi desenvolvido por outro estudante do nosso grupo de pesquisa, utilizamos a lama vermelha de mineração para analisar a seletividade com a reação catalisada, trabalho também submetido neste evento.

## Agradecimentos

Agradeço à professora Helvia Lira e aos mesmos do grupo de pesquisa por todo apoio e dedicação durante a realização do trabalho.

## Conflito de interesse

“Não há conflito de interesse”.



## REFERÊNCIAS

- ANAC- Agência Nacional de Aviação Civil (BRASIL). **Inventário nacional de emissões:** atmosféricas da aviação civil - 2019. 2018. Disponível em: [file:///C:/Users/rober/Downloads/inventario-nacional-de-emissoes\\_v6-9.pdf](file:///C:/Users/rober/Downloads/inventario-nacional-de-emissoes_v6-9.pdf). Acesso em: 16 set. 2023.
- ANAC- Agência Nacional de Aviação Civil (BRASIL). **Combustíveis sustentáveis para a aviação.** 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anac/pt-br/assuntos/meio-ambiente/combustiveis-sustentaveis-para-a-aviacao>. Acesso em: 16 set. 2023a.
- ANAC- Agência Nacional de Aviação Civil (BRASIL). **Combustíveis sustentáveis para a aviação.** 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anac/pt-br/assuntos/meio-ambiente/combustiveis-sustentaveis-para-a-aviacao>. Acesso em: 16 set. 2023b.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Painel dinâmico do mercado brasileiro de combustíveis de aviação.** 2023. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiMjQ3WRhNTMtMDY2Yy00OThlTg1OWUtYmFiZGZINzE5ZDU5IiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTytNGI0Mi1iN2VmLTExYmY2FkYzkyMyJ9>. Acesso em: 17 set. 2023.
- JARDINE, José Gilberto; BARROS, Talita Delgrossi. **Craqueamento.** Embrapa. 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/tecnologia/craqueamento>. Acesso em: 15 set. 2023.
- DIJIGOW, Patrícia. **O cumaru e a cumarina.** São Paulo: Escola de Botânica, 2022. Disponível em: <https://www.escoladebotanica.com.br/post/cumaru>. Acesso em: 17 set. 2023.
- PETROBRAS. **Querosene de aviação:** informações técnicas. 2021. Disponível em : <https://petrobras.com.br/data/files/9A/47/97/3E/104ED7105FC7BCD7E9E99EA8/Manual%20de%20Querosene%20de%20Aviacao%202021.pdf>. Acesso em: 16 set. 2023.