



Aproveitamento de Resíduo de Mineração (Lama Vermelha - Redmud) como Catalisador em Reação de Craqueamento do Óleo de Cumaru (*Dipteryx odorata*)

Use of Redmud Residue as a Catalyst in the Cracking Reaction of Cumaru Oil (*Dipteryx odorata*)

João Vitor Dória Siqueira¹, Roberto Freire², Beatriz Bossa Wszolek³, Helvia Nancy Fuzer Lira⁴, Gisely Luzia Stroher⁵

RESUMO

A lama vermelha de mineração (Redmud), é um resíduo da indústria de beneficiamento do alumínio, que refina a bauxita, gerando a alumina (Al_2O_3). A Redmud apresenta elevada quantidade de metais em sua composição, em especial o Ferro, e o por este motivo foi aplicado como catalisador heterogêneo para a reação de craqueamento térmico do óleo de Cumaru. Como resultado dessa aplicação é possível notar, pelas análises de GC-MS, que há uma seletividade deste catalisador em formar mais hidrocarbonetos do que compostos oxigenados para os produtos condensados, em especial frações de cadeias carbônicas que variam entre C9 e C15.

PALAVRAS-CHAVE: catálise heterogênea, craqueamento térmico, Redmud, óleo de Cumaru.

ABSTRACT

The Aluminum Processing commonly produce a waste called Redmud. It's a waste composed of a large quantity of metals, especially Iron. This waste can be transformed into a value-added product in thermal cracking reaction. When use it as a heterogeneous catalyst, showed selectivity in producing hydrocarbons as compared to the oxygenated compounds, common products in these reactions. The characterization of the products carried out by GC-MS and showed carbon chains composed of hydrocarbons that varied their carbon chains between C9 and C15.

KEYWORDS: heterogeneous catalysis; thermal cracking, Redmud, Cumaru oil.

INTRODUÇÃO

A lama vermelha de mineração (Redmud) é um resíduo insolúvel gerado pelo processo Bayer, especificamente na etapa de clarificação do beneficiamento da bauxita para geração de alumina. Essa lama vermelha fica destinada em lagoas que são projetadas para armazenar este resíduo de cor avermelhada, devido a elevada concentração de ferro (Silva Filho; Alves; Da Motta, 2007). O uso de catalisadores heterogêneos, para obtenção de diversas reações, já é amplamente aplicada em processos de obtenção de biocombustíveis, principalmente na produção de hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel (Lira; Rangel; Suarez, 2018).

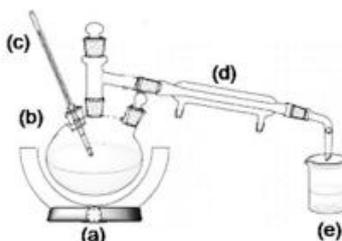
Uma das reações que podem ser aplicadas para a obtenção de hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel é a reação de craqueamento térmico (pirólise). A reação se desenvolve em presença de elevadas temperaturas, gerando o rompimento das cadeias carbônicas maiores em cadeias menores e posteriores reações de melhoramento com a aplicação de hidrogênio gasoso (Lira; Rangel; Suarez, 2018), seja para reações de hidrogenação ou desoxigenação (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 diversas aplicações industriais, principalmente na indústria farmacêutica e de cosméticos (Dijigow, 2022). O Cumaru é uma oleaginosa abundante na região Amazônica, podendo se tornar uma alternativa de biomassa para produção de biocombustíveis. Neste trabalho foi estudado a reação de craqueamento térmico do óleo de Cumaru, a fim de 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 (2023).

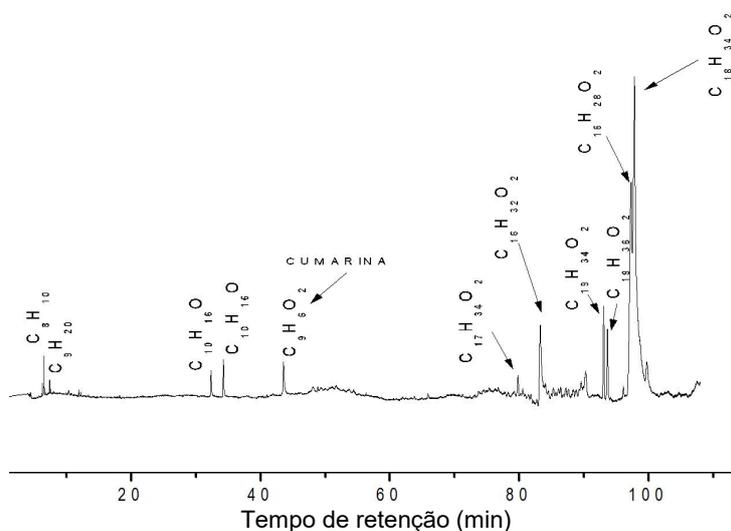
Foram pesados cerca de 250g do óleo de Cumaru e 0,5% em massa de Redmud, como catalisador. O óleo e o catalisador foram adicionados no balão que foi acoplado ao aparato descrito na Figura 1. O sistema de aquecimento foi iniciado com controle de temperatura da amostra e temperatura do vapor gerado. As alíquotas analisadas foram os produtos condensados, coletados no intervalo de tempo de 5 minutos. A reação total, foi contabilizada quando a temperatura atingiu 100 °C, o que levou cerca de 10 minutos, chegando até 120 minutos para a coleta da última alíquota, com temperatura final da amostra em aproximadamente 400 °C e do vapor em 300 °C, as temperaturas não foram o fator de estudo neste trabalho, serviram somente para nortear o início e o final da reação, realizadas em triplicata. Os resultados foram analisados por cromatografia gasosa realizadas no equipamento Shimadzu acoplado a um Espectrômetro de Massas (GC-MS) modelo MS-5977A, com 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 baseados na identificação do composto conforme biblioteca de espectros de massa do National Institute of Standards and Technology (NIST) e da Biblioteca Wiley disponível no programa do equipamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caraterização do óleo base de Cumaru

O óleo base de Cumaru foi caracterizado por GC-MS e está descrito na Figura 2. Este óleo é composto por ésteres de ácidos carboxílicos e apresentou picos de maior intensidade para o $C_{18}H_{34}O_2$ e $C_{16}H_{28}O_2$, cabendo destacar também a presença da Cumarina, ($C_9H_6O_2$) substância característica do óleo de Cumaru.

Figura 2: Cromatograma do óleo de Cumaru transesterificado



Fonte: Próprio autor (2023).

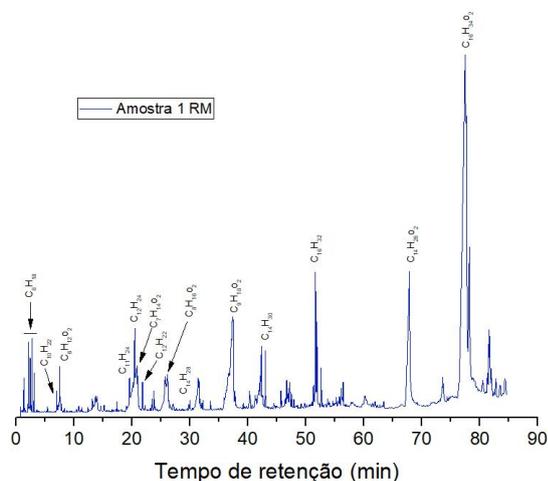
Reação de craqueamento térmico catalítico

A reação desenvolveu-se no aparato descrito na Figura 1, durante cerca de 60 minutos, proporcionando 11 alíquotas condensadas, que foram coletadas a cada 5 minutos e identificadas como: Amostra XRM (no qual X é o número da alíquota condensada e RM indica o catalisador utilizado, a Redmud). A caracterização das frações condensadas, feita por GC-MS, são discutidas a seguir:

O cromatograma da Amostra 1RM, apresentado na Figura 3, demonstram que as frações mais leves, do composto, sejam de hidrocarbonetos ou compostos oxigenados. Cabe destacar que é possível identificar a presença intensa de frações mais pesadas, pelos picos de maior intensidade compostos por C16, que se referem a presença de ácido carboxílico $C_{16}H_{34}O_2$ e do hidrocarboneto $C_{16}H_{32}$.

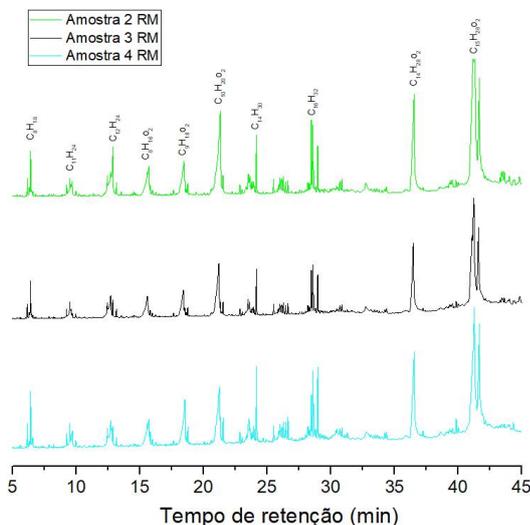
Ao analisar as frações das Amostras 2, 3 e 4RM identificadas no cromatograma apresentado na Figura 4, é possível identificar a maior formação de ácidos carboxílicos com cadeias de C8 a C15. Pode-se observar que também há presença de hidrocarbonetos em picos mais intensos que variam de C8 a C16. Essa composição é bem semelhante a primeira alíquota coletada (Amostra 1RM). Para as reações de craqueamento térmico, nos primeiros 25 minutos de reação, ainda não é possível determinar uma seletividade em relação ao uso do catalisador na reação.

Figura 3: GC-MS Amostra 1RM



Fonte: Próprio autor (2023).

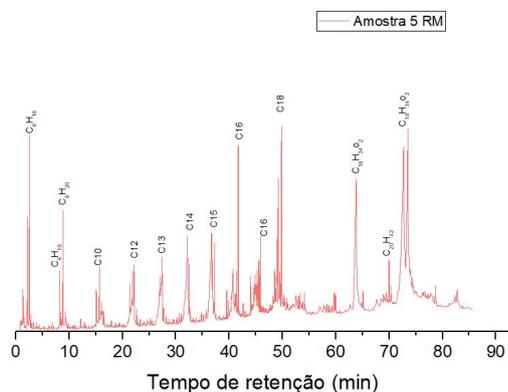
Figura 4: GC-MS amostras 2, 3 e 4RM



Fonte: Próprio autor (2023).

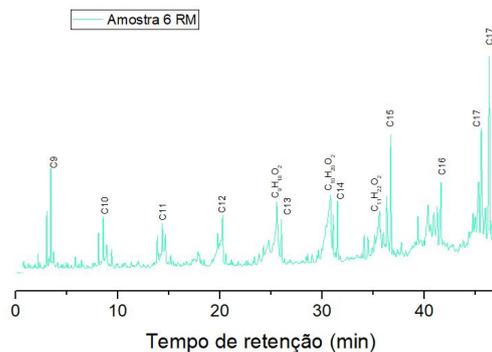
O cromatograma da Amostra 5RM apresenta um comportamento diferente dos analisados nas alíquotas anteriores, identifica-se uma seletividade em formar hidrocarbonetos. Os picos, identificados na Figura 5, de C8 a C18 são hidrocarbonetos, sejam de cadeia saturada ou insaturada. O tempo reacional entre as alíquotas 5 e 6RM, demonstraram um perfil de seletividade da Redmud, porém nota-se a presença dos picos referentes ao ácido octadecanóico e seu isômero. Na amostra 5RM, há presença de um pico referente ao hidrocarboneto composto por C20, ou seja, uma cadeia maior do que a presente no óleo base, sugere-se então que, possivelmente, radicais livres disponíveis no meio favoreceram a reação de acoplamento. A análise da Amostra 6RM, descrita pelo cromatograma apresentado na Figura 6, apresenta um perfil picos mais intensos formados por hidrocarbonetos e picos menos intensos formados por compostos oxigenados, com isso torna-se possível compreender que os produtos de interesse começam a surgir após 30 minutos do início da reação.

Figura 5: GC-MS Amostra 5RM



Fonte: Próprio autor (2023).

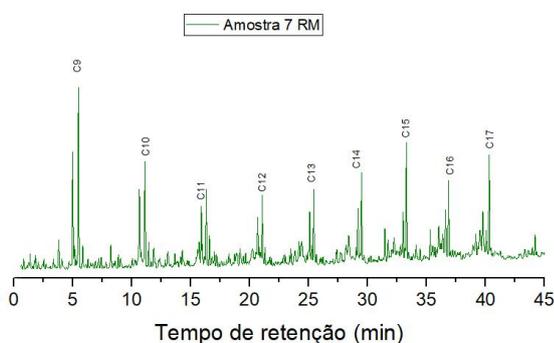
Figura 6: GC-MS Amostra 6RM



Fonte: Próprio autor (2023).

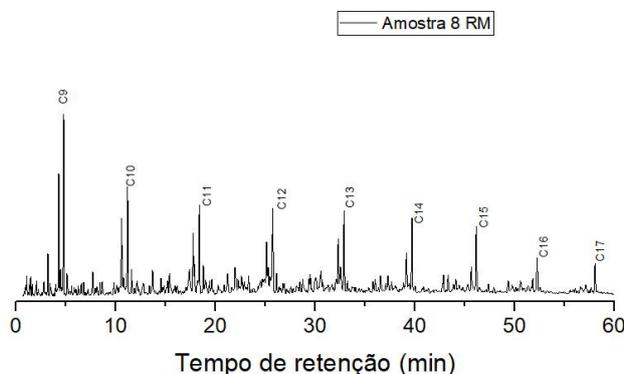
A partir da Amostra 7RM até a Amostra 11RM, é possível identificar, pelos cromatogramas apresentados das Figuras 7, 8, 9 e 10 a composição formada apenas por hidrocarbonetos que variam entre C9 e C17, sendo os picos de maior intensidade os de composição entre C9 e C15, com estes dados permite-se afirmar que o uso da Redmud como catalisador nesta reação favorece, após 40 minutos de reação, a obtenção de hidrocarbonetos, apresentando assim uma seletividade. Cabe destacar que na Figura 10, o cromatograma referente a Amostra 11RM apresenta ainda uma banda referente ao ácido caboxílico compostos por C18 em sua estrutura, que pode ter sido carregado pelos vapores devido a alta pressão do sistema.

Figura 7: GC-MS Amostra 7RM



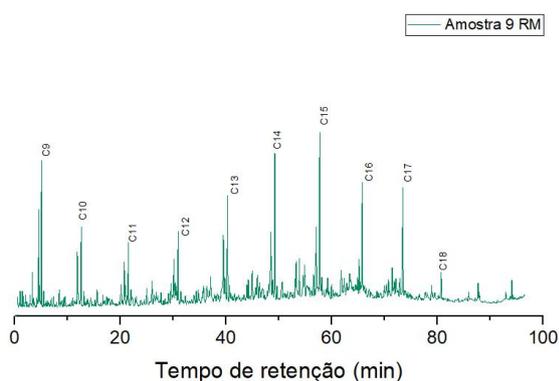
Fonte: Próprio autor (2023).

Figura 8: GC-MS Amostra 8RM



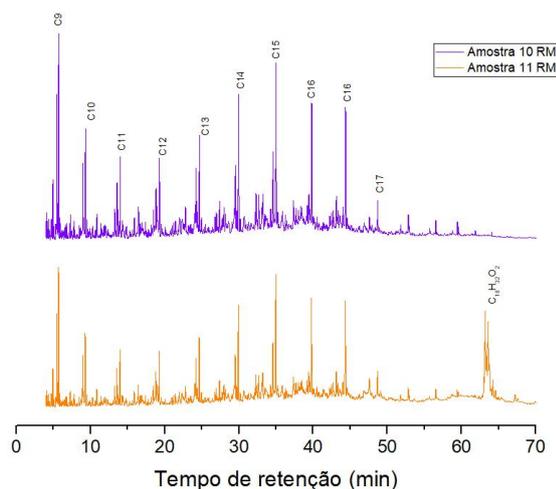
Fonte: Próprio autor (2023).

Figura 9: GC-MS Amostra 9RM



Fonte: Próprio autor (2023).

Figura 10: GC-MS Amostras 10 e 11 RM



Fonte: Próprio autor (2023).

Sendo assim, afirmar-se que as primeiras alíquotas da reação podem ser desconsideradas por apresentarem uma mistura de compostos. As alíquotas 7, 8, 9 e 10RM apresentaram uma grande composição hidrocarbonetos, definindo a seletividade da aplicação da Redmud na reação de craqueamento térmico e as condições reacionais,



definindo assim o ponto inicial para o aprimoramento do estudo relativo ao uso deste resíduo como produto de valor agregado para esta reação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O estudo da Redmud, como um catalisador na reação de craqueamento térmico, apresentou-se promissor para obtenção de hidrocarbonetos obtidos a partir do óleo de Cumaru. Os dados reacionais das alíquotas condensadas formadas por hidrocarbonetos, em sua totalidade, ampliam as possibilidades de aplicação destas frações em produtos de valor agregado, como em bioquerosene de aviação ou diesel verde, dentre outros. Além disto, as perspectivas da continuidade deste trabalho envolvem as reações de hidrotreatamento, visando obter maior rendimento bem como a purificação dos produtos para utilizá-los como sucedâneos aos combustíveis de origem fóssil.

REFERÊNCIAS

DIJIGOW, P. **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.

JARDINE, J. G; BARROS, T. D.. **Craqueamento - Portal Embrapa**, 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/tecnologia/craqueamento>. Acesso em: 15 set. 2023.

LIRA, H. N. F.; RANGEL, E. T.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-Like Fuels and Lubricating Grease Preparation from an Industrial Oily Waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 12, p. 2459–2470, 15 jan. 2018. Acesso em: 16 set. 2023

SILVA FILHO, E.B.; ALVES, M.C.M.; Da MOTTA, M. **Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas**. Matéria (Rio de Janeiro), 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-70762007000200011>>. Acesso em: 16 de set. De 2023.