



Estudo comparativo de mecanismos reacionais do craqueamento térmico do óleo de cumaru (*Dipteryx odorata*)

Comparative study of reaction routes for thermal cracking of cumaru oil (*Dipteryx odorata*)

Beatriz Bossa Wszolek¹, João Vitor Dória Siqueira², Roberto Freire³, Helvia Nancy Fuzer Lira⁴, Gisely Luzia Stroher⁵

RESUMO

A reação de craqueamento térmico é um processo que ao se receber energia na forma de calor, aumenta a entropia do seu sistema de tal forma que as ligações intra e intermoleculares são rompidas, dando origem a compostos de menor massa molecular se comparados ao material de origem. No contexto desse trabalho, damos ênfase para o craqueamento térmico do óleo de cumaru num estudo comparativo da reação catalisada pela lama vermelha de mineração (redmud) e a reação não catalisada. É possível notar que há seletividade para gerar hidrocarbonetos com a reação catalisada enquanto que na reação sem catalisador há a predominância de compostos oxigenados.

PALAVRAS-CHAVE: óleo de cumaru; craqueamento térmico, redmud.

ABSTRACT

The thermal cracking reaction is a process that, when receiving energy in the form of heat, increases the entropy of its system in such a way that intramolecular and intermolecular bonds are broken, giving rise to compounds with lower molecular mass compared to the original material. In the context of this research, we emphasize the thermal cracking of cumaru oil in a comparative study of the reaction catalyzed by red mud from mining and the uncatalyzed reaction. It is possible to observe selectivity in generating hydrocarbons with the catalyzed reaction, while in the reaction without a catalyst, there is a predominance of oxygenated compounds.

KEYWORDS: cumaru oil; thermal cracking, heterogeneous catalyst.

INTRODUÇÃO

A reação de craqueamento térmico é amplamente aplicada nos processos de obtenção de subprodutos do petróleo. Existem também, pesquisas desenvolvidas com óleos e gorduras, sugere-se que este processo seja capaz de gerar, partindo da biomassa, compostos oxigenados, hidrocarbonetos saturados e insaturados (LIRA, 2018). Há processos em que se aplicam catalisadores, como por exemplo a Lama Vermelha de mineração, chamada de redmud. A Lama vermelha de mineração (redmud) é um resíduo insolúvel gerado pelo processo Bayer, especificamente na etapa de clarificação do beneficiamento da bauxita para gerar alumina. Essa lama vermelha fica destinada em lagoas que são projetadas para armazenar este resíduo de cor avermelhada, devido a elevada concentração de ferro (SANTOSA, 2020). A literatura apresenta estudos que comprovam que essa reação ocorre em 2 etapas: o mecanismo primário, originando compostos oxigenados, tais como, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. E um processo secundário, originando os ácidos carboxílicos produzidos no processo anterior que se decompõem para produzir



hidrocarbonetos, dióxido, monóxido de carbono e água, de duas formas: a descarboxilação e a descarbonilação dos ácidos graxos (QUIRINO,2006).

Para este estudo, optamos pelo óleo de cumaru, encontrado no Brasil, Guiana Francesa, Colômbia, Peru, Suriname, Venezuela e Guiana. O composto mais estudado do cumaru é a cumarina que possui diversas aplicações, principalmente na indústria farmacêutica e de cosméticos (DIJIGOW, 2023). Por ser uma oleaginosa abundante na região Amazônica, esta biomassa se torna uma fonte alternativa promissora para obtenção de biocombustível e justifica o estudo realizado. Sendo assim, nesta pesquisa, apresentamos uma comparação dos produtos da reação de craqueamento térmico analisados via CGMS, das reações feitas com o óleo de cumaru, catalisadas e não catalisadas.

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. Para a reação catalisada, foram pesados cerca de 250 g do óleo de cumaru e 0,5 % em massa de redmud. O óleo e o catalisador foram adicionados no balão que foi 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 quando a temperatura atingiu 100 °C, o que levou cerca de 10 minutos chegando a até 120 minutos para a 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 para nortear o início e o final da reação, que foram feitas em triplicata. Os resultados foram analisados por 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 disponível no programa do equipamento. O mesmo procedimento foi realizado para a reação sem catalisador, porém sem a adição da redmud.

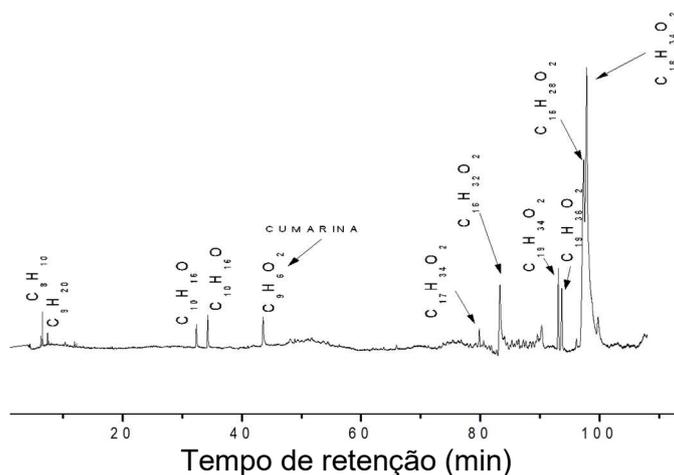
RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo de Cumaru foi caracterizado contendo, metil éster de ácido graxo de cadeias carbônicas contendo de C9, C16 e C18 conforme detalhado na Figura 1, dados obtidos pela Biblioteca (NIST e WILEY). Tomamos como ponto de partida, as cadeias do óleo base para compreender o mecanismo da reação catalisada e não catalisada. As reações catalisadas com redmud estão identificadas como **Amostra X RM** (onde X se refere a fração da amostra coletada e o RM significa redmud) e as reações não catalisadas aparecem como **Amostra X SC** (onde X se refere a fração da amostra coletada e o SC significa, Sem catalisador). A análise dos produtos foi dividida pelas frações dos produtos condensados, e para o claro entendimento da discussão acerca dos resultados obtidos,



cabe evidenciar que estas frações foram coletadas nas mesmas temperaturas e tempos reacionais.

Figura 1 Cromatograma do óleo de Cumaru



Fonte: Próprio autor

A amostra 1 RM apresentou várias intensidades de picos de cadeias menores sejam de hidrocarbonetos, sejam de compostos oxigenados identificados no Cromatograma apresentado na Figura 2. O pico de maior intensidade é o composto de ácido carboxílico $C_{16}H_{34}O_2$ e do Hidrocarboneto $C_{16}H_{32}$. Ao comparar o cromatograma da reação da Amostra 1 SC sem o uso de catalisador, Figura 3, nota-se a presença de compostos de menor peso molecular quando comparados a reação catalisada, bem como um pico mais intenso do ácido carboxílico composto por C_7 , $C_7H_{14}O_2$ e do hidrocarboneto $C_{11}H_{24}$.

Figura 2 CGMS Amostra 1 RM

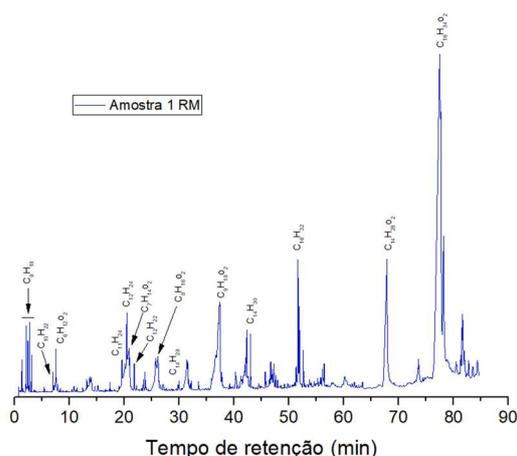
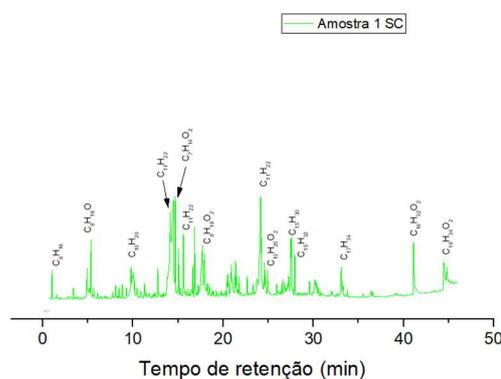


Figura 3 CGMS amostra 1 SC



Quando observamos as Amostras 7 RM, Figura 4 e Amostra 7 SC, Figura 5 cabe destacar que é possível notar uma seletividade do uso de catalisador na Amostra 7 RM, que apresenta uma composição de picos formados por hidrocarbonetos que variam de C_9 e C_{17} apresentando em maior intensidade picos com C_9 e C_{15} . Ao comparar a fração da



Amostra 7 SC, é possível notar em sua composição picos intensos de compostos oxigenados em C14 e C16 e picos com pouca intensidade de hidrocarbonetos.

Figura 4 CGMS Amostra 7 RM

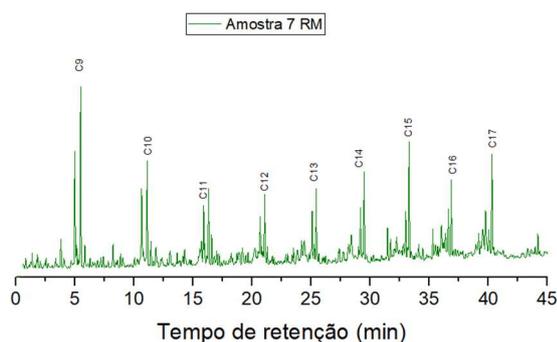
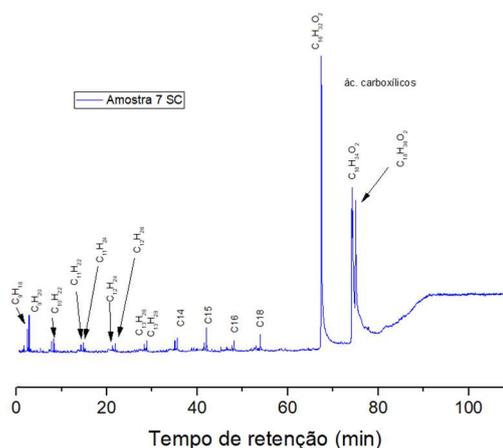


Figura 5 CGMS amostras 7 SC



A partir das amostras 8 RM até a Amostra 10 RM, é possível identificar a composição em sua totalidade apenas por hidrocarbonetos que variam entre C9 e C17 sendo os picos de maior intensidade os de composição entre C9 e C15 conforme pode ser visualizado nos Cromatogramas apresentados nas Figuras 6, 8 e 10.

Figura 6 CGMS Amostra 8 RM

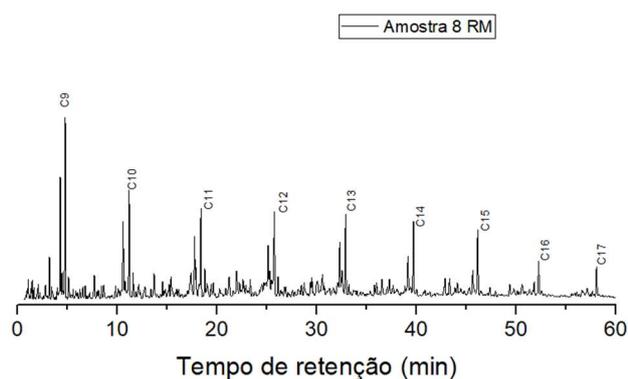
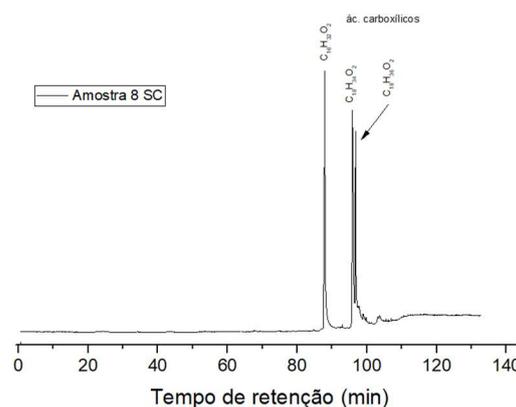


Figura 7 CGMS amostra 8 SC



Cabe Destacar que na Figura 10, o cromatograma referente a Amostra 11 RM apresenta ainda uma banda referente ao ác. Caboxílico composto por C18 em sua estrutura representando o final da reação. Comparando com as mesmas amostras, Sem catalisador, da amostra 8 SC à Amostra 10 SC, nota-se a ausência de hidrocarbonetos e apenas picos referentes a ácidos carboxílicos. Conforme apresentado nas Figuras 7, 9 e 11.

Figura 8 CGMS Amostra 9 RM

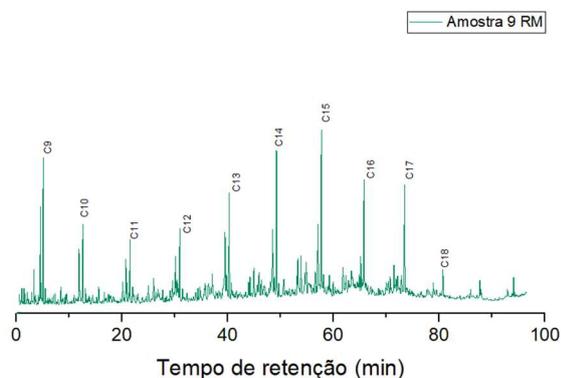


Figura 9 CGMS amostra 10 SC

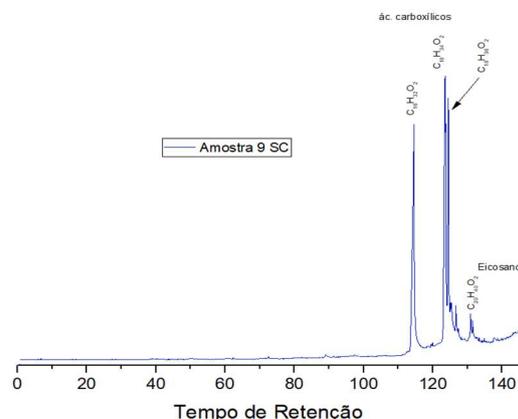


Figura 10 CGMS Amostras 10 e 11 RM

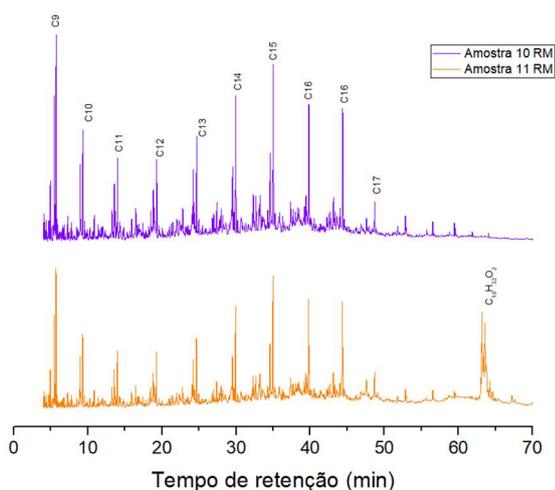
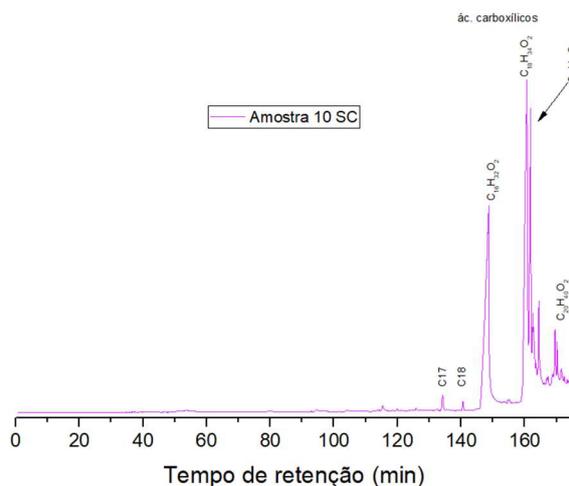


Figura 11 CGMS amostra 10 SC



O estudo comparativo dos produtos das reações de craqueamento térmico do óleo de cumaru para formação de compostos oxigenados e para a formação de hidrocarbonetos desenhou um perfil para o processo e produtos que desejamos extrair desta reação. Com o uso da redmud, notamos uma seletividade a partir das frações 7 a 10 para a formação de hidrocarbonetos, já para as reações não catalisadas, estas mesmas amostras de 7 a 10, apresentam seletividade para obtenção de ácidos carboxílicos com cadeias que variam entre C16 e C20.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O estudo comparativo deste trabalho, nos permite apresentar dados de extrema relevância quando buscamos frações específicas de produtos da reação do craqueamento térmico. A seletividade da redmud para formar hidrocarbonetos, nos possibilita vislumbrar



estudos futuros de aplicação destas frações para obtenção de diesel verde e bioquerosene de aviação. Já as frações dos compostos oxigenados das reações não catalisadas, nos permitem abrir espaço para formação de ácidos graxos precursores de produtos alimentícios, por exemplo o ácido esteárico $C_{18}H_{32}O_2$, que é utilizado na indústria de alimentos como emulsificante. É possível também aplicar a reação de esterificação para formação de biodiesel (ésteres de ácidos carboxílicos). Como perspectiva de continuidade deste trabalho, ressaltamos que são necessários outros processos químicos, a partir destes dados, tais como: reações de destilação fracionada e processos de purificação (hidrogenação, esterificação, saponificação etc) para obter produtos de maior valor agregado.

Conflito de interesse

“Não há conflito de interesse”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Helvia Lira e aos mesmos do grupo de pesquisa por todo apoio e dedicação durante a realização do trabalho. Foram muitos dias de testes, pesquisas, estudos e reuniões de nosso grupo, para que tudo saísse conforme o planejado. Agradeço por esta oportunidade que me foi dada e por todo o conhecimento e experiência que me foram proporcionados. Sou grata também aos meus colegas de pesquisa por todo o auxílio durante este projeto, eles me ensinaram muito ao longo desta caminhada.

REFERÊNCIAS

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.

JÚNIOR, A.M.: **Reações de hidrodesoxigenação aplicadas a produção de biocombustíveis parafínicos de cadeia longa a partir de óleos e gorduras**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. 2017.

LIRA, Helvia N. F; Suarez, P. A; Rangel, E. T. **Diesel-Like Fuels and Lubricating Grease Preparation from an Industrial Oily Waste**. Dezembro 2018. Waste and Biomass Valorization. DOI: 10.1007/s12649-018-0200-6.

PETROBRAS. **Biodiesel**: Informações técnicas 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 20 set. 2023.

QUIRINO, R. L.,. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com ZrO_2 e TiO_2 no craqueamento do óleo de soja**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. 2006.

SANTOSA, M.D, et. al. **In Situ Catalytic Fast Pyrolysis Using Red Mud Catalyst: Impact of Catalytic Fast Pyrolysis Temperature and Biomass Feedstocks**. ACS. Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 13, 5156–5164. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07439>