

**Descarboxilação catalítica redutiva para produção de combustíveis avançados**

**Elon F. Silva 1\*, Johnathan H. F. da Silva 1, Monique E. S. A. Furtado 1, Rauan D. C. Barros 1, Lorena C. P. Sales 1, Amanda M. de Azevêdo 1, Amanda D. Gondim 1, Carlos A. M. Huitle 1, Aruzza M. M. Araújo 1 e Lívia N. Cavalcanti 1**

*Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR), 59072-970, Natal, RN, Brasil. E-mail:* *elonfernandes19@gmail.com*



**Resumo**

O uso de combustíveis advindos de matrizes renováveis vem tendo notório destaque para diminuição da poluição global e diversificação da matriz energética mundial. O uso de bio-óleos para a produção de combustíveis de origem renovável já se destaca em trabalhos da literatura. Contudo, o uso de tal matéria-prima passa pela etapa de descarboxilação via pirólise catalítica. Na tentativa de contornar as adversidades atreladas a tal técnica, como o uso de H2 de fontes fósseis em altas pressões e temperaturas, a busca por métodos inovadores de desoxigenação de bio-óleos ganha grande visibilidade, buscando-se viabilizar tais materiais como biocombustíveis. No presente trabalho, apresenta-se uma nova estratégia para a descarboxilação dos ésteres de ácidos graxos derivados de bio-óleos, valendo-se da técnica de catálise redutiva com catalisadores comerciais. As reações foram realizadas na própria bancada, em condições brandas e utilizando um silano como fonte de hidrogênio de baixo custo, permitindo a obtenção de hidrocarbonetos renováveis com alta seletividade. A caracterização dos produtos obtidos se procedeu através de análise por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas.

*Palavras-chave: descarboxilação, catálise, metais de transição, ácidos graxos, biocombustíveis drop-in.*

**Abstract**

The use of fuels from renewable sources has been highlighted for the reduction of global pollution and diversification of the world's energy matrix. The use of bio-oils for the production of renewable fuels has already been highlighted in works in the literature. However, the use of such raw material goes through the decarboxylation step via catalytic pyrolysis. In an attempt to circumvent the adversities linked to such a technique, such as the use of H2 from fossil sources at high pressures and temperatures, the search for innovative methods of deoxygenation of bio-oils gains great visibility, seeking to make such materials viable as biofuels. In the present work, a new strategy for the decarboxylation of fatty acid esters derived from bio-oils is presented, using the technique of reductive catalysis with commercial catalysts. The reactions were carried out on the bench itself, under mild conditions and using a silane as a low-cost hydrogen source, allowing to obtain renewable hydrocarbons with high selectivity. The characterization of the products obtained was carried out through analysis by gas chromatography coupled with mass spectrometry.

*Keywords: decarboxylation, catalysis, transition metals, fatty acids, drop-in biofuels.*

## Introdução

Os combustíveis fósseis representaram grande parte da demanda global de energia primária ao longo dos últimos anos (1). Consequentemente, observa-se uma crescente preocupação com o meio ambiente, assim como uma maior procura por biocombustíveis, que por sua vez são cotados como pilares da transição energética (2-3).

Os biocombustíveis podem ser obtidos a partir de uma vasta gama de processos de desoxigenação de ácidos graxos advindos de biomassa (4). A pirólise catalítica tem sido uma rota bastante estudada (5). Todavia, embora tal protocolo seja bem estabelecido, o uso de reatores específicos, H2 de origem fóssil e alta pressão e temperatura, além da necessidade da preparação prévia de catalisadores e da mistura complexa de produtos obtidos, faz com que o estudo de novas metodologias para promover a desoxigenação seja bastante desejável.

Nessa perspectiva, a descarboxilação de ésteres redox-ativos derivados dos ácidos graxos via catálise redutiva, utilizando catalisadores comerciais de metais de transição, se configura como um método promissor e inovador para obtenção de hidrocarbonetos renováveis na faixa do bioquerosene de aviação e do diesel verde.

## Experimental

*Síntese do éster redox-ativo*

O éster redox-ativo foi sintetizado a partir de uma adaptação dos métodos de Qin e seus colaboradores (6).

*Descarboxilação catalítica redutiva*

A um tubo de vidro contendo barra magnética, foram adicionados o éster redox-ativo do ácido láurico, agente redutor e solvente. Essa mistura foi a aquecimento, sob agitação, e uma suspensão de catalisador em DMF foi adicionada, sendo inserido na sequência o silano. O sistema foi fechado e mantido em aquecimento por 24h.

Após conclusão das reações, uma alíquota do meio reacional foi diluída em hexano e, a esta mistura, adicionou-se hexadecano, sendo este o padrão interno. A mistura foi filtrada em plug de sílica gel e celite, em pipeta pasteur, diretamente em vial para subsequente análise através de CG/EM. O procedimento descrito é válido para todos os catalisadores, no entanto, com processamentos individuais.

A otimização das reações está sendo feita seguindo este método geral, variando solvente, catalisador, fonte de hidrogênio e aditivos, para obtenção das melhores condições reacionais.

## Resultados e Discussão

Seguindo o procedimento relatado pelo grupo de Qin, o éster redox-ativo do ácido láurico, foi sintetizado com êxito, alcançando rendimento máximo de 78%.

Começamos a nossa investigação de um método de descarboxilação redutiva catalisada por metais de transição de ésteres derivados de ácidos graxos utilizando uma adaptação do protocolo descrito por Silva (7). A partir de tais parâmetros, iniciamos nossos testes iniciais com o uso de alguns sais metálicos comercialmente disponíveis (Fe, Co, Mn e Cu), um silano como fonte de hidrogênio, solvente e alguns aditivos a 40ºC por 24h.

Nessas primeiras tentativas, a caracterização dos produtos se deu através de cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (CG/EM), utilizando hexadecano como padrão interno. Através dos cromatogramas obtidos foi possível visualizar que houve formação do undecano, produto da descarboxilação do ácido láurico, que se encontra na faixa do bioquerosene de aviação, e do docosano, produto de homoacoplamento das cadeias, que se encontra na faixa do diesel verde, nas reações envolvendo os catalisadores de ferro e cobalto.

Embora se tenha obtido prontamente o produto desejado, o undecano, um processo de otimização na busca por melhores condições reacionais se faz necessário, de modo a se obter uma maior seletividade e favorecer a formação do produto principal. Atualmente nosso grupo está concentrado seus esforços na otimização do solvente das reações que utilizam dos catalisadores de Fe e Co.

## Conclusões

A derivatização do ácido graxo estudado em éster redox-ativo se mostrou uma via eficiente para a produção de hidrocarbonetos renováveis. Tal conversão possibilitou que o processo fosse realizado em bancada, sob procedimentos operacionalmente simples, valendo-se de condições brandas e pressão ambiente.

No que se refere ao processo de descarboxilação, a utilização de catalisadores de Fe e Co, assim como de um silano não tóxico como fonte de hidrogênio alternativa se mostrou uma via promissora para a obtenção de biocombustíveis drop-in.

No que tange o nosso conhecimento, ainda não foi relatado na literatura um protocolo para a produção de biocombustíveis drop-in utilizando as condições reportadas neste trabalho.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH 37.1/ANP) pelas bolsas ofertadas. Os autores também são gratos ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGQ/UFRN) pela disponibilidade dos instrumentos necessários para realização dos procedimentos e análises.

## Referências

1. S. O'neill, *Engineering*, **2020**, *6*, 958.
2. K. Kumar; D. Das, *Heidelberg: Springer*, **2014**, 303–334.
3. M. C. D. Silva; L. M. Silva; N. A. Santos; M. M. Conceição; A. G. Souza; A. O. Santos, *J. of Ther. Analy. and Calori.*  **2011**, 106, 363-367.
4. B. P. Pattanaik; R. D. Misra, *Ener. Rev.* **2017**, *73*, 545–557.
5. P. H. M. Araújo; A. S. Maia; A. M. T. M. Cordeiro; A. D. Gondim; N. A. Santos, *ACS Ome*. **2019**, *4*, 15849-15855.
6. T. Qin; L. R. Malins; J. T. Edwards; R. R. Merchant; A. J. E. Novak; J. Z. Zhong; R. B. Mills; M. Yan; C. Yuan; M. D. Eastgate; P. S. Baran, *Angew. Chem*. **2017**, *56*, 260-265.
7. M. S. B. Silva; J. G. L. Araújo; J. C. C. V. Bento; A. M. Azevedo; C. R. O. Souto; A. C. D. Anjos; A. M. M. Araújo; D. R. Silva; F. G. Menezes; A. D. Gondim; L. N. Cavalcanti, *RSC Advanc*. **2022**, *12*, 27889-27894.