

## Produção de Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF) a partir do Óleo de Babaçu via Hidrodescarboxilação Catalisada por Manganês

Pedro Henrique do N. Silva<sup>1</sup>, Elon F. Silva, Thays L. Lemos, Jhonatan F. Câmara, Jhulia G. L. Pereira, Aruzza M. de M. Araújo, Lívia N. Cavalcanti, Amanda D. Gondim

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: [pedro.henrique.silva.092@ufrn.edu.br](mailto:pedro.henrique.silva.092@ufrn.edu.br).

### Resumo/Abstract

A diversificação da matriz energética mundial é crucial para enfrentar as emissões antropogênicas e os impactos adversos associados às emissões de GEE provenientes dos combustíveis fósseis, que, em 2023, atingiram a marca de 428 Mt de CO<sub>2</sub> no Brasil. A hidrodescarboxilação de ácidos graxos surge como uma alternativa eficaz para a produção de hidrocarbonetos renováveis, visto que não precisa da utilização de condições drásticas de temperatura e pressão, além da utilização de hidrogênio gasoso e síntese de catalisadores específicos. A catálise metálica redutiva utilizando manganês — um metal não tóxico, versátil e de baixo custo — é o foco deste estudo, no qual foram avaliados parâmetros como solvente, catalisadores, fonte de hidrogênio, aditivos, estequiometria, concentração, tempo, temperatura e atmosfera reacional. A hidrodescarboxilação dos ésteres redox-ativos de ácidos graxos comercialmente disponíveis possibilitou a obtenção de bio-hidrocarbonetos com rendimentos variando de 41 a 70%. A quantificação e qualificação das amostras ocorreram via análise cromatográfica com detector por ionização de chama (CG-DIC) e espectrômetro de massas (CG-EM). Após observar a potencialidade do método desenvolvido, o protocolo foi aplicado na descarboxilação dos ácidos graxos provenientes do óleo de babaçu hidrolisado, apresentando resultados que evidenciam a potencialidade do protocolo para produção de biocombustíveis.

**Palavras-chave:** éster redox-ativo, hidrodescarboxilação, manganês, bio-hidrocarbonetos.

**ABSTRACT** - The diversification of the global energy matrix is crucial to address anthropogenic emissions and the adverse impacts associated with GHG emissions from fossil fuels, which in 2023 reached 428 Mt of CO<sub>2</sub> in Brazil. The hydrodecarboxylation of fatty acids emerges as an effective alternative for the production of renewable hydrocarbons, as it does not require the use of extreme temperature and pressure conditions, nor the use of gaseous hydrogen or the synthesis of specific catalysts. Reductive metal catalysis using manganese — a non-toxic, versatile, and low-cost metal — is the focus of this study, in which parameters such as solvent, catalysts, hydrogen source, additives, stoichiometry, concentration, time, temperature, and reaction atmosphere were evaluated. The hydrodecarboxylation of commercially available redox-active esters of fatty acids enabled the production of biohydrocarbons with yields ranging from 41 to 70%. Sample quantification and qualification were carried out via chromatographic analysis with a flame ionization detector (GC-FID) and mass spectrometer (GC-MS). After observing the potential of the developed method, the protocol was applied to the decarboxylation of fatty acids derived from hydrolyzed babassu oil, showing results that highlight the protocol's potential for biofuel production.

**Keywords:** Redox-active ester, hydrodecarboxylation, manganese, biohydrocarbons.

### Introdução

Acordos internacionais e conferências são realizadas com o intuito de reduzir os efeitos causados pelas Gases do Efeito Estufa (GEE), que vem causando diversos desequilíbrios ambientais e na saúde das pessoas. Em 2023, no Brasil, as ações antrópicas foram responsáveis pelas emissões de 428 Mt de CO<sub>2</sub>, desses, 217 Mt advieram do setor de transportes, sendo necessário mais incentivo e leis para que esses níveis atinjam o NetZero até o ano de 2050 [1-3].

Dentre os principais incentivos governamentais, temos o RENOVABIO (2016) e o Programa Combustíveis do Futuro, que tem por objetivo incentivar a utilização de biocombustíveis nos meios de transporte com a finalidade de descarbonizar esse setor, dentre eles, o setor aéreo [4].

Nesse sentido, os biocombustíveis emergem como um potencial solucionador para reduzir as emissões no setor de transporte, visto que ele é obtido de uma matéria orgânica, a biomassa [5-6]. As rotas de produção, por sua vez, são estabelecidas por órgãos e entidades reguladoras,

como a American Society for Testing and Materials (ASTM) e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), com o objetivo de viabilizar a sua expansão, desde que estejam em conformidade com as normas e legislações vigentes, permitindo sua utilização em turbinas de aeronaves sem a necessidade de modificações na infraestrutura existente [5,8,9].

Nos últimos anos, rotas alternativas vêm sendo estudadas para a produção de hidrocarbonetos renováveis, sem que haja a utilização de temperaturas elevadas, pressão, síntese de catalisadores específicos e utilização de gás hidrogênio [7,8,9]. Essas rotas propõem a utilização de um protocolo com condições amenas e altas seletividades para hidrocarbonetos *drop-in* na faixa do bioquerosene de aviação (BioQAv) e diesel verde. [6,7,8]

Esse trabalho tem por objetivo apresentar um protocolo complementar para a produção de SAF a partir do óleo de babaçu em condições amenas com a utilização de catalisadores à base de manganês.

## Experimental

### Síntese dos precursores reacionais.

A síntese dos ésteres redox-ativos de NHPI, foi realizada a partir de uma adaptação das metodologias de Qin e colaboradores [10] e Silva e Colaboradores [6].

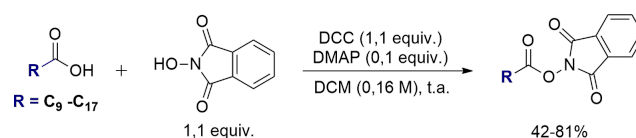
Em um balão reacional equipado com uma barra magnética, foi adicionado 8 mmol do ácido láurico, devido ao seu produto de hidrod Descarboxilação cair na faixa do Combustível Sustentável para Aviação (da sigla em inglês, SAF), 1,1 equivalentes de N-hidroxiflâmida (NHPI), e 0,1 equiv. de 4 - Dimetilaminopiridina (DMAP), a qual atuará como base no processo de esterificação. Em sequência, adicionou-se diclorometano (DCM) na concentração reacional de 0,16 M e a reação foi posta sob agitação, em temperatura ambiente, e por conseguinte, foi adicionado o reagente de acoplamento N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC).

O acompanhamento reacional ocorreu via cromatografia em camada delgada (CCD), onde utilizou-se como eluente uma mistura de hexano e acetato de etila nas proporções de 6:1 e uma solução reveladora de ácido fosfomolibdico  $2,5 \times 10^{-3}$  M em etanol e reveladas em luz ultravioleta.

Após o consumo total dos reagentes e formação do produto de interesse, a reação foi filtrada em uma coluna cromatográfica com sílica gel, a fim de reter os subprodutos reacionais. Após a finalização dessa etapa, o produto isolado foi concentrado a pressão reduzida para a

sua cristalização. Para se obter um maior nível de pureza, o produto foi recrystalizado com metanol, obtendo-se um sólido branco. O mesmo procedimento se deu para a síntese dos ésteres de NHPI derivados dos ácidos cáprico, mirístico, palmítico e esteárico. Para o oleico, a etapa de filtração se deu em uma coluna do tipo flash e foi obtido um líquido transparente oleoso. O **Esquema 1**, elucida a obtenção dos precursores reacionais.

**Esquema 1:** Esquema reacional genérico de formação de ésteres redox-ativos



### Descarboxilação catalítica redutiva

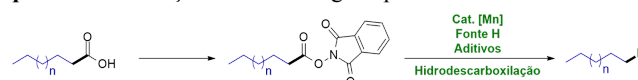
Um tubo de vidro contendo uma barra magnética foi carregado com o éster redox-ativo do ácido láurico, uma fonte alternativa de hidrogênio, um agente redutor e solvente. Essa mistura foi aquecida sob agitação, e uma suspensão de catalisador à base de sal de Mn em dimetilformamida (DMF) foi adicionada, seguida pela introdução de 14  $\mu$ L de hexadecano (padrão interno). O sistema foi então fechado e mantido em aquecimento por 24 horas.

Após a conclusão das reações, uma alíquota de 20  $\mu$ L do meio reacional foi diluída em diclorometano (DCM). A mistura foi filtrada por um plug de sílica gel e celite, utilizando uma pipeta Pasteur, diretamente em um frasco tipo vial para posterior análise por CG-DIC e CG-EM. O procedimento descrito foi aplicado a todos os catalisadores, com processamentos realizados individualmente.

Foram avaliados os parâmetros de solvente, catalisador, fonte de hidrogênio, aditivos, temperatura e tempo, bem como as respectivas concentrações e estequiometrias dos solventes e reagentes.

Após a otimização, o protocolo descarboxilativo desenvolvido foi aplicado à hidrod Descarboxilação dos demais ésteres de NHPI sintetizados e também ao óleo de babaçu hidrolisado, como elucidado no **Esquema 2**.

**Esquema 2** Elucidação da metodologia e protocolo reacional



### Reação One-pot

A reação *one-pot* se deu como a metodologia descrita para a síntese dos ésteres redox-ativos de NHPI, só que sem as etapas de isolamento e purificação.

O protocolo descarboxilativo foi aplicado em sequência da concentração a pressão reduzida para a retirada do DCM utilizado na síntese. Adicionou-se a fonte alternativa de hidrogênio, aditivos e solvente, e a reação pelo período e temperatura estudados no desenvolvimento da metodologia.

#### Hidrólise do óleo de babaçu e produção de hidrocarbonetos renováveis.

O óleo de babaçu foi hidrolisado como descrito pela metodologia de Salimon, Abdullah e Saleh [11].

Em um balão de reação foi pesado 5 g de óleo de babaçu e em sequência adicionou-se 30 mL de uma solução etanólica de KOH 1,75 90%. A reação foi posta sob agitação e aquecimento de 65 °C por um período de 5 horas. O acompanhamento reacional foi feito por CCD e solução de ácido fosfomolibdico  $2,5 \times 10^{-3}$  M em etanol e reveladas em luz ultravioleta.

Ao final da reação, o meio reacional foi inserido em um funil de separação e adicionou-se 30 mLH<sub>2</sub>O e 30 mL hexano para realizar uma extração líquido-líquido. O procedimento foi repetido 3 vezes, e na sequência, a fase aquosa foi acidificada até pH = 1, para a total protonação dos carboxilatos. Posteriormente, seguiu-se o tratamento de lavagem até que o pH do meio ficasse entre 6 e 7.

A etapa seguinte se deu com a concentração à pressão reduzida para o isolamento dos produtos. Por conseguinte, os ácidos carboxílicos isolados foram convertidos nos respectivos ésteres de NHPI para posterior hidrodescarboxilação.

## Resultados e Discussão

Os ésteres redox-ativos foram obtidos com rendimentos na faixa de 42 - 81%. Os ácidos graxos, cáprico (C<sub>10</sub>) e oléico (C<sub>18:1</sub>) obtiveram os menores rendimentos, supõe-se que isso possa ter ocorrido, devido ao baixo ponto de fusão do primeiro e devido a insaturação do tipo *trans* na cadeia do segundo. A **Tabela 1** elucida os resultados obtidos na síntese dos ésteres redox-ativos.

**Tabela 1:** Resultados da síntese dos ésteres redox-ativos de NHPI

| Éster de NHPI derivado dos ácidos graxos | Rendimento (%) |
|------------------------------------------|----------------|
|------------------------------------------|----------------|

|  |    |
|--|----|
|  | 51 |
|  | 81 |
|  | 77 |
|  | 79 |
|  | 79 |
|  | 42 |

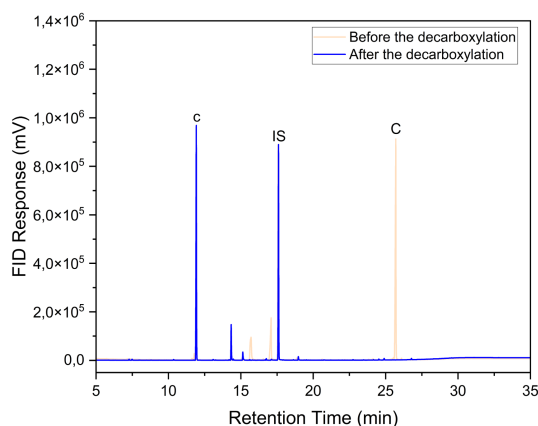
A conversão do ácido carboxílico em éster derivatizado é de suma importância para a síntese de bio-hidrocarbonetos na faixa do SAF em condições operacionalmente simples, sem uso de pressão, temperatura, gás hidrogênio e síntese de catalisadores específicos, como ocorre nas rotas protocoladas e regulamentadas pela ASTM e ANP.

A derivatização possibilitará a ocorrência de uma fragmentação descarboxilativa, energeticamente favorável, na qual será gerado um radical centrado na cadeia alquílica de interesse, que em uma etapa seguinte dará origem ao hidrocarboneto de interesse, com alta seletividade [6]. A N-ftalimida formada como subproduto da reação de hidrodescarboxilação pode ser isolada, via coluna, e reutilizada para a síntese da N-hidroxiftalimida (NHPI), a qual pode sequencialmente ser convertida no éster redox-ativo [12].

Para o desenvolvimento de um protocolo acessível para a produção de SAF, foram realizadas 84 reações, incluindo replicações do método e reações controle (5), onde foram alterados os solventes e misturas (21) catalisadores (7), fontes alternativas de hidrogênio (8), aditivos (15), temperatura (4), tempo (8), concentração (3) e estequiometrias (13). A **Figura 1**, demonstra o ponto

ótimo, rendimento de 70%, atingido para a produção do undecano (c).

**Figura 1:** Cromatograma da condição ótima para o éster redox-ativo do ácido láurico



A partir da metodologia desenvolvida, foi possível obter o produto de hidrodescarboxilação de forma altamente seletiva com rendimentos nas faixas de 41-70%. Rendimentos menores foram atingidos nas cadeias do esteárico e oleico, isso pode ser justificado devido a solubilidade do melhor solvente para esses substratos, o cárpico apresentou rendimento de 46% e a conversão não ter sido melhor, pode ser justificado pela purificação do éster, visto que não há a possibilidade de recristalização com o metanol, para não haver perdas do material de partida.

A **Tabela 2**, elucida os principais resultados obtidos via CG-DIC para a obtenção do produto de hidrodescarboxilação, com uma curva de calibração para hidrocarbonetos.

**Tabela 2:** Rendimentos da formação da hidrodescarboxilação do ácido graxo derivatizado

| Éster de NHPI | Ligação C-H | Rendimento (%)  |          |
|---------------|-------------|-----------------|----------|
|               |             | Produto Isolado | One- Pot |
|               |             | 46              | 32       |

|  |  |    |     |
|--|--|----|-----|
|  |  | 70 | 53  |
|  |  | 63 | 44  |
|  |  | 56 | 49  |
|  |  | 41 | 27  |
|  |  | 41 | 10* |

\* A reação one-pot do ácido oléico está em processo de reanálise

Contestando-se a potencialidade do protocolo desenvolvido, a metodologia foi aplicada para hidrodescarboxilar o óleo de babaçu hidrolisado. Inicialmente, a caracterização da biomassa se deu via CG-EM e está elucidado na **Tabela 3**, ilustrada abaixo.

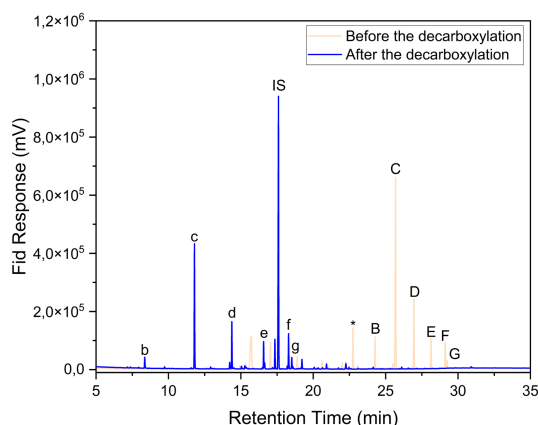
**Tabela 3-** Perfil graxo do óleo de babaçu

| Ácido graxo | Porcentagem (%) |
|-------------|-----------------|
|             | 3,0             |
|             | 3,2             |
|             | 54,5            |
|             | 17,6            |
|             | 6,0             |
|             | 4,2             |
|             | 11,5            |

A partir das análises cromatográficas do CG-EM, foi possível observar o perfil graxo do óleo de babaçu, ao analisar os resultados, pode-se averiguar que a biomassa selecionada é formada majoritariamente por ácidos graxos saturados. Além disso, vale-se citar que os dados estão em concordância com o levantamento bibliográfico de Santos e seus colaboradores (2013) [13]

Com a definição das proporções de ácidos graxos, foi realizada a derivatização desses precursores a fim de se hidrodescarboxilar com a metodologia desenvolvida. A **Figura 2** reporta o cromatograma referente à formação dos hidrocarbonetos derivados do óleo de babaçu, de forma qualitativa, visto que a quantificação ainda não foi possível devido a curva de calibração de ésteres redox-ativos está em construção. O sinal referente ao heptano, produto de hidrodescarboxilação do Éster Caprílico, não foi observado no cromatograma devido a uma limitação da técnica analítica. A curva de calibração utilizada abrange apenas hidrocarbonetos na faixa de C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>.

**Figura 2.** Cromatograma da hidrodescarboxilação do óleo de babaçu das amostras iniciais e finais bem como os materiais de partida sintetizados e os produtos obtidos (hidrocarbonetos)



Amostras Iniciais (ésteres) - Laranja: \*Caprílico, B: Cáprico, C: Láurico, D: Mirísitico, E: Palmítico, F:

Estearíco e G: Oleico

Amostras Finais (hidrocarbonetos) - Azul: b: *n*-nonano, c: *n*-undecano, d: *n*-tridecano, e: *n*-pentadecano, f: *n*-heptadecano, g: heptadec-9-eno.

Constata-se que a metodologia utilizada desempenhou papel fundamental na hidrodescarboxilação dos produtos sem que fossem utilizados catalisadores

específicos, temperaturas elevadas, uso de pressões e hidrogênio gasoso, gerando notoriedade para o protocolo desenvolvido. A partir do cromatograma é possível observar faixas carbônicas partindo do nonano (produto de descarboxilação do ácido cáprico derivado) até o heptadec-9-eno (derivado do ácido oleico). Os produtos mais à direita, foram os ésteres redox-ativos não convertidos durante a reação.

## Conclusões

Analisando todos os dados demonstrados no decorrer deste trabalho, é factível afirmar que o protocolo desenvolvido utilizando catalisador a base de Mn é uma alternativa promissora para a produção de hidrocarbonetos renováveis, de forma que não utilize condições drásticas e tenha rendimentos moderados e com alta seletividade para os produtos de interesse.

A aplicação do protocolo em um óleo vegetal, mostrou a potencialidade do método para a hidrodescarboxilação de outras biomassas oleaginosas, para a produção de hidrocarbonetos renováveis, na faixa do SAF e diesel verde.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução nº 918/2023 ANP.

## Referências

1. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. CO<sub>2</sub> emissions in 2022. Paris: IEA, **2023**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>. Acesso em: 7 maio 2025.
2. PRASAD, S.; YADAV, K. K.; KUMAR, S.; PANDITA, P.; BHUTTO, K., ALRESHIDI, M.A., RAVIDRAN, B., YASSEN, Z. M .; OSMAN, S. M.; CABRAL-PINTO, M. M. S. Review on biofuel production: Sustainable development scenario, environment, and climate change perspectives – A sustainable approach , v. 12. Journal of Environmental Chemical Engineering, **2024**.
3. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *Balanço Energético Nacional 2024: relatório síntese – ano base 2023*. Rio de Janeiro: EPE, **2024**. Disponível em:

- [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-819/topico-715/BEN\\_S%C3%ADntese\\_2024\\_PT.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-819/topico-715/BEN_S%C3%ADntese_2024_PT.pdf). Acesso em: 7 maio 2025
4. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). *Combustíveis sustentáveis de aviação no Brasil: perspectivas futuras*. Rio de Janeiro: EPE, **2024**. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-839/CA-EPE-DPG-SDB-2024-02\\_Combust%C3%ADveis\\_Sustent%C3%A1veis\\_Avia%C3%A7%C3%A3o\\_Brasil.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-839/CA-EPE-DPG-SDB-2024-02_Combust%C3%ADveis_Sustent%C3%A1veis_Avia%C3%A7%C3%A3o_Brasil.pdf). Acesso em: 7 maio 2025.
  5. ZHANG, Yongnan; LIANG, Yunyi; LI, Suiyi; YUAN, Yan; ZHANG, Daihui; WU, Yingji; XIE, Huan; BRINDHADEVI, Kathirvel; PUGAZHENDHI, Arivalagan; XIA, Changlei. A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades v. 347, Fuel p. 128461, **2023**.
  6. DA SILVA, Maria do SB et al. Nickel-catalyzed reductive decarboxylation of fatty acids for drop-in biofuel production. RSC advances, v. 12, n. 43, p. 27889-27894, **2022**.
  7. XU, Junming et al. Integrated catalytic conversion of waste triglycerides to liquid hydrocarbons for aviation biofuels. Journal of Cleaner Production, v. 222, p. 784-792, **2019**.
  8. DE AZEVEDO, Amanda M. et al. Photocatalyzed hydrodecarboxylation of fatty acids: a prospective method to produce drop-in biofuels. RSC advances, v. 14, n. 15, p. 10755-10760, **2024**.
  9. DE ARAUJO, Jhudson GL et al. Photocatalytic Hydrodecarboxylation of Fatty Acids for Drop-in Biofuels Production. Chemistry—A European Journal, v. 29, n. 67, p. e202302330, **2023**.
  10. QIN, T. MALINS, L. R.; EDWARDS, J. T.; MERCHANT, R. R.; NOVAK, A. J. E.; ZHONG, Z.; MILLS, R. B.; YAN, M.; YUAN, C.; EASTGATE, M. D.; BARAN, P. S. Nickel-Catalyzed Barton Decarboxylation and Giese Reactions: A Practical Take on Classic Transforms, Angew. Chem. **2017**, 56, 260-265..
  11. SALIMON, Jumat; ABDULLAH, Bashar Mudhaffar; SALIH, Nadia. Hydrolysis optimization and characterization study of preparing fatty acids from Jatropha curcasseed oil. Chemistry Central Journal, [S. l.], v. 5, n. 67, p. 1-9, 1 nov. **2011**. DOI 10.1186/1752-153X-5-67.
  12. EINHORN, Cathy; EINHORN, Jacques; MARCADAL-ABBADI, Céline. Mild and convenient one pot synthesis of N-hydroxyimides from N-unsubstituted imides. Synthetic Communications, v. 31, n. 5, p. 741-748, **2001**.
  13. SANTOS, Débora S. et al. Extraction and evaluation of fatty acid composition of Orbignyaphalerata martius oils (arecaceae) from Maranhão State, Brazil. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 24, p. 355-362, **2013**.