

Descarboxilação redutiva catalisada por ferro para produção de biocombustíveis *drop-in*.

José H. A. da Silva^{1*}, Monique E. S. A. Furtado¹, Amanda D. Gondim¹ e Lívia N. Cavalcanti¹.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Laboratório de Pesquisa em Síntese Orgânica (LAPSO), 59072-970, Natal, RN, Brasil. E-mail: jhandrad.24@gmail.com

RESUMO - O desenvolvimento de projetos de pesquisa, com enfoque no processo de transição energética, possui altíssima relevância frente ao atual cenário de crise ambiental ocasionado, principalmente, pela ampla utilização dos combustíveis fósseis. Dessa maneira, estudos que exploram a obtenção de biocombustíveis *drop-in* apresentam destaque nessa área, pois eles representam alternativas sustentáveis e economicamente viáveis para a diminuição das emissões de gases poluentes. Nessa perspectiva, neste trabalho é reportado o desenvolvimento de um protocolo inovador de desoxigenação de ácidos graxos por meio de descarboxilação redutiva de éster redox-ativo, catalisada por ferro, para a produção de hidrocarbonetos capazes de serem aplicados como biocombustíveis *drop-in*. A obtenção do material de partida utilizado ocorreu com rendimento de 80% e o processo de otimização das condições reacionais foi iniciado, de modo que foram obtidos rendimentos acima de 70% de formação de hidrocarboneto. Logo, o protocolo demonstra-se promissor e apresenta alta possibilidade de ser aplicado em ampla escala.

Palavras-chave: *descarboxilação, catálise, ferro, biocombustíveis drop-in*.

ABSTRACT - The development of research projects addressing the energy transition is of paramount importance in the current global scenario of environmental crisis primarily caused by the extensive use of fossil fuels. In this context, studies exploring the production of drop-in biofuels are particularly relevant. Herein, we report the development of a novel deoxygenation protocol for fatty acids via iron-catalyzed reductive decarboxylation of redox-active esters (RAEs) to generate hydrocarbons suitable for use as drop-in biofuels. The synthesis of the RAE precursor was achieved with an 80% yield, and preliminary optimization of the reaction conditions resulted in hydrocarbon yields exceeding 70%. These findings demonstrate the efficiency of the protocol and its potential for large-scale application in sustainable fuel production.

Keywords: *decarboxylation, catalysis, iron, drop-in biofuels*.

Introdução

Os combustíveis fósseis representam, atualmente, uma solução para a alta demanda energética imposta pelo modo de vida e desenvolvimento contemporâneo (1). Entretanto, sabe-se que a sua utilização exacerbada como matriz energética é uma das principais causas dos atuais problemas ambientais enfrentados pela humanidade, como a intensificação do Efeito Estufa (2).

Dessa maneira, o desenvolvimento de projetos de pesquisa, com enfoque na produção e aplicação dos biocombustíveis *drop-in*, apresentam altíssima relevância no contexto atual, já que eles são vistos como pilares para o processo de transição energética (3). Nessa perspectiva, protocolos de desoxigenação de ácidos graxos, advindos de biomassa, são amplamente empregados para a obtenção desses materiais (4). Dentre esses, destacam-se os processos de hidrotratamento e pirólise catalítica (5).

Entretanto, tais protocolos, apesar de bem consolidados na literatura, apresentam lacunas, como a utilização de reatores específicos, gás H₂ de origem fóssil e uso de alta pressão e alta temperatura (6). Fazendo com que o desenvolvimento de novas metodologias de desoxigenação de ácidos graxos torne-se desejável.

Dessa forma, a descarboxilação de ésteres redox-ativos derivados dos ácidos graxos via catálise redutiva, utilizando catalisadores comerciais de ferro, se configura como um possível método promissor e inovador para obtenção de hidrocarbonetos renováveis capazes de serem utilizados em biocombustíveis *drop-in*.

Experimental

Síntese do éster redox-ativo

O éster redox-ativo do ácido dodecanóico foi sintetizado a partir de uma adaptação do protocolo proposto por Qin e seus colaboradores (7). Sua caracterização foi realizada via RMN-¹H.

Descarboxilação redutiva

A princípio, em escala de 0,1 mmol, adiciona-se o éster redox-ativo do ácido dodecanóico, agente redutor, catalisador comercial de ferro, fonte de hidrogênio, aditivos e solvente em um frasco de reação. Em seguida, o sistema reacional é fechado e posto sob agitação por 24h, à temperatura ambiente (ta)

Após o término do tempo de reação, adiciona-se hexadecano (padrão interno utilizado para o cálculo de rendimento) ao meio reacional e retira-se uma alíquota, que é diluída em DCM. Posteriormente, a mistura é filtrada em plug de sílica gel e celite, de modo que o filtrado é coletado em um vial para subsequente análise em CG-EM e CG-DIC. Esse procedimento é realizado para as reações com todos os catalisadores de ferro aplicados.

Ademais, o processo de otimização segue este método geral: variação de solvente, dos catalisadores de ferro, da fonte de hidrogênio, dos aditivos, do agente redutor, da concentração do meio, da temperatura e tempo de reação para obtenção do melhor protocolo reacional.

Resultados e Discussão

A princípio, o éster redox-ativo do ácido dodecanóico foi sintetizado de maneira satisfatória, sendo obtido com rendimento máximo de 80%. A escolha desse éster para as investigações iniciais e otimização do protocolo reacional se deu pelo fato de que o undecano, produto de sua descarboxilação, é um hidrocarboneto importante na faixa do bioquerosene de aviação.

Posteriormente, seguiu-se para o início das primeiras investigações para determinação das condições iniciais. Dessa forma, o trabalho apresentado por Qin e seus colaboradores (8) foi tomado como base, já que em seu escopo foram reportados protocolos de descarboxilação redutiva de ésteres redox-ativos aplicando alguns catalisadores de Fe^{3+} .

Com isso, foram realizadas as reações iniciais utilizando como catalisadores, separadamente, o $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, um silano como fonte de hidrogênio, solvente e alguns aditivos (ligante e ativante) à temperatura ambiente por 24h. Além disso, para ambos catalisadores, também foram realizadas reações com variações nos aditivos empregados. Os resultados estão dispostos na Figura 1.

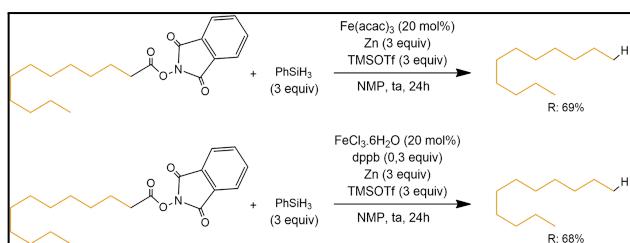


Figura 1. Melhores protocolos dos testes iniciais

A partir disso, foram definidas as condições iniciais para o desenvolvimento do processo de otimização dos protocolos reacionais utilizando o $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dessa maneira, realizaram-se reações até a etapa de variação de temperatura, para o $\text{Fe}(\text{acac})_3$, e até a etapa de variação de solvente para o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sendo os

rendimentos máximos obtidos, respectivamente, 89% e 79%.

Conclusões

Os resultados obtidos até então demonstraram-se satisfatórios, visto que foram obtidos bons rendimentos tanto para a obtenção do material de partida empregado quanto para as reações de descarboxilação redutivas. Logo, pode-se afirmar que o método em desenvolvimento possui caráter promissor e que, após o término da etapa de otimização e expansão do escopo reacional, pode ser empregado em larga escala para a produção de hidrocarbonetos capazes de serem aplicados como biocombustíveis *drop-in*.

Agradecimentos

As(os) autoras(es) agradecem ao Laboratório de Pesquisa em Síntese Orgânica (LAPSO), 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. Balanço Energético Nacional 2024: Ano base 2023 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2024.
2. IPCC, 2023: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 1-34.
3. M. C. D. Silva; L. M. Silva; N. A. Santos; M. M. Conceição; A. G. Souza; A. O. Santos, *J. of Ther. Analys. 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. M. S. B. da Silva, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.
7. 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.
8. 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.* **2016**, 55, 1-7.