

REAÇÕES DE DESCARBONILAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS MEDIADAS POR CATÁLISE METÁLICA HOMOGÊNEA: UM MÉTODO ALTERNATIVO PARA A PRODUÇÃO DE ALCENOS DE ORIGEM RENOVÁVEL

Maria do Socorro Bezerra da Silva¹
Jhudson Guilherme Leandro de Araujo²
Julia Caroline Celeste Viana Bento³
Lívia Nunes Cavalcanti⁴
Amanda Duarte Gondim⁵

RESUMO

Os óleos vegetais são uma matéria-prima promissora para a produção de combustíveis renováveis que possam substituir o diesel fóssil, reduzindo as emissões de CO₂ na atmosfera e os seus efeitos adversos. O hidrotreatamento é o principal processo usado para produzir hidrocarbonetos renováveis, mas devido às suas condições severas, surge a necessidade de buscar outros métodos para promover reações de desoxigenação. Nos últimos anos, muitos trabalhos foram publicados usando a catálise homogênea de metais de transição para desoxigenar ácidos graxos em condições reacionais moderadas. Dado os resultados promissores, essa abordagem pode ser estudada como uma alternativa ao processo de hidrotreatamento, para produzir alcenos que podem ser transformados em biocombustíveis através da hidrogenação. Os catalisadores baseados em Pd são os mais estudados até o momento, mas publicações recentes também indicam o uso de metais não-nobres para promover reações de descarbonilação. Portanto, nesta revisão serão discutidos os avanços obtidos no campo da catálise homogênea de metais de transição em reações de descarbonilação de ácidos graxos, apontando essa nova abordagem como um método alternativo aos processos de desoxigenação convencionais.

Palavras-chave: descarbonilação. ácidos graxos. catálise homogênea. catálise metálica. hidrocarbonetos renováveis.

¹ Mestranda do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, m.socorro.b.s@hotmail.com;

² Mestrando do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, jhudsonaraujo@hotmail.com;

³ Mestranda do Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, julia.vbento1@gmail.com;

⁴ Professora co-orientadora: doutora, Instituto de Química - UFRN, liviacavalcanti81@gmail.com;

⁵ Professora orientadora: doutora, Instituto de Química - UFRN, amandagondim.ufrn@gmail.com.

INTRODUÇÃO

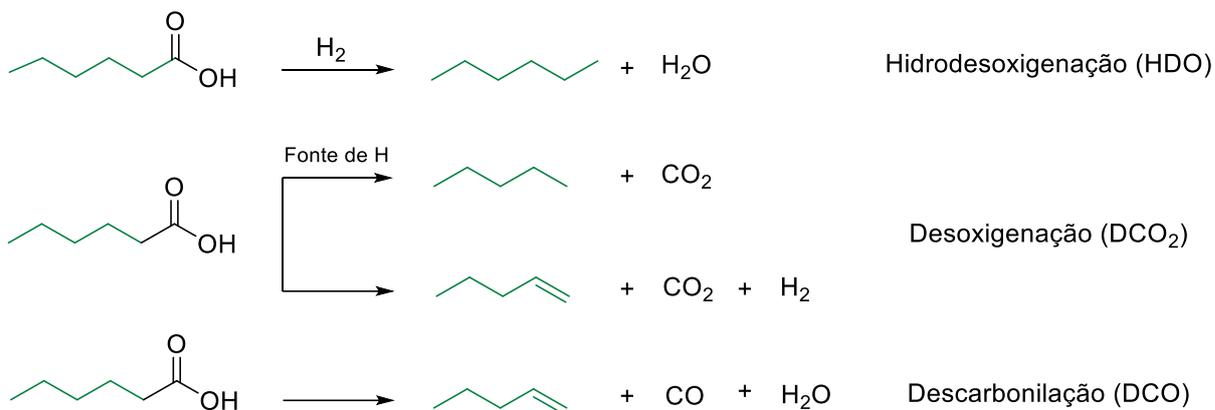
A alta dependência de combustíveis fósseis e os malefícios atrelados às emissões de CO₂ tem instigado o desenvolvimento de pesquisas e políticas públicas para reduzir o consumo de derivados de petróleo, substituindo-os por combustíveis renováveis (REHMAN et al., 2019). Os óleos vegetais são a matéria-prima mais promissora para este fim, principalmente no Brasil, que apresenta grande variedade e potencial para exploração dessa biomassa no setor energético (CRUZ et al., 2020).

Embora o biodiesel seja o biocombustível mais amplamente utilizado, a presença de grupos oxigenados na sua composição reduz a sua compatibilidade com motores convencionais, impedindo-o de atuar como substituto direto do diesel fóssil. Desse modo, surge a demanda por métodos que promovam a desoxigenação de óleos vegetais produzindo combustíveis semelhantes aos derivados de petróleo (LI et al., 2015a).

O hidrotreatamento é o principal processo utilizado para converter óleos vegetais em hidrocarbonetos renováveis. Contudo, esse método encontra algumas limitações, como o emprego de altas temperaturas, elevadas pressões de gás H₂ e o uso de catalisadores sulfetados que podem contaminar o produto. Diante disso, inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de encontrar catalisadores capazes de promover reações de desoxigenação em condições menos severas (LOE; SANTILLAN-JIMENEZ; CROCKER, 2020). E devido ao fato de os óleos vegetais serem compostos majoritariamente por ácidos graxos, muitos artigos têm demonstrado o uso dessas moléculas como compostos modelo para estudar as reações de desoxigenação catalítica (GOSSELINK et al., 2013).

Os materiais de base biológica podem ser desoxigenados a partir de três reações distintas: hidrodessoxigenação (HDO), descarboxilação (DCO₂) e descarbonilação (DCO) (Figura 1). As reações de HDO empregam gás H₂ para reduzir compostos carbonílicos, eliminando H₂O e uma molécula de alcano, cuja cadeia apresenta o mesmo número de carbonos que o material de partida. Por outro lado, as reações de DCO₂ promovem a remoção de oxigênio sob a forma de CO₂, podendo produzir alcanos ou alcenos no meio, enquanto as reações de DCO produzem apenas alcenos, eliminando CO e H₂O. Os hidrocarbonetos resultantes destas últimas reações apresentam um átomo de carbono a menos em relação ao material de partida e para sua obtenção não é necessário empregar gás H₂ (CHATTERJEE; HOPEN ELIASSON; JENSEN, 2018; GOSSELINK et al., 2013).

Figura 1 – Reações de desoxigenação de ácidos graxos



Fonte: elaborado pelo autor

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm dedicado esforços em desenvolver catalisadores heterogêneos para promover reações de desoxigenação, dada a sua atividade frente a essas transformações e a facilidade de serem recuperados (KIMÉNÉ et al., 2019). Contudo, a desativação desses catalisadores por deposição de coque e o controle da seletividade dos produtos ainda são desafios que precisam ser vencidos (ILIOPOULOU; TRIANTAFYLLIDIS; LAPPAS, 2018; ZHANG et al., 2013).

A catálise homogênea, apesar de pouco explorada industrialmente, apresenta muitas vantagens em relação à catálise heterogênea, como o fato de utilizar baixas cargas de catalisador, realizar transformações em temperaturas menores e fornecer os produtos de interesse com altos níveis de seletividade (HAGEN, 2015). Dentro desse campo, muitos trabalhos têm demonstrado a utilidade de catalisadores metálicos para converter ácidos graxos em alcenos, sob condições moderadas (CHATTERJEE; HOPEN ELIASSON; JENSEN, 2018). Diante disso, essas metodologias se mostram como uma alternativa promissora aos processos de desoxigenação atualmente empregados, que envolvem condições severas de reação para obtenção de hidrocarbonetos renováveis.

Nesta revisão serão apresentados os trabalhos desenvolvidos nos últimos anos que se utilizam da catálise metálica homogênea para promover a descarboxilação de ácidos graxos e seus derivados. Este artigo se debruça sobre as principais contribuições dadas pelo uso de catalisadores de Pd, mais amplamente estudados nesse campo, e os avanços obtidos ao demonstrar a atividade de metais de baixos custo, Fe e Ni, na obtenção de alcenos de origem renovável.

METODOLOGIA

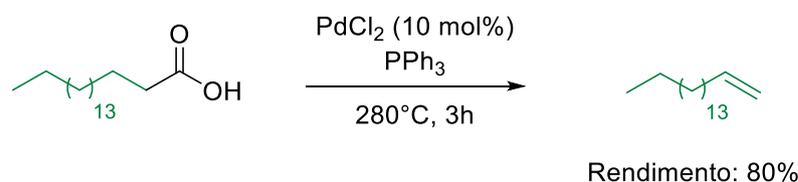
O presente trabalho foi desenvolvido a partir do levantamento bibliográfico de artigos relacionados ao tema, obtidos através da base de dados do Scifinder, utilizando palavras-chave para a pesquisa, como: ácidos graxos, desoxigenação e descarbonilação. Apresentam-se aqui as principais contribuições dadas entre os anos de 1976 e 2019 para o desenvolvimento da catálise homogênea utilizando Pd, Fe e Ni para descarbonilar ácidos graxos e seus derivados.

REAÇÕES DE DESCARBONILAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS MEDIADAS POR CATÁLISE METÁLICA HOMOGÊNEA

Nos últimos anos, muitos trabalhos de desoxigenação de ácidos graxos foram publicados com o intuito de apresentar metodologias satisfatórias para produção de alcenos, produtos altamente versáteis e de interesse industrial que podem ser usados como blocos de construção para obtenção de lubrificantes, polímeros e surfactantes (TERNEL et al., 2018). Os alcenos podem, ainda, ser posteriormente hidrogenadas para se converterem em biocombustíveis semelhantes ao diesel fóssil, promovendo a tão desejada redução no consumo de gás H₂, que geralmente é utilizado em altas pressões no processo de hidrotratamento.

Em 1976, Foglia e Barr demonstraram um dos primeiros estudos da reação de descarbonilação de ácidos graxos, investigando a conversão do ácido esteárico em 1-heptadeceno na presença de catalisadores de Rh e Pd, em excesso de Trifenilfosfina (PPh₃). A reação foi feita a 280°C e os autores conseguiram obter heptadecenos com rendimento de até 80% ao usar PdCl₂ como catalisador (Figura 2) (FOGLIA; BARR, 1976).

Figura 2 – Método aplicado para descarbonilação do ácido esteárico com PdCl₂



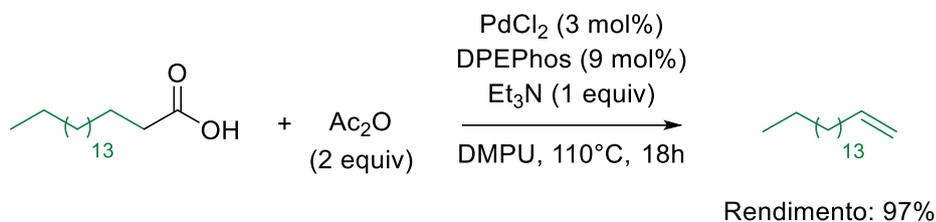
Fonte: adaptado de Foglia e Barr (1976)

Esse estudo revelou a importância da formação de uma espécie de anidrido no meio reacional para que a reação fosse bem sucedida. Miller e colaboradores confirmaram os efeitos do anidrido na reação de descarbonilação do ácido decenóico. Sob catalisadores de Pd

e Rh (0,01 mol%) com excesso de PPh₃, foi possível obter 1-noneno com seletividade de até 97% para ambos os sistemas, a 250°C. Os autores atribuem os altos níveis de seletividade à utilização de um sistema de destilação acoplado à reação, permitindo a purificação contínua dos produtos formados e evitando a isomerização para alcenos internos (MILLER; NELSON; BYRNE, 1993). Todavia, embora esses protocolos tenham demonstrado promover a descarbonilação com baixas cargas de catalisador, as temperaturas superiores a 200°C demonstram a importância de aprimorá-los.

O trabalho de Gooßen e Rodríguez (2004) demonstrou que é possível realizar essas reações em temperaturas menores, quando utilizaram um sistema catalítico de PdCl₂/DPEPhos para converter ácidos graxos em alcenos. A reação de descarbonilação foi realizada a 110°C através de um pequeno aumento das cargas de catalisador em comparação com os protocolos anteriores, obtendo rendimentos de até 78% em DMPU (GOOßEN E RODRÍGUEZ, 2004). Posteriormente, essa metodologia foi melhorada pelo trabalho de Nôtre e colaboradores (2010), no qual os autores mostraram que a substituição de anidrido pivalico por um aditivo mais barato, como o anidrido acético, também produziu resultados satisfatórios, proporcionando rendimento de 97% para heptadecenos (Figura 3).

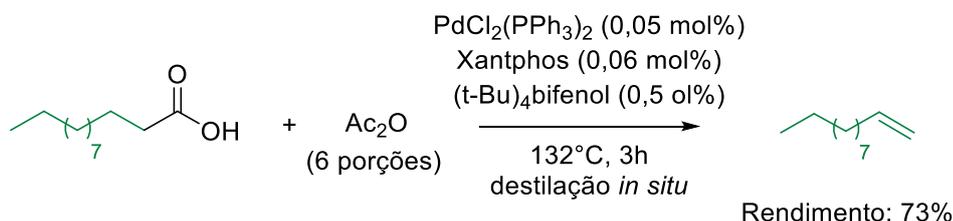
Figura 3 – Condições aplicadas para reduzir a temperatura de descarbonilação de ácidos graxos



Fonte: adaptado de Nôtre et al. (2010)

Anos mais tarde, foi desenvolvido um protocolo para descarbonilação de ácidos graxos empregando baixas cargas de catalisador e ligante, em temperatura moderada. O método proposto utilizou PdCl₂(PPh₃)₂ como catalisador e Xantphos como ligante, na presença de aditivo para promover a descarbonilação do ácido esteárico, a 132°C (LIU et al., 2014). O escopo do protocolo foi estendido para outros ácidos graxos, dentre eles o ácido láurico (Figura 4), obtendo resultados satisfatórios sob condições reacionais menos severas em relação àquelas propostas em outras metodologias (KRAUS; RILEY, 2012).

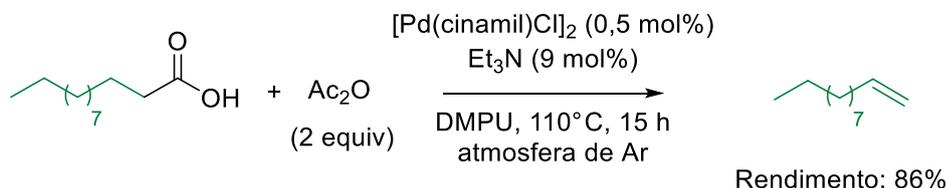
Figura 4 - Condições aplicadas para reduzir a temperatura e carga de catalisador na descarbonilação de ácidos graxos



Fonte: adaptado de Liu et al. (2014)

Em 2016, o grupo de Jensen apresentou um método de descarbonilação empregando um complexo de Paládio II pré-formado, em contraste com as metodologias até então relatadas, que propunham a formação do catalisador *in situ*. Com essa metodologia foi possível promover a descarbonilação do ácido esteárico, produzindo 1-heptadeceno com rendimentos de 88% a 110°C. Diversos outros ácidos graxos, dentre eles o ácido láurico (Figura 5), também foram testados e os resultados demonstraram que o método se mostrou eficiente para convertê-los em alcenos (Chatterge et al., 2016).

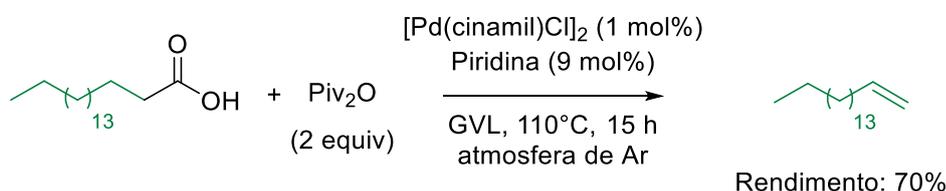
Figura 5 - Condições aplicadas para descarbonilar ácidos graxos com um pré-catalisador de Pd



Fonte: adaptado de Chatterge et al. (2016)

No entanto, para evitar o processo de destilação *in situ*, solventes tóxicos e onerosos, como o DMPU foram aplicados nesse projeto. Diante disso, Eliasson e colaboradores (2019) fizeram adaptações nesse protocolo, utilizando γ -valerolactona (GVL) como solvente em substituição ao uso do DMPU. A reação foi realizada a 110°C e obteve alcenos com rendimentos que variaram entre 58 e 70% para a descarbonilação de diferentes ácidos graxos, dentre eles o ácido esteárico (Figura 6).

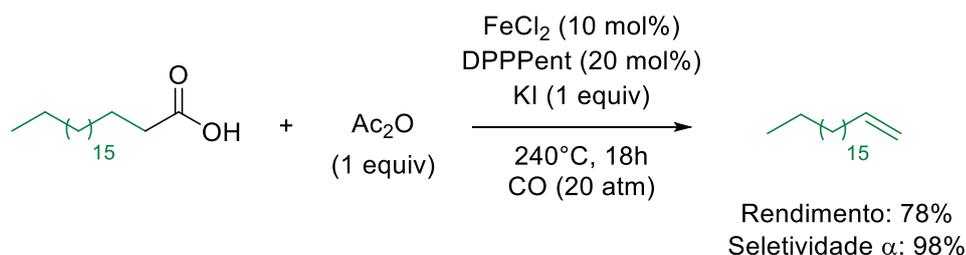
Figura 6 - Condições aplicadas para descarbonilação de ácidos graxos em solvente verde



Fonte: adaptado de Eliasson et al. (2019)

Até então, os protocolos apresentados utilizavam um metal nobre para promover as reações de desoxigenação. Contudo, a busca por metais de baixo custo e ambientalmente benignos é particularmente interessante. Nessa perspectiva, o grupo de Suzuki propôs o uso de um catalisador de FeCl_2 para desoxigenar o ácido esteárico em olefinas, utilizando DPPent como ligante, KI e anidrido acético como aditivos. A 250°C , sob atmosfera de CO, foi possível obter heptadecenos com rendimento de 91% a partir do ácido esteárico. A eficiência desse método foi demonstrada ao aplicá-lo para converter outros ácidos graxos, como o ácido araquidônico (Figura 7), diminuindo a temperatura de reação para 240°C . Com isso, foi possível obter alcenos com rendimentos entre 72-78% e seletividade aumentada para olefinas terminais (MAETANI; FUKUYAMA; SUZUKI, 2012).

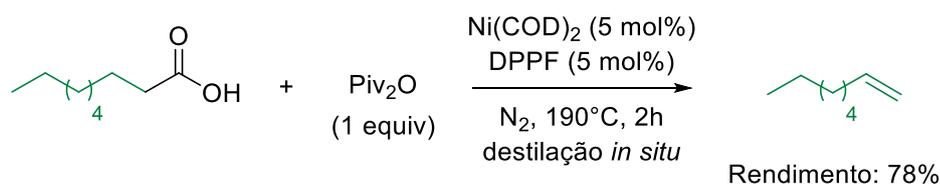
Figura 7 - Condições aplicadas para descarbonilação através da catálise de Ferro



Fonte: adaptado de Maetani, Fukuyama e Suzuki (2012)

Embora esse método seja promissor, as condições reacionais severas indicam a necessidade de adaptações para promover a conversão de ácidos graxos sob condições moderadas. Além do Ferro, o Níquel também teve sua atividade catalítica demonstrada frente a essas reações. Recentemente, John e colaboradores (2016) apresentaram uma metodologia para descarbonilação do ácido nonanóico, a 190°C . Os autores usaram o catalisador $\text{Ni}(\text{COD})_2$ e o ligante DPPF na presença de anidrido piválico e com isso, foi possível obter 1-octeno com rendimento de 78% (Figura 8).

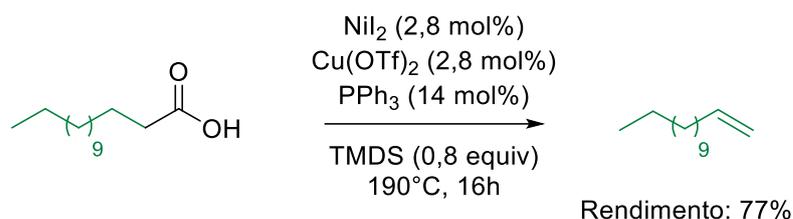
Figura 8 - Condições aplicadas para a descarbonilação por catálise de Níquel



Fonte: adaptado de John et al. (2016)

Em 2017, o grupo de Tolman aplicou catalisadores de níquel de baixo custo para desoxigenar ácidos graxos na presença de PPh₃, TMDS e um co-catalisador de cobre (JOHN; HILLMYER; TOLMAN, 2017). A reação pode ser executada sem ativação prévia do substrato, na ausência de solvente e sob temperatura de 190°C (Figura 9). Isso demonstrou um grande avanço em relação a outro protocolo que empregou catalisadores semelhantes para promover a desoxigenação de ácidos graxos a 350°C (LI et al., 2015b).

Figura 9 - Condições para a reação livre de anidrido



Fonte: adaptado de John, Hillmyer e Tolman (2017)

Esse trabalho é de interesse notável, pois os métodos de descarbonilação até então descritos necessitavam do uso de quantidades estequiométricas de anidrido para ativar o substrato. Contudo, isso representa uma desvantagem do ponto de vista da economia de átomos. Outros trabalhos foram reportados propondo metodologias alternativas ao uso de anidrido para conversão de ácidos graxos por catálise metálica (FIESER et al., 2018; JOHN et al., 2015, 2017), mas todos eles exigiam uma etapa prévia de esterificação do substrato, enquanto a metodologia de Li e colaboradores (2015b) apresenta uma abordagem direta.

Por fim, é importante ressaltar que alguns autores têm investido esforços para estudar os mecanismos envolvidos nas reações de desoxigenação promovidas por Pd e Ni (ELIASSON; CHATTERJEE, 2017; ELIASSON; JENSEN, 2019; JOHN et al., 2016, 2017; ORTUÑO; DERELI; CRAMER, 2016). A catálise homogênea permite que esses estudos sejam realizados, ajudando a compreender quais fatores são determinantes para promover a reação e consequentemente, contribuindo com o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e com o avanço das metodologias já estabelecidas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A catálise homogênea têm demonstrado o uso de metais de transição como uma alternativa promissora para converter ácidos graxos em hidrocarbonetos renováveis a partir de reações de descarbonilação. Um volume considerável de trabalhos foi publicado aplicando essa abordagem para produção de alcenos, que tem sua importância já demonstrada para

produção de lubrificantes e polímeros, mas que também podem ser direcionados para obtenção de biocombustíveis a partir de processos de hidrogenação. Ao contrário do método de hidrotreatamento que envolve altas pressões e temperaturas, a conversão de olefinas em alcanos poderia ser realizada em condições moderadas, reduzindo o consumo de gás H₂ empregado no sistema.

As reações de descarbonilação via catálise metálica ainda encontram alguns desafios que precisam ser superados, como a execução dos protocolos em atmosfera inerte e a necessidade de pré-ativação dos substratos com anidrido. Porém, muitos avanços foram obtidos ao longo dos anos. Alguns trabalhos já demonstram a descarbonilação direta dos ácidos graxos, a redução das temperaturas de reação até 110°C e o uso de solventes verdes em detrimento de solventes tóxicos. Desse modo, a catálise metálica demonstra que pode oferecer condições reacionais moderadas para conversão de compostos de origem renovável, apontando ainda, metais de baixa toxicidade e de custos mais acessíveis como alternativas ao uso de metais nobres.

Ademais, outros avanços estão sendo feitos em estudos mecanísticos e cinéticos das reações de descarbonilação, fornecendo maiores informações sobre os fatores determinantes das reações e dando base para que sejam feitas melhorias nas metodologias já existentes, que podem ser direcionadas para produção de biocombustíveis, como uma alternativa aos métodos já consolidados industrialmente.

AGRADECIMENTOS

Ao PPGQ-UFRN e ao PRH-37.1 pelo financiamento e apoio ao desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

CHATTERJEE, A.; ELIASSON, S. H.; TÖRNROOS, K. W.; JENSEN, V. R. Palladium Precatalysts for Decarbonylative Dehydration of Fatty Acids to Linear Alpha Olefins. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 7784–7789, 2016.

CHATTERJEE, A.; ELIASSON, S. H.; JENSEN, V. R. Selective production of linear α -olefins via catalytic deoxygenation of fatty acids and derivatives. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, p. 1487–1499, 2018.

CRUZ, G. et al. Biofuels from oilseed fruits using different thermochemical processes: opportunities and challenges. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 14, n. 3, p. 1–24, 2020.

ELIASSON, S. H. H.; CHATTERJEE, A. The Mechanism of Rh-Catalyzed Transformation of Fatty Acids to Linear Alpha olefins. **Inorganics**, v. 87, n. 5, 2017.

ELIASSON, S. H. H.; JENSEN, V. R. Benefit of a hemilabile ligand in deoxygenation of fatty acids to 1-alkenes. **Faraday Discussions**, v. 220, p. 231–248, 2019.

FIESER, M. E. et al. Dual-catalytic decarbonylation of fatty acid methyl esters to form olefins. **Chemical Communications**, v. 54, p. 7669–7672, 2018.

FOGLIA, T. A.; BARR, P. A. Decarbonylation Dehydration of Fatty Acids to Alkenes in the Presence of Transition Metal Complexes 1. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, p. 737–741, 1976.

GOOBEN, L. J.; RODRÍGUEZ, N. A mild and efficient protocol for the conversion of carboxylic acids to olefins by a catalytic decarbonylative elimination reaction. **Chemical Communications**, p. 724–725, 2004.

GOSSELINK, R. W. et al. Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds. **ChemSusChem**, v. 6, p. 1576–1594, 2013.

HAGEN, J. **Industrial catalysis: a practical approach**. 2015.

ILIOPOULOU, E. F.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A. Overview of catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors toward the production of fuels and high-value chemicals. **WIRES Energy and Environment**, v. e322, p. 1–29, 2018.

JOHN, A. et al. Olefins from biomass feedstocks: catalytic ester decarbonylation and tandem Heck-type coupling. **Chemical Communications**, v. 51, p. 2731–2733, 2015.

JOHN, A. et al. Nickel Catalysts for the Dehydrative Decarbonylation of Carboxylic Acids to Alkenes. **Organometallics**, v. 35, p. 2391–2400, 2016.

JOHN, A. et al. Selective Decarbonylation of Fatty Acid Esters to Linear α -Olefins. **Organometallics**, v. 36, n. 15, p. 2956–2964, 2017.

JOHN, A.; HILLMYER, M. A.; TOLMAN, W. B. Anhydride-Additive-Free Nickel-Catalyzed Deoxygenation of Carboxylic Acids to Olefins. **Organometallics**, v. 36, p. 506–509, 2017.

KIMÉNE, A. et al. Catalytic decarboxylation of fatty acids to hydrocarbons over non-noble metal catalysts: the state of the art. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 94, n. 3, p. 658–669, 2019.

KRAUS, G. A.; RILEY, S. A Large-Scale Synthesis of α -Olefins and α, ω -Dienes. **Synthesis (Germany)**, v. 44, p. 3003–3005, 2012.

LI, D. et al. Recent advances for the production of hydrocarbon biofuel via deoxygenation progress. **Science Bulletin**, v. 60, n. 24, p. 2096–2106, 2015a.

LI, W. et al. Effective deoxygenation of fatty acids over Ni(OAc)₂ in the absence of H₂ and solvent. **Green Chemistry**, v. 17, n. 8, p. 4091–4502, 2015b.

LIU, Y. et al. Palladium-Catalyzed Decarbonylative Dehydration of Fatty Acids for the Production of Linear Alpha Olefins. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 356, p. 130–136, 2014.

LOE, R.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; CROCKER, M. Upgrading of Lipids to Fuel-like Hydrocarbons and Terminal Olefins via Decarbonylation/ Decarboxylation. 2020.

MAETANI, S.; FUKUYAMA, T.; SUZUKI, N. ChemComm Iron-catalyzed decarbonylation reaction of aliphatic carboxylic acids leading to a -olefins w. **Chemical Communications**, v. 48, p. 2552–2554, 2012.

MILLER, J. A.; NELSON, J. A.; BYRNE, M. P. A Highly Catalytic and Selective Conversion of Carboxylic Acids to 1-Alkenes of One Less Carbon Atom. **Journal of Organic Chemistry**, v. 58, p. 18–20, 1993.

NÔTRE, J. LE et al. Selective preparation of terminal alkenes from aliphatic carboxylic acids by a palladium-catalysed decarbonylation – elimination reaction. **Tetrahedron Letters**, v. 51, n. 29, p. 3712–3715, 2010.

ORTUÑO, M. A.; DERELI, B.; CRAMER, C. J. Mechanism of Pd-Catalyzed Decarbonylation of Biomass-Derived Hydrocinnamic Acid to Styrene following Activation as an Anhydride. **Inorganic Chemistry**, v. 55, p. 4124–4131, 2016.

REHMAN, A. et al. The effect of carbon dioxide emission and the consumption of electrical energy, fossil fuel energy, and renewable energy, on economic performance: evidence from Pakistan. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 21, p. 21760–21773, 1 jul. 2019.

TERNEL, J. et al. Catalysis Science & Technology decarbonylative dehydration of biosourced. **Catalysis Science and Technology**, v. 8, p. 3948–3953, 2018.

ZHANG, H. et al. Characterization of Coke Deposition in the Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Derivates. 2013.