

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Arthur Alves de Souza Almeida

Transformação de ésteres de origem natural em aditivos para querosene de
aviação por rotas desoxigenadas

Belo Horizonte

2026

Arthur Alves de Souza Almeida

Transformação de ésteres de origem natural em aditivos para querosene de aviação por rotas desoxigenadas

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas,
da Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito para a obtenção do título
de Bacharel em Química

Orientador: Eduardo Nicolau dos Santos

Belo Horizonte

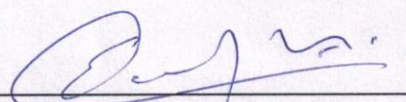
2026

UFMG

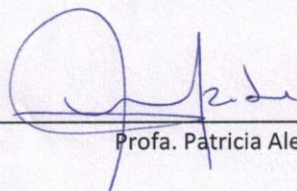
COLEGIADO DE QUÍMICA
Instituto de Ciências Exatas
Fone: (031) 3409-5799/6386
E-mail: colgradqui@icex.ufmg.br

Ata da sessão de avaliação do Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, do aluno Arthur Alves de Souza Almeida, nº de registro 2022037361.

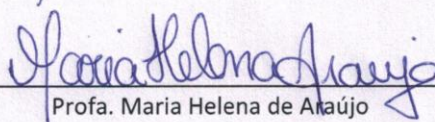
O Trabalho de Conclusão de Curso do aluno **Arthur Alves de Souza Almeida**, intitulado **“Transformação de ésteres de origem natural em aditivos para querosene de aviação por rota desoxigenada”**, foi avaliado e aprovado pela Banca Examinadora constituída Profa. Patricia Alejandra Robles (DQ - UFMG), Profa. Maria Helena de Araújo (DQ - UFMG), e Prof. Eduardo Nicolau dos Santos (DQ - UFMG), orientador do trabalho de conclusão de curso, no dia 23 de junho de 2026.



Prof. Eduardo Nicolau dos Santos



Profa. Patricia Alejandra Robles



Profa. Maria Helena de Araújo

Documento assinado digitalmente
gov.br DALVA ESTER DA COSTA FERREIRA SANTOS
Data: 30/06/2026 14:12:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dario Windmüller / Profa. Dalva Ester da Costa Ferreira
Coordenador dos Cursos de Graduação em Química e Química Tecnológica
ICEx –UFMG

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Geraldo e Denise, e ao meu irmão, Tiago, que sempre estiveram ao meu lado nesses anos, me incentivando e fornecendo todo o suporte necessário para alcançar essa conquista.

Agradeço ao meu professor orientador Eduardo Nicolau dos Santos, que me recebeu em seu laboratório e forneceu todo o suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos integrantes do Laboratório de Catálise Organometálica da UFMG, que me ensinaram muito durante o desenvolvimento deste trabalho: Adelson, Jesus, Fábio, Gabriel, Núbia, Izadora, Marcelly, Raíssa, Alexandre, Davi, Sollayne, Marcílio, Michelle, Carol e Thiago. Em especial à Dra. Kelley C. B. de Olivera e ao Dr. Lucas H. R. Passos, que sempre me apoiaram e me ajudaram durante toda a pesquisa.

Agradeço ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de 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 nº918/2023 ANP, via Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

RESUMO

Neste trabalho, foi desenvolvida uma rota de síntese para o dodecano, um hidrocarboneto com aplicação como aditivo no combustível de aviação sustentável para redução da emissão de CO₂, a partir do dodecanoato de metila, um éster derivado de origem natural, composta pela otimização de três sistemas catalíticos: a hidrogenação do éster em álcool utilizando catalisadores de rutênio com ligantes do tipo pinça, a desidratação do álcool em olefina utilizando γ -alumina e a hidrogenação da olefina em alcano utilizando paládio suportado em carbono. Os resultados obtidos proporcionaram uma rota de síntese eficiente do dodecano a partir do dodecanoato de metila, com elevada conversão e seletividade para os produtos de interesse em cada etapa deste trabalho. Na hidrogenação do dodecanoato de metila em dodecanol, a otimização do sistema catalítico utilizando o catalisador Ru-2 demonstrou um excelente desempenho, onde alcançou 97% de conversão do éster e 92% de seletividade para o álcool em um sistema sem solvente e com uma proporção substrato:catalisador de 1:60.000. Na desidratação do dodecanol em dodeceno, o sistema catalítico utilizando alumina como catalisador alcançou 99% de conversão e de seletividade para a olefina. Por fim, na hidrogenação do dodeceno em dodecano, o sistema catalítico utilizando paládio suportado em carbono também apresentou um excelente resultado, atingindo uma conversão de 100% para o alcano com 0,1% m/m de Pd/C.

Palavras-chaves: hidrogenação de éster, catalisador de rutênio, aditivo para querosene

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS	10
3. REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1. Querosene de aviação e o Setor de aviação	11
3.2. Aditivos para querosene de aviação	13
3.3. Catálise	14
3.4. Hidrogenação de compostos carbonílicos com catalisadores com ligante do tipo pinça	15
3.5. Desidratação do álcool.....	18
3.6. Hidrogenação de olefinas	22
4. METODOLOGIA	26
4.1. Reagentes utilizados	26
4.2. Hidrogenação do éster com catalisador de rutênio com ligantes do tipo pinça	26
4.3. Desidratação do álcool com alumina	28
4.4. Hidrogenação da olefina com paládio suportado em carbono	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Hidrogenação do éster com catalisador de rutênio com ligante do tipo pinça	30
5.2. Desidratação do álcool com alumina	37
5.3. Hidrogenação da olefina com paládio suportado em carbono	40
5.4. Propriedades do dodecano como aditivo para querosene de aviação	42
6. REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

O setor de aviação é um setor de transporte que tem previsto um crescimento nos próximos anos, com aumento da demanda por combustível de aviação. De acordo com o Painel Internacional de Mudanças Climáticas (IPCC), em 2019, o setor de transportes foi responsável por cerca de 23% das emissões antropogênicas de gases de efeito estufa, sendo que o setor de aviação contribui com 12% dessas emissões [1]. Isso deve-se ao fato de que o querosene de aviação, principal combustível utilizado em aeronaves, é um combustível fóssil derivado do petróleo e, portanto, sua queima no motor da aeronave provoca a emissão de dióxido de carbono.

Devido a essa emissão excessiva de gases de efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono, e, juntamente, com a crescente preocupação mundial sobre o impacto ambiental das mudanças climáticas no cenário global, tem se buscado formas para minimizar a pegada de carbono no setor de aviação [2]. No entanto, o setor de aviação apresenta-se como um setor de difícil descarbonização, uma vez que o querosene de aviação possui rígidos requerimentos quanto às suas propriedades físico-químicas que devem ser atendidos antes de ser utilizado nas aeronaves para garantir a qualidade do combustível e prevenir possíveis acidentes, como alta densidade de energia e baixo ponto de congelamento. No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) regulamenta os limites máximos e mínimos das propriedades do combustível de aviação [3]. A Tabela 01 apresenta algumas propriedades e seus limites estabelecidos na legislação.

Tabela 01 – Valores das propriedades físico-químicas do querosene de aviação (QAV) estabelecidos pela ANP

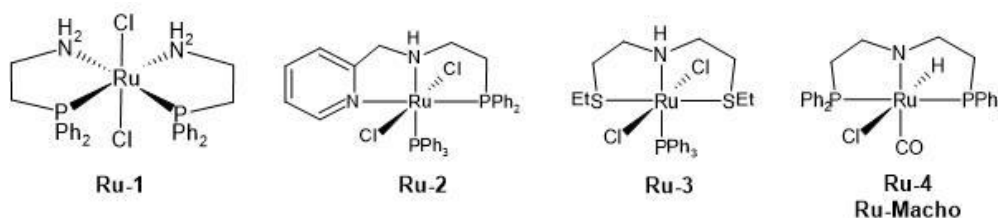
Propriedades do QAV	Limites estabelecidos
Massa específica a 20 °C	771,3 a 836,6 kg/m ³
Poder calorífico, mín.	42,8 MJ/kg
Ponto de fulgor, mín.	38 °C
Ponto de congelamento, mín.	- 47 °C
Viscosidade a 20 °C, máx.	8,0 mm ² /s
Condutividade elétrica	50 a 600 pS/m
Corrosividade ao cobre, máx.	1

Fonte: ANP - Adaptada

Nesse contexto, a substituição de parte do combustível fóssil por aditivos de origem renovável, como no caso dos combustíveis sustentáveis de aviação, tem se apresentado como uma alternativa viável a este problema [4]. Estes aditivos são obtidos a partir do processamento de uma matéria-prima de origem renovável, como a biomassa, e tem como objetivo auxiliar na redução da emissão de CO₂ durante a queima do combustível, uma vez que são de origem renovável. Além disso, pesquisas realizadas com aditivos de origem renovável, como álcoois, ésteres e óleos vegetais hidrotratados, mostram que estes também possuem a capacidade de melhorar certas propriedades dos combustíveis, como ponto de fulgor [5],[6],[7]. No entanto, ao mesmo tempo que pode afetar positivamente algumas propriedades, também pode afetar negativamente outras propriedades cruciais dependendo da concentração do aditivo adicionado ao combustível, sendo necessário avaliar cuidadosamente sua aplicação para manter a qualidade do combustível, permitindo que ainda cumpra com todos os requisitos estabelecidos na legislação.

Uma forma de produzir estes aditivos é através da hidrogenação catalítica de ésteres. Esta reação tem sido amplamente estudada na literatura, principalmente com a utilização de catalisadores com ligantes do tipo pinça, que permitem uma ativação mais eficaz da ligação C=O. Isso se deve ao fato de que estes catalisadores possuem ligantes tridentados que formam anéis ciclometalados na estrutura do catalisador, garantindo uma maior estabilidade, atividade e seletividade [8]. Por causa disso, os catalisadores com ligantes do tipo pinça também permitem trabalhar em condições de reação relativamente brandas em comparação a reação sem o uso do catalisador.

Figura 01 – Catalisadores de rutênio com ligantes do tipo pinça



Fonte: Autoria própria

Neste trabalho, será sintetizado um aditivo para o querosene de aviação a partir um éster de origem renovável, utilizando catalisadores de rutênio com ligantes do tipo pinça para realizar a reação de hidrogenação do éster como primeira etapa, seguindo

da desidratação do álcool e hidrogenação da olefina, para obtenção de hidrocarbonetos que podem ser utilizados como aditivos.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é propor e otimizar uma rota de síntese catalítica para o dodecano a partir do dodecanoato de metila, um éster de origem natural.

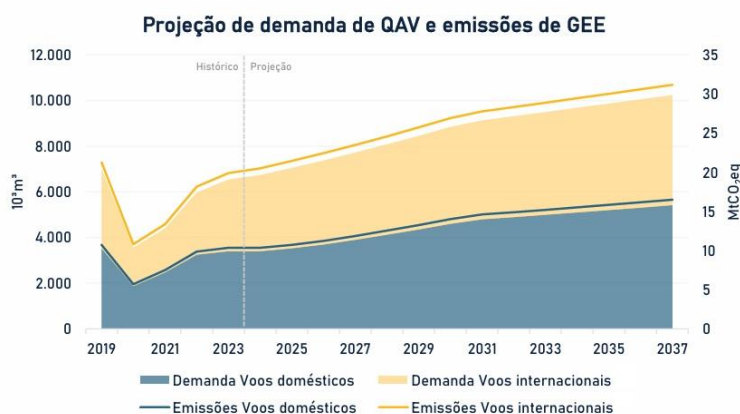
O objetivo específico deste trabalho é otimizar o sistema catalítico de hidrogenação de éster utilizando catalisadores de rutênio com ligantes do tipo pinça em baixas cargas catalíticas.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Querosene de aviação e o Setor de aviação

O setor de aviação é um setor de transporte que tem previsto um crescimento exponencial na demanda por combustíveis de aviação durante os próximos anos e, juntamente com o aumento do uso de combustíveis, também tem previsto um aumento na quantidade de dióxido de carbono emitido na atmosfera (Figura 02). Um exemplo disso é o fato de que o setor de transporte aéreo foi responsável por 2% das emissões globais de dióxido de carbono, em 2022 (EPE, 2024). Nos próximos anos, a quantidade de CO₂ liberado pode se tornar ainda mais significativa visto que o querosene de aviação, principal combustível utilizado na aviação civil, vem majoritariamente de fontes fósseis.

Figura 02 – Projeção da demanda de QAV e emissões de CO₂



Fonte: EPE, 2024. Adaptada

O querosene de aviação é um combustível, que pode ser obtido a partir de fontes fósseis ou renováveis, e se apresenta como um líquido incolor e com odor característico. Este combustível é obtido majoritariamente por meio da destilação do petróleo na faixa de temperatura de 150 até 300 °C seguido por tratamento de contaminantes da fração destilada, como hidrotratamento (Figura 03) (PETROBRAS, 2024). Sua composição é constituída principalmente de hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos com cadeias entre 8 a 16 carbonos, sendo cerca de 70% composto de alcanos, isoalcanos e cicloalcanos, 25% de aromáticos, no máximo, e 5% de outros compostos (olefinas, compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados) (RAHMES et al., 2009).

```

graph LR
    Petroleo[Petróleo] --> DA[Destilação Atmosférica]
    DA --> GLP[GLP]
    DA --> Gasolina[Gasolina]
    DA --> QAV[QAV]
    DA --> Diesel[Diesel]
    DA --> DV[Destilação a Vácuo]
    DV -- Gasóleos --> CC[Craqueamento Catalítico]
    DV -- Resíduo de Vácuo --> CR[Coqueamento Retardado]
    CC --> HDT1[HDT]
    CC --> HDT2[HDT]
    CC --> HDT3[HDT]
    CR --> HDT1
    CR --> HDT2
    CR --> HDT3
    HDT1 --> GLP
    HDT1 --> Gasolina
    HDT1 --> QAV
    HDT1 --> Diesel
    HDT1 --> OC[Óleo combustível]
    HDT1 --> Asfalto[Asfalto]
    HDT2 --> GLP
    HDT2 --> Gasolina
    HDT2 --> QAV
    HDT2 --> Diesel
    HDT2 --> OC
    HDT2 --> Asfalto
    HDT3 --> GLP
    HDT3 --> Gasolina
    HDT3 --> QAV
    HDT3 --> Diesel
    HDT3 --> OC
    HDT3 --> Asfalto
  
```

Diante dos esforços globais para a redução de CO₂ no setor de transporte aéreo, o desenvolvimento de combustíveis de fontes renováveis têm sido foco de pesquisa. Nesse contexto, os biocombustíveis têm sido muito explorados, uma vez que resultam na redução da emissão de CO₂ quando são utilizados. Isso deve-se ao fato de que como as plantas absorvem o CO₂ durante a fotossíntese, o carbono emitido para a atmosfera durante a combustão no motor quando a biomassa é utilizada para produção de combustível retorna para as plantas, permitindo assim uma pegada de carbono neutra durante o ciclo de vida do biocombustível (ATAG, 2009).

12

3.2. Aditivos para querosene de aviação

O querosene de aviação deve apresentar propriedades físico-químicas específicas para atender aos requisitos estabelecidos pela legislação, de modo que seja possível garantir um desempenho eficiente no motor e um transporte e armazenamento seguro do combustível. Dentre tais propriedades, as mais importantes incluem: a densidade específica e poder calorífico, garantindo uma alta densidade energética para o combustível, a estabilidade térmica e oxidativa, para limitar a produção de goma ou coque que podem entupir o motor, o ponto de congelamento, para permitir que o combustível permaneça líquida nas baixas temperaturas durante o voo, e o teor de água, para impedir o crescimento de microrganismos que podem levar a corrosão do motor (SILVA, 2023).

Nesse sentido, o querosene de aviação pode ser modificado com aditivos e/ou componentes de mistura tanto para alcançar os valores máximos e mínimos das propriedades físico-químicas estabelecidas na legislação quanto para melhorar fatores relacionados a emissão e compatibilidade com combustíveis alternativos. Estes aditivos podem ser antioxidantes, anticongelantes, anticorrosivos, melhoradores de lubricidade, melhoradores de combustão, biocidas, entre outros.

Além dos aditivos disponíveis comercialmente, diversas pesquisas abrangem a síntese de possíveis compostos com possível aplicação como aditivos nos combustíveis de aviação, com foco no uso de matérias primas de origem renovável para a redução da emissão de dióxido de carbono dos combustíveis de aviação. Esses estudos variam desde a produção de álcoois ou éteres obtidos a partir de coprodutos da indústria sucroalcooleira como aditivos para diminuição do ponto de congelamento (BAUMI, et al., 2019), a produção de amidas e ésteres de ácidos graxos a partir de óleos vegetais como aditivo para melhoria da lubricidade do combustível (CATALUÑA, et, al., 2018. CHAGAS, 2023) até a produção de antioxidantes de origem natural (WOORTMAN, 2020).

Outros componentes adicionados ao querosene de aviação podem ser hidrocarbonetos “drop-in”, hidrocarbonetos obtidos através do processamento de fontes renováveis que são quimicamente idênticos ao combustível fóssil, para mistura no querosene de aviação com foco em substituir parcialmente o combustível de origem fóssil e mitigar a emissão de CO₂ na atmosfera. Estes podem ser obtidos através de diferentes rotas e misturados em diferentes quantidades ao combustível

de aviação. Um exemplo disso é a conversão catalítica de lignocelulose e cicloalcanos para substituição parcial e melhoria do poder calorífico do querosene de aviação (LIU, et al. 2019).

Outro exemplo mais comum é a rota HEFA, que consiste no hidroprocessamento (hidrodesoxigenação, hidrocrackeamento e hidroisomerização) de ésteres de ácidos graxos, obtidos da extração de diversos óleos vegetais (como óleo de soja, óleo de coco, óleo de macaúba, entre outros), catalisado por diferentes catalisadores heterogêneos de metais nobres e metais de transição, como catalisadores de paládio suportado em carbono, catalisadores de níquel e molibdênio suportados alumina e zeólitas de níquel, para obtenção de uma mistura de parafinas e isoparafinas que podem ser utilizadas como querosene de aviação (MONTEIRO, et al., 2022).

3.3. Catálise

A catálise é um processo químico no qual ocorre o aumento da velocidade de uma reação através da adição de um catalisador. Os catalisadores são substâncias que, quando adicionadas no meio reacional, aceleram a velocidade de uma reação através de um novo caminho reacional para o estado de transição do processo com menor energia de ativação. Os catalisadores somente modificam a cinética da reação, sem modificar a termodinâmica, e devem ser regenerados ao final da reação.

A catálise pode ser dividida de acordo com a solubilidade do catalisador no meio reacional, sendo a catálise homogênea quando o catalisador dissolve completamente no meio reacional e a catálise heterogênea quando o catalisador permanece em uma fase diferente do substrato. Cada tipo de catálise apresenta suas vantagens e desvantagens: a catálise homogênea apresenta maior atividade catalítica, maior seletividade e permite operar em condições mais brandas em comparação a catálise heterogênea, enquanto a catálise heterogênea permite a separação e reutilização do catalisador (ATKINS, et al., 2010).

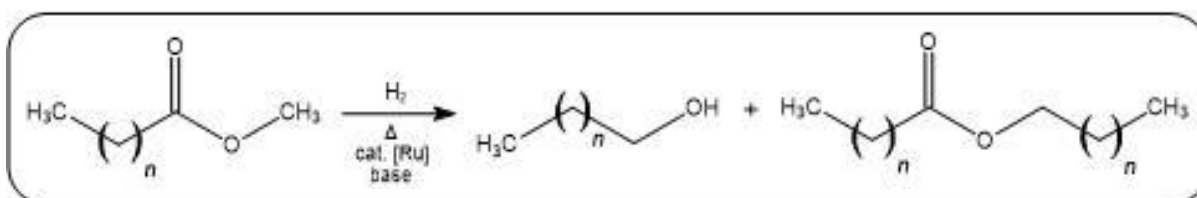
Dentro da catálise homogênea, a catálise por complexos de metais de transição de destaca por possibilitar a modificação de propriedades eletrônicas e estéricas do catalisador através dos ligantes coordenados ao centro metálico, de modo que os ligantes apresentam um papel fundamental na atividade e na seletividade do catalisador devido a sua interação com o centro metálico durante o processo catalítico.

Atualmente, uma classe de ligantes amplamente estudados é a classe de ligantes do tipo pinça. Os ligantes do tipo pinça são ligantes tridentados que se ligam firmemente a três sítios de coordenação coplanares e adjacentes do centro metálico, resultando na formação de dois anéis ciclometalados estáveis e rígidos composto por 5 a 6 membros. Os catalisadores formados com esses ligantes apresentam maior reatividade, maior seletividade, maior eficiência em baixas cargas catalíticas e maior economia, além de permitir condições mais brandas de reação (VOGT, LANGER, 2020).

3.4. Hidrogenação de compostos carbonílicos com catalisadores com ligante do tipo pinça

Os catalisadores de complexos de metais de transição com ligantes do tipo pinça revolucionaram o campo de redução de compostos carbonílicos, uma vez que permitiram a ativação da ligação C=O e C-O durante a reação de hidrogenação. Dentre os compostos carbonílicos, esse tipo de catalisador permitiu a hidrogenação de ésteres alifáticos, uma classe de compostos considerada difíceis de hidrogenar devido à baixa eletrofilicidade do átomo de carbono da carbonila em comparação a ésteres aromáticos. (Figura 04)

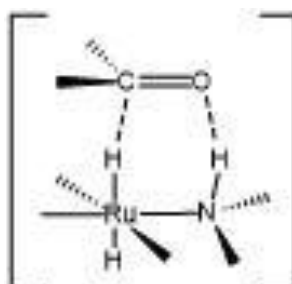
Figura 04 – Reação de hidrogenação de ésteres



Fonte: Autoria própria

Isso se deve a interação mais forte realizada entre o nitrogênio do ligante e o substrato através do oxigênio carbonílico, aproximando o carbono carbonílico do hidreto coordenado ao metal, favorecendo uma inserção migratória do hidreto para o carbono carbonílico, conhecido como interação do tipo Noyori (Figura 05) (PHAM, J. et al., 2021).

Figura 05 – Interação do tipo Noyori na hidrogenação de ésteres com ligantes do tipo pinça



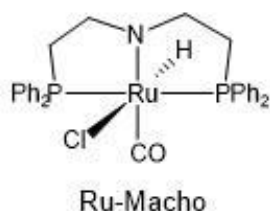
Fonte: Autoria própria

Ao longo dos anos, diversos pesquisadores desenvolveram estudos da redução de compostos carbonílicos com catalisadores de complexos de metal de transição com ligantes do tipo pinça. Em seu trabalho pioneiro, Milstein desenvolveu um sistema catalítico baseado em catalisadores de rutênio com ligantes do tipo pinça PNN. Esse catalisador apresentou ótimos resultados para a hidrogenação de ésteres aromáticos e alifáticos em temperatura de 115 °C, pressão de hidrogênio de 5,3 atm e proporção de substrato:catalisador de 1:100. Esse trabalho inspirou o desenvolvimento de uma variedade de catalisadores a base de rutênio (MILSTEIN, et al., 2006).

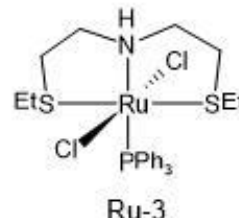
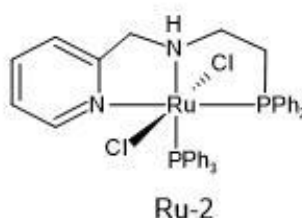
Ao longo dos anos, diversos catalisadores de rutênio com diferentes ligantes do tipo pinça, como ligantes tridentados PNP, PNN e SNS, foram estudados para a redução de compostos carbonílicos, obtendo excelentes resultados. Entre os catalisadores de rutênio mais conhecidos estão: o catalisador Ru-MACHO, de Takasago, e os catalisadores Ru-2 e Ru-3, de Gusev. (Figura 06)

Figura 06 – Catalisadores de rutênio com ligantes do tipo pinça

Catalisador de Takasago



Catalisadores de Gusev



Fonte: Autoria própria

Entre estes catalisadores, o ciclo catalítico utilizando o catalisador de Gusev de rutênio com ligante do tipo SNS (Ru-3) pode ser descrito pelo mecanismo de esfera interna. Neste mecanismo, a interação intermolecular do tipo Noyori entre o hidrogênio

Figura 07 – Exemplo de mecanismo de hidrogenação de éster pelo catalisador Gusev Ru-3



Em 2018, Zimmermann mostrou que complexos de rutênio com ligantes do tipo pinça SNS podem facilitar a hidrogenação de diferentes substratos, incluindo ésteres alifáticos e aromáticos, além de iminas aldeídos e cetonas, com pressões de hidrogênio de até no máximo 20 bar e temperaturas de até no máximo 100 °C (ZIMMERMAN, et al., 2018). Nesse trabalho, destacam-se novamente os excelentes resultados dos catalisadores Ru-3, de Gusev, e do Ru-MACHO onde obtiveram conversões do substrato acima de 90%, a 80°C com 0,1 mol% de catalisador. Em 2023, Passos, et al. mostrou que o catalisador de Gusev Ru-2 apresenta maior atividade catalítica frente a hidrogenação de ésteres alifáticos saturados e insaturados, obtendo excelente resultados, a 70 °C e 50 bar de hidrogênio com 0,5 mol% de catalisador. Além disso, também demonstrou que o catalisador Ru-3 apresenta uma maior quimiosseletividade para a redução da função éster frente a redução de uma ligação dupla terminal de um éster alifático insaturado (PASSOS, et al., 2023).

Além dos catalisadores a base de rutênio, outros catalisadores com ligantes do tipo pinça que tem ganhado destaque na redução de compostos carbonílicos são os catalisadores a base de ósmio (BARATTA, BALDINO, CHELUCCI, 2015). Em 2015, Spasyuk apresentou excelentes resultados para a hidrogenação de diferentes substratos carbonílicos com os catalisadores de ósmio com ligantes do tipo pinça de Gusev. Nesse trabalho, conseguiu trabalhar com baixas cargas catalíticas entre 0,01-0,05 mol% e demonstrou que os catalisadores de ósmio apresentam ótima quimiosseletividade para a redução da função éster frente a redução da ligação dupla (SPASYUK, et al., 2015).

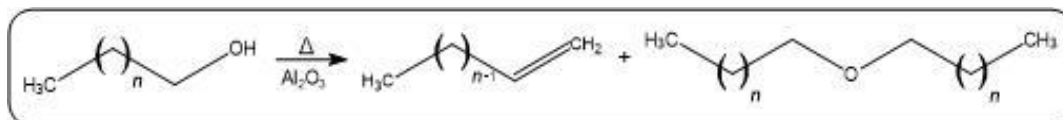
Atualmente, também vem sendo realizadas pesquisas para o desenvolvimento de complexos de ferro e cobalto com ligantes do tipo pinça para a redução ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e iminas (FILONENKO, et al., 2018. SRIMANI, et al., 2015. CHAKRABORTY, et al., 2014). Entretanto, a reatividade desses catalisadores é baixa em relação aos catalisadores de rutênio e ósmio.

3.5. Desidratação do álcool

A reação de desidratação de álcool primário é uma reação de eliminação, na qual uma molécula do álcool é convertida em uma olefina terminal, também

denominada olefina α -linear, por meio da remoção de uma molécula de água (Figura 08).

Figura 08 – Reação de desidratação de álcool primário



Fonte: Autoria própria

Essas olefinas apresentam grande importância para a indústria, uma vez que podem atuar como monômeros na síntese de polímeros e na síntese de plastificantes e lubrificantes (RAY et al, 2011; GUO et al, 2017). Comercialmente, as olefinas α -lineares podem ser sintetizadas a partir de derivados do petróleo através de processos catalíticos bem estabelecidos, como a oligomerização do etileno por catalisadores Ziegler-Natta (JAN, RESENDE, 2018) ou a síntese de Fischer-Tropsch a partir de syngas (KLERK, 2013). Além disso, com as recentes preocupações ambientais envolvendo a emissão de gases de efeito estufa, novas abordagens têm sido estudadas envolvendo a produção de olefinas α -lineares a partir de biomassa, principalmente de ácidos graxos de origem vegetal (LEE et al., 2021).

A reação de desidratação de álcoois é uma reação endotérmica e que necessita de condições ácidas. Desse modo, o método mais utilizado para a realização dessa reação é o uso de catalisadores heterogêneos, como óxidos metálicos, sob aquecimento. Entre os óxidos metálicos, a gama-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) é amplamente utilizada na indústria para a reação de desidratação de álcool devido às suas propriedades, como alta estabilidade térmica, alta área superficial e baixo custo (SAMAIN et al, 2014).

A desidratação do álcool utilizando os óxidos metálicos, ocorre em sítios ácidos de Lewis, que consistem de íons Al^{3+} , presentes na superfície da gama-alumina (SUN et al, 2026). Nos sítios ácidos de Lewis, a molécula de álcool pode sofrer uma desidratação completa, que é uma reação unimolecular que produz as olefinas terminais, ou uma desidratação parcial, que envolve uma reação bimolecular que forma éteres (BRINGUÉ et al., 2007). Knozinger et al. propôs que a reação unimolecular para produção de olefinas, ocorrendo via um mecanismo do tipo E2, envolve a clivagem simultânea da ligação $\text{C}_\alpha\text{—O}$ e da ligação $\text{C}_\beta\text{—H}$. Enquanto, para

a reação bimolecular, a formação de éteres ocorre por um mecanismo concertado do tipo SN₂, que envolve a reação entre um álcool adsorvido com um intermediário alcóxido ligado na superfície do catalisador. Estudos mecanísticos realizados por outros pesquisadores comprovam a veracidade do mecanismo proposto (KANG et al., 2016)

No entanto, uma desvantagem da utilização da alumina como catalisador para a reação de desidratação de álcoois primários é a falta de seletividade para as olefinas terminais, devido às reações paralelas que podem ocorrer nos sítios ácidos ao longo da reação (MAKGOBA et al, 2006). Como explicado anteriormente, uma das reações paralelas da reação de desidratação do álcool é a formação de éteres dialquílicos. Essa reação ocorre por meio de um mecanismo bimolecular do tipo SN₂ e é favorecida em baixas temperaturas. No entanto, estudos mecanísticos sugerem que os éteres formados não são somente subprodutos da reação, mas também desempenham um papel significativo na formação da olefina atuando como intermediários da reação. Isso deve-se ao fato de que, como a energia de ativação para a formação de éter é menor do que a energia de ativação para a formação do olefina, o éter é formado primeiro e, em seguida, pode sofrer decomposição em outro sítio ácido do catalisador produzindo assim uma molécula de olefina e uma molécula de álcool (SUN et al, 2026).

Outra reação paralela da reação de desidratação de álcoois é a isomerização da ligação dupla da olefina terminal para olefinas internas através de um mecanismo de desidratação-hidratação-desidratação. Neste mecanismo, a olefina terminal produzida na reação de desidratação é readsorvida no sítio ácido de Lewis forte do catalisador e, em seguida, essa olefina é hidratada formando um álcool secundário. Este álcool secundário, por sua vez, reage novamente pelo mesmo processo de desidratação formando olefinas internas, que são termodinamicamente mais estáveis (NEL, KLERK, 2009).

Desse modo, ambas as reações paralelas (formação de éteres que atuam como intermediários e isomerização da ligação dupla) acrescentam uma significativa complexidade ao equilíbrio da reação de desidratação. Apesar disso, o equilíbrio da reação pode ser significativamente afetado por parâmetros reacionais, como a temperatura da reação e as propriedades ácidas do catalisador. Desse modo, a formação dos produtos pode ser controlada por meio destes parâmetros.

A temperatura da reação de desidratação de álcool é um dos fatores que influenciam na seletividade da reação. Como a desidratação é uma reação endotérmica, isto é, necessita de consumir energia para que a reação ocorra, e como a energia de ativação da olefina é maior do que a energia de ativação do éter, o aumento da temperatura da reação favorece a formação da olefina terminal, uma vez que fornece a energia necessária para o mecanismo unimolecular direto, sem a necessidade de passar pelo intermediário de éter. Kim et al. (KIM et al., 2019) realizou a reação de desidratação do 1-octanol utilizando alumina como catalisador em diferentes temperaturas de reação (300 °C, 350 °C e 400 °C) e o aumento da temperatura melhorou a performance da reação, aumentando a conversão do álcool até 98,3% a 400 °C. Entretanto, o aumento da temperatura também pode diminuir o rendimento da olefina terminal, uma vez que favorece a reação de isomerização da ligação dupla.

Além da temperatura de reação, atividade catalítica e a distribuição de produtos da reação de desidratação de álcool são influenciadas pelas propriedades ácidas da alumina, ou seja, a formação da olefina terminal pode ser controlada a partir da modificação da acidez do catalisador. Nesse sentido, diversas abordagens foram desenvolvidas para modular as propriedades ácidas da γ -Al₂O₃ na reação de desidratação de álcoois. Entre estas abordagens, a modificação da superfície da alumina com diferentes compostos mostrou-se efetiva na mitigação da reação de isomerização através da eliminação dos sítios fortes de ácido de Lewis responsáveis pela readsorção da olefina. Zhang et al. (ZHANG et al., 2025) prepararam uma série de catalisadores de γ -alumina modificados com óxidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos para a desidratação do 1-decanol em 1-deceno, onde o catalisador K₂O/ γ -Al₂O₃ apresentou uma seletividade de 92,6% para a olefina terminal, à 300 °C. Hong et al. (HONG et al, 2024) estudou os efeitos da dopagem de cério em alumina para a desidratação do 1-hexanol, onde o catalisador dopado com 10% de cério obteve uma seletividade de 88% para o 1-hexeno. Em outro estudo, Ali e Zhao (ALI, ZHAO, 2020) utilizaram uma mistura física de nano partículas de alumina e óxido de tório para a desidratação do ácido esteárico, onde o catalisador híbrido alcançou um rendimento de 92% para a olefina terminal, à 300 °C.

Outra abordagem estudada para a modificação das propriedades ácidas da alumina é a temperatura de calcinação. A temperatura de calcinação influencia

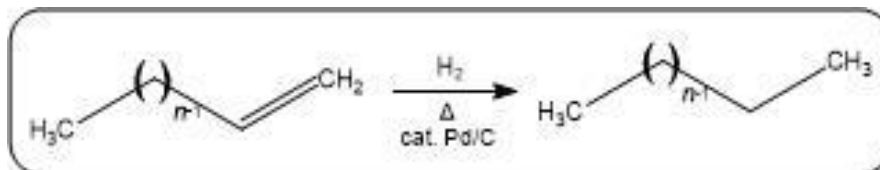
diretamente na densidade de sítios ácidos de Lewis. Quanto maior a temperatura de calcinação, maior a desidroxilação, isto é, remoção de grupos hidroxilas, da superfície do catalisador, promovendo assim uma maior exposição e formação de novos centros de Al^{3+} coordenativamente insaturados na superfície, que, por sua vez, conseguem atuar como sítios ácidos necessários para a reação de desidratação. Em seu estudo, Kim et al. (KIM et al., 2019) prepararam catalisadores de alumina calcinados em diferentes temperaturas (sem calcinação, 250 °C, 500 °C, 750 °C e 1000 °C) para a reação de desidratação do octanol, onde o catalisador calcinado a temperatura de 500 °C apresentou a maior densidade de sítios ácidos de Lewis e alcançou o maior rendimento para o 1-octeno (59,6%) dentre todos os catalisadores testados. No entanto, também apresentou uma queda na quantidade de sítios ácidos e na seletividade da reação nos catalisadores calcinados em temperaturas superiores a 750 °C devido a mudanças na fase cristalina da alumina, indicando que a temperatura de calcinação permitiu melhorar a performance da reação até uma certa temperatura (500 °C).

Com isso, as propriedades físico-químicas da alumina ácida, como alta estabilidade térmica e alta área superficial, aliada com o controle de parâmetros reacionais como a temperatura de reação e a modificação das propriedades ácidas da superfície, tornam dela um ótimo catalisador para a reação de desidratação de álcool, obtendo ótimos resultados na atividade catalítica e seletividade para olefinas α -lineares.

3.6. Hidrogenação de olefinas

A hidrogenação de olefinas é uma reação de redução que consiste na adição de hidrogênio a uma ligação dupla na cadeia carbônica, transformando assim um alceno em um alceno (Figura 09).

Figura 09 – Reação de hidrogenação de olefinas



Fonte: Autoria própria

Essa reação é de extrema importância na síntese orgânica e para diversas indústrias, como farmacêutica, alimentícia e petroquímica. Na indústria petroquímica, essa reação é utilizada para produzir produtos mais estáveis, prevenindo a formação de goma durante o armazenamento de combustíveis, como a gasolina ou o querosene de aviação, e no hidrocraqueamento do petróleo.

A reação de hidrogenação de olefinas é uma reação exotérmica, ou seja, libera calor para o ambiente durante o decorrer da reação. Tal liberação de calor ocorre devido à quebra de uma ligação π C-C e uma ligação H-H para a formação de duas ligações sigmas C-H. Apesar de ser termodinamicamente favorável, essa reação apresenta uma cinética lenta. Desse modo, para a reação ser viável, é necessário a utilização de catalisadores. O catalisador reduz a energia de ativação ao enfraquecer a ligação H-H, o que torna a reação viável em temperatura ambiente.

Existem dois tipos de catalisadores para esse tipo de reação: catalisadores homogêneos, como o catalisador de Wilkinson, e catalisadores heterogêneos. Na hidrogenação, os catalisadores homogêneos são preferidos quando se busca alta seletividade, enquanto os heterogêneos são mais utilizados industrialmente pela facilidade de separação e menor custo operacional.

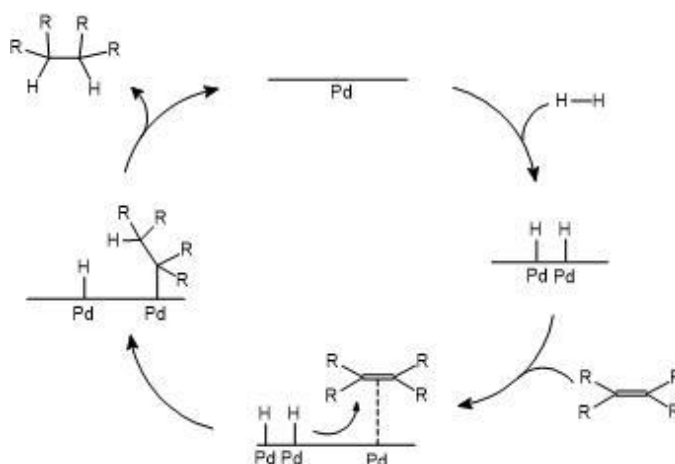
Nos catalisadores de metais suportados, o paládio (Pd), a platina (Pt) ou o níquel (Ni) são os metais mais comuns para essa reação. Tais metais de transição são ricos em elétrons e, conseqüentemente, conseguem ativar a ligação sigma da molécula de hidrogênio para formar hidretos ligados ao metal, que são mais reativos do que o próprio hidrogênio molecular para a reação com a olefina. Além disso, os metais de transição adsorvem as olefinas mais facilmente através de sua ligação π C=C (MAO et al, 2021).

Dentre os catalisadores de metais suportados, os catalisadores de paládio suportados são amplamente utilizados na indústria de química fina, sendo responsáveis por cerca de 75% das reações de hidrogenação. Isso deve-se ao fato de que o paládio demonstra uma propriedade superior de adsorção de hidrogênio em comparação a outros catalisadores de metais suportados, como o catalisador de níquel de Raney, na reação de hidrogenação de olefinas, permitindo assim que ele possa ser empregado em temperaturas e pressões mais baixas de reação. (MIRONENKO et al, 2020).

A escolha do suporte adequado para a dispersão e adsorção do metal na superfície é fundamental para a atividade catalítica e seletividade da reação, uma vez que a natureza do suporte pode afetar o estado de oxidação do paládio suportado, a adsorção do substrato na superfície e os processos de transferência de massa. Desse modo, como a reação de hidrogenação de olefinas ocorre na superfície do catalisador, os suportes utilizados envolvem materiais com elevada área superficial, como carvão ativado e alumina. Os materiais a base de carbono, como o carvão ativado, apresentam diversas vantagens e, portanto, são amplamente utilizados na indústria de química fina como suporte para o paládio devido a sua elevada área superficial, que permite uma alta atividade catalítica, sua estrutura de poros bem definida, que proporciona uma transferência de massa eficiente, e sua alta resistência química a ácidos e bases fortes. Além disso, devido à sua alta estabilidade, é possível realizar o processo de reciclo e reutilização do catalisador com pouca perda da atividade catalítica (MIRONENKO et al, 2020).

O mecanismo dessa reação inicia-se pela difusão do gás hidrogênio do meio reacional até as camadas superficiais do catalisador de paládio, onde ocorre a quebra homolítica da ligação H-H, formando hidretos de paládio. Em seguida, a olefina também é adsorvida na superfície do catalisador através da ligação π C-C. Desse modo, com o hidreto e o alceno próximos um do outro, a ligação π C-C se rompe e forma-se uma ligação σ C-H, resultando assim em uma ligação Pd-C. Por fim, a segunda ligação C-H se forma, formando o alceno e, sem a ligação π , o produto se dissocia do metal e o paládio retorna ao ciclo catalítico (Figura 10). A etapa determinante dessa reação é a adsorção dissociativa da ligação H-H na superfície do metal. Além disso, como a reação ocorre na superfície do metal esta reação ocorre com adição syn, ou seja, as duas ligações σ C-H são formadas na mesma face do alceno (MATTSON et al, 2013).

Figura 10 – Mecanismo de hidrogenação de olefinas catalisada por Pd/C



Fonte: Autoria própria

Os catalisadores de paládio suportados permitem controlar a atividade catalítica e a seletividade da reação por meio da modificação na estrutura do suporte, como a adição modificadores inorgânicos, e na formação e tamanho das partículas de paládio (RIVERA-CÁRCAMO et al, 2021).

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados como substrato em cada etapa deste trabalho são: octanoato de metila (99%, Sigma Aldrich), dodecanoato de metila (99,5%, Sigma Aldrich), 1-octanol (99%, Sigma Aldrich), 1-dodecanol (99%, Sigma Aldrich) e 1-octeno (98%, Sigma Aldrich).

Os solventes utilizados neste trabalho incluem: undecano (>99%), tetraidrofurano (>99,9%, anidro), tolueno (>99,8%, anidro) e anisol (>99,7%, anidro), todos da Sigma Aldrich.

Os catalisadores utilizados neste trabalho são:

- Diclorobis(2-(difenilfosfino)etilamina)rutênio(II) (**Ru-1**) (95 %, Sigma Aldrich)
- Diclorotrifenilfosfino[2-(difenilfosfino)-N-(2-piridinilmetil)etanamina]rutênio(II) (**Ru 2**)
- Diclorotrifenilfosfino[bis(2-(etiltio)etil)amina]rutênio(II) (**Ru-3**)
- Di[2-(difenilfosfino)etil]amina}carboxilcloridridorutênio(II) (**Ru-4**) (95%, Sigma Aldrich)
- Gama-alumina (γ -Al₂O₃) em esferas (Sazol)
- Paládio em carvão ativado (5% wt., Degussa Hulls)

Na etapa de hidrogenação de ésteres, as bases utilizadas nos testes foram: metóxido de sódio (95%, Sigma Aldrich) e tert-butóxido de potássio (95%, Sigma Aldrich).

Na etapa de desidratação do álcool, foi utilizado carbeto de silício na coluna de desidratação.

4.2. Hidrogenação do éster com catalisador de rutênio com ligantes do tipo pinça

Na etapa de hidrogenação do éster, os experimentos foram realizados em uma caixa seca (Glove Box MBRAUN UNILAB PRO) sob atmosfera inerte de argônio utilizando vials de 4 mL contendo uma barra magnética. Os ésteres utilizados também necessitaram de um tratamento para a retirada de água e oxigênio. O tratamento foi realizado com 2,5 %m/m de magnesol e 2,5 %m/m de alumina sob aquecimento de 80 °C e agitação durante 2 horas. Em seguida, foram destilados em um destilador

kugelrohr, coletados sob atmosfera inerte de argônio e armazenados para uso na caixa seca.

Para a montagem da reação, em cada vial, foi adicionado o substrato (éster metílico), o undecano (padrão interno), uma base, uma solução do catalisador de rutênio e o solvente. A solução do catalisador foi preparada em uma concentração de 1 mg/mL, através da medida da massa do catalisador em uma balança seguida pela solubilização da mesma no mesmo solvente utilizado no meio reacional. Em reações sem solvente, o solvente utilizado na preparação da solução de catalisador foi o anisol.

Após o término da montagem da reação nos vials, três frascos por vez foram colocados em uma autoclave de aço inoxidável adaptado com um bloco de alumínio de três cavidades e o reator foi fechado. A autoclave foi então pressurizada com hidrogênio e introduzida em uma chapa aquecedora com agitação magnética contendo um bloco de alumínio com temperatura controlada. Após o tempo de reação estipulado, o reator foi resfriado sob uma corrente de água e a pressão foi liberada em uma capela de exaustão.

Por fim, após o reator ser aberto, foram preparadas alíquotas a partir das reações de cada vial. As alíquotas foram preparadas pipetando 100 μ L da reação de cada vial e diluindo em 1 mL de anisol. Em seguida, as alíquotas foram injetadas em um cromatógrafo à gás (Shimadzu GC 2010 Plus) equipado com um injetor automático, uma coluna polar Carbowax (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 μ m de espessura de filme) e um detector de ionização de chama (FID).

Figura 11 – Caixa seca e autoclave utilizados na reação de hidrogenação de éster



Fonte: Autoria própria

4.3. Desidratação do álcool com alumina

Na etapa de desidratação do álcool, os testes foram realizados em um sistema de desidratação composto por uma bomba de infusão, um controlador de fluxo do gás de arraste e um forno tubular contendo uma coluna de desidratação (Figura 12). A coluna de desidratação foi preenchida com 0,72 gramas de alumina ácida posicionada no centro da coluna e as extremidades foram preenchidas com carbeto de silício.

Para a montagem da reação, uma seringa de 20 mL contendo o substrato (álcool primário) foi acoplada na bomba de infusão (Bomba de infusão KDS 100). Então, a bomba de infusão foi configurada com a medida do diâmetro da seringa, em milímetros, a quantidade de volume a ser injetada, em mL, e a taxa de injeção do substrato no sistema, em mL/h. Em seguida, o controlador de fluxo de argônio (MKS 247D) foi ajustado para o fluxo escolhido, em mL/min. E então, o forno tubular (Thermo Scientific Lindberg Blue M) contendo a coluna de desidratação foi aquecido até a temperatura desejada e aguardou-se 30 minutos para a estabilização da temperatura.

Após a programação dos equipamentos ser finalizada, o sistema de desidratação foi iniciado. A coleta do produto da reação foi feita por um schlenk posicionado no fim do sistema de desidratação e conectado a uma capela de exaustão. Após a coleta dos produtos da reação, foram preparadas alíquotas pipetando 100 μ L da reação e diluindo em 1 mL de anisol. As alíquotas foram injetadas em um cromatógrafo à gás (Shimadzu GC 2010 Plus) equipado com um injetor automático, uma coluna capilar apolar RTx-5MS (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de filme) e um detector de ionização de chama (FID).

Figura 12 – Sistema de Desidratação do álcool



Fonte: Autoria própria

4.4. Hidrogenação da olefina com paládio suportado em carbono

Na etapa da hidrogenação da olefina, os experimentos foram realizados em um reator de aço inoxidável de 100 mL contendo uma barra magnética. No reator, foram adicionados o substrato (olefina), o catalisador e o solvente da reação. O catalisador utilizado nessa reação foi o catalisador heterogêneo de paládio suportado em carbono 5% em massa.

Após o término da montagem da reação, o reator foi fechado e pressurizado com gás hidrogênio. Em seguida, o reator foi introduzido em uma chapa de aquecimento com agitação magnética contendo um bloco de alumínio e temperatura controlada. Após o tempo de reação estipulado, o reator foi resfriado sob uma corrente de água e a pressão foi liberada em uma capela de exaustão.

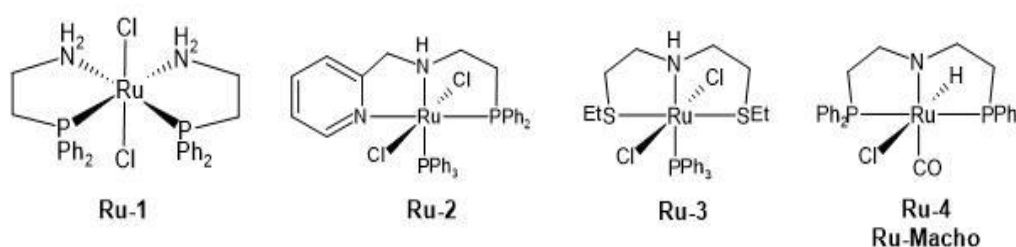
Por fim, após o reator ser aberto, o catalisador de paládio suportado em carbono foi filtrado e separado do produto da reação com auxílio de uma pipeta de Pasteur com um algodão na ponta e, em seguida, foi preparada uma alíquota pipetando 100 μ L do produto da reação e diluindo em 1 mL de anisol. As alíquotas foram injetadas em um cromatógrafo à gás (Shimadzu GC2010 Plus) equipado com um injetor automático e com uma coluna polar Carbowax (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 μ m de espessura de filme).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Hidrogenação do éster com catalisador de rutênio com ligante do tipo pinça

Na primeira etapa deste trabalho, foi realizado um estudo comparativo envolvendo quatro catalisadores comerciais à base de rutênio (**Ru-1**, **Ru-2** e **Ru-3** e **Ru-4**) (Figura 13) na redução de ésteres, como octanoato de metila, utilizando baixas cargas catalíticas.

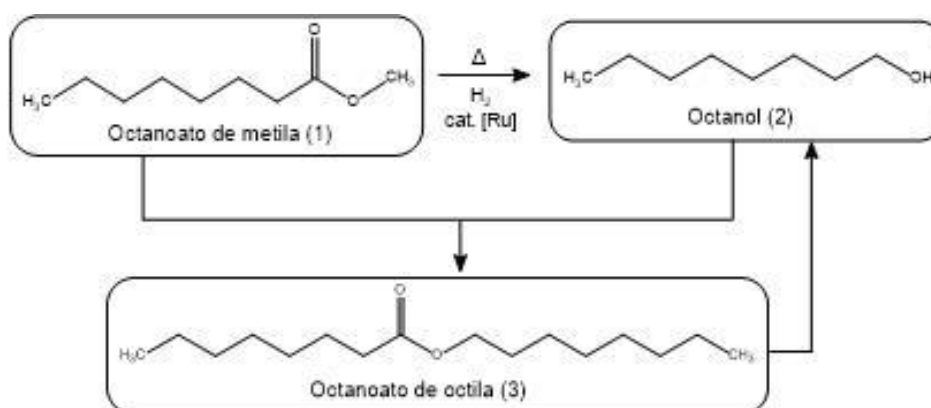
Figura 13 – Catalisadores de rutênio utilizados na hidrogenação do éster



Fonte: Autoria própria

Além da reação de hidrogenação principal, na qual o octanoato de metila (**1**) é convertido em octanol (**2**), a presença da base favorece uma reação paralela de transesterificação entre o octanol formado e o substrato não reagido. O produto dessa reação é o octanoato de octila (**3**), que, ao final do processo, é completamente convertido em duas moléculas de octanol (Figura 14).

Figura 14 – Reação de hidrogenação de ésteres e reação paralela de transesterificação



Fonte: Autoria própria

Os testes iniciais desta etapa foram selecionados a partir dos resultados obtidos no trabalho de Passos, et. al, envolvendo a hidrogenação do octanoato de metila, onde o catalisador Ru-2 apresentou maior atividade catalítica na redução de compostos carbonílicos em comparação aos catalisadores Ru-1 e Ru-3. Sendo assim, os experimentos foram iniciados utilizando uma proporção Substrato:Catalisador (S:C) de 1:2.000, sob 50 bar de H₂ e a 70 °C em tetraidrofurano (THF) como solvente. Nessas condições, após uma hora de reação, foi obtida uma conversão de 94%, com seletividade de 90% para o octanol. (Tabela 02, Entrada 01)

Devido à alta eficiência do catalisador, foi realizada uma redução de 10 vezes na proporção Substrato:Catalisador (S:C = 1:20.000) acompanhado de um aumento no tempo de reação para 4 horas. Mesmo com a diminuição na carga catalítica, o catalisador Ru-2 manteve um ótimo desempenho, obtendo uma conversão de 86%. (Tabela 02, Entrada 02)

Com o objetivo de investigar o desempenho do Ru-2 em cargas catalíticas ainda mais baixas, foram realizados testes em tolueno e anisol, escolhidos por possuírem ponto de ebulição superior ao do THF. Tal mudança de solvente foi necessária, uma vez que a redução da carga catalítica seria compensada pelo aumento de temperatura do meio reacional e, como o THF possui baixo ponto de ebulição, as reações realizadas em temperaturas mais altas do que 100 °C resultavam em espalhamento do solvente no reator. Assim, foi realizada a redução da proporção de S:C para 1:50.000 acompanhada de um aumento da temperatura para 100 °C e do tempo de reação para 24 horas.

Tabela 02 - Reação de hidrogenação do octanoato de metila usando Ru-2 em diferentes solventes e diferentes cargas catalíticas. ^[a]

Entrada	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Solvente	Proporção S:C	Conversão (%) ^[b]	Seletividade (%) ^{[b],[c]}	
						2	3
1	1	70	THF	2.000	94	90	10
2	4	70	THF	20.000	86	77	23
3	4	100	THF	20.000	94	78	22
4	4	100	Tolueno	20.000	80	69	31
5	24	100	Tolueno	50.000	65	50	50
6	24	100	Anisol	50.000	90	82	18

Condições reacionais: ^[a]1 = 4 mmol, NaOMe (5 mol %), Ru-2, 50 bar H₂. ^[b]Conversão e seletividade foram calculadas por CG usando undecano (2 mmol) como padrão interno.

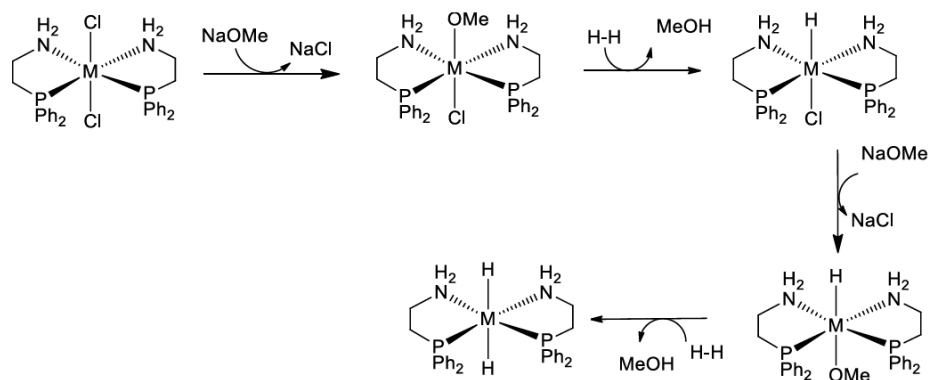
^[c]Fundamentado em um mol de 1a incorporado ao produto.

1 – Octanoato de metila. 2 – Octanol. 3 – Octanoato de Octila

Nas condições reacionais testadas, o anisol apresentou o melhor desempenho entre os três solventes testados (Tabela 02, Entrada 06). A diferença observada na reatividade do catalisador nos diferentes solventes pode estar relacionada às suas polaridades distintas e, adicionalmente, à interação entre o solvente e o complexo catalítico. Considerando que o anisol e o THF possuem maior polaridade em comparação ao tolueno, é plausível que tenha ocorrido um efeito de estabilização do álcool mediado por ligações de hidrogênio.

Após a avaliação do desempenho do catalisador Ru-2 em condições de baixa carga catalítica, foi realizado um estudo sobre a influência da natureza da base na reação. A presença de uma base no meio reacional desempenha um papel essencial para a ativação do catalisador, uma vez que atua como mediadora na remoção do cloro da esfera de coordenação do catalisador e permitindo a adição oxidativa do hidrogênio (Figura 15).

Figura 15 – Ativação do catalisador pela base



Fonte: Adaptada de Passos, L. H. R.

Sendo assim, sob condições de carga catalítica igual ou inferior a S/C = 50.000, foram realizados testes comparativos entre o metóxido de sódio (NaOMe) e o tert-butóxido de potássio (K^tBu) na ativação do catalisador Ru-2. O metóxido de sódio (NaOMe) apresentou melhor desempenho em comparação ao tert-butóxido de potássio em anisol. (Tabela 03, Entrada 1 versus Entrada 2) Com isso, também foi avaliado a influência da concentração da base na atividade catalítica do sistema reacional, variando a concentração de metóxido de sódio. A redução na quantidade de base teve um impacto significativo no desempenho catalítico do sistema, ressaltando a importância da base para a eficiência da reação. (Tabela 03, Entrada 3,4,5 versus Entrada 7,8,9)

Reduzindo a carga catalítica para S/C = 60.000 e elevando a temperatura da reação para 120°C, a superioridade do NaOMe tornou-se mais evidente, obtendo uma conversão de 94% e seletividade de 85% para o octanol (Tabela 03, Entrada 04). Com uma redução adicional da carga catalítica para S/C = 75.000, foi possível obter uma conversão de 63% e uma seletividade de 45%, utilizando anisol como solvente e NaOMe como base (Tabela 03, Entrada 05). Este resultado é particularmente relevante, uma vez que o anisol é classificado como um solvente de baixo impacto ambiental segundo o guia GSK de solventes verdes.

Tabela 03 – Variação da natureza e concentração da base em anisol ^[a]

Entrada	Temperatura (°C)	Base	Concentração Base (mol %)	Proporção S:C	Conversão (%) ^[b]	Seletividade (%) ^{[b],[c]}	
						2	3
1	100	NaOMe	5	50.000	90	82	18
2	100	KOtBu	5	50.000	85	74	26
3	120	NaOMe	5	50.000	97	90	10
4	120	NaOMe	5	60.000	94	85	15
5	120	NaOMe	5	75.000	63	45	55
6	120	NaOMe	2	50.000	57	45	55
7	120	NaOMe	2	60.000	56	45	55
8	120	NaOMe	2	75.000	37	29	71

Condições reacionais: ^[a] 1 = 4 mmol, Base (5 mol %), Anisol (2 mL), Ru-2, 50 bar H₂, 24 h.

^[b] Conversão e seletividade foram calculadas por CG usando undecano (2 mmol) como padrão interno. ^[c] Fundamentado em um mol de 1a incorporado ao produto.

1a- Octanoato de metila. 2 – Octanol. 3 – Octanoato de Octila

Após a conclusão dos estudos envolvendo diferentes bases, foi realizado um experimento reduzindo a pressão de hidrogênio de 50 bar para 30 bar. Essa diminuição resultou em uma queda significativa na eficiência catalítica, atribuída à redução da difusão de hidrogênio no solvente, o que consequentemente diminuiu sua concentração na fase reacional. (Tabela 04)

Tabela 04 – Variação da Pressão ^[a]

Entrada	Pressão (bar)	Conversão (%) ^[b]	Seletividade (%) ^{[b],[c]}	
			2	3
1	50	68	51	49
2	30	35	19	81

Condições reacionais: ^[a] 1 = 4 mmol, NaOMe (5 mol%), Tolueno (2 mL), Ru-2 (1:50.000), 100°C, 50 bar H₂, 24 h. ^[b] Conversão e seletividade foram calculadas por CG usando undecano (2 mmol) como padrão interno. ^[c] Fundamentado em um mol de 1 incorporado ao produto.

1 – Octanoato de metila. 2 – Octanol. 3 – Octanoato de Octila.

Além disso, foi realizado um estudo sobre a necessidade de solvente no meio reacional, uma vez que o solvente desempenha um papel fundamental na reação química, não apenas ao dissolver o catalisador e o substrato, mas também ao influenciar a energia do estado de transição envolvido na catálise. Essa interação pode impactar a seletividade do processo, favorecendo ou prejudicando o resultado. Embora teoricamente atuem como espécies inertes, os solventes podem interagir com o centro metálico do catalisador, modificando sua atividade. Contudo, uma das principais desvantagens do uso de solventes em processos reacionais é a necessidade de etapas adicionais para sua separação, o que aumenta o custo operacional. Nesse contexto, foi investigado o desempenho dos catalisadores de rutênio em reações conduzidas sem a utilização de solvente.

Nas reações de hidrogenação do octanoato de metila, utilizando o catalisador Ru-2 com uma carga catalítica de S/C = 50.000, sob 120°C, 50 bar de H₂ e NaOMe como base, sem solvente, foi obtida uma conversão de 97% com seletividade próxima de 90% após 24 horas (Tabela 05, Entrada 04). Com base no alto desempenho catalítico na redução do octanoato de metila, a carga catalítica foi reduzida para S/C = 60.000. Mesmo com essa redução significativa, foi possível obter uma conversão de 93%, com seletividade de 80% (Tabela 05, Entrada 05). Por fim, ao reduzir ainda mais a carga catalítica para S/C = 75.000, a conversão permaneceu satisfatória (85%) (Tabela 05, Entrada 06).

Tabela 05 – Comparação entre reações feitas em anisol e sem solvente ^[a]

Entrada	Solvente	Proporção S:C	Conversão (%) ^[b]	Seletividade (%)	
				^{[b].} ^[c]	
				2	3
1	Anisol	50.000	97	90	10
2	Anisol	60.000	94	85	15
3	Anisol	75.000	63	45	55
4	Puro	50.000	97	90	10
5	Puro	60.000	93	80	20
6	Puro	75.000	81	65	35

Condições reacionais: ^[a]1 = 4 mmol, NaOMe (5 mol%), Sem solvente, Ru-2, 120°C, 50 bar H₂, 24 h. ^[b]Conversão e seletividade foram calculadas por CG usando undecano (2 mmol) como padrão interno. ^[c]Fundamentado em um mol de 1 incorporado ao produto.

1 – Octanoato de metila. 2 – Octanol. 3 – Octanoato de Octila.

Com base na observação de que as reações realizadas na ausência de solvente apresentaram melhor desempenho em comparação àquelas conduzidas na presença de solvente, foi realizado um estudo comparativo entre quatro catalisadores de rutênio em condições sem solvente.

Entre os catalisadores avaliados, Ru-2 e Ru-4 destacaram-se, exibindo os melhores desempenhos. (Tabela 06, Entrada 3 e 4) Uma possível explicação para a superior estabilidade destes catalisadores está relacionada à sua estrutura molecular, que inclui um ligante quelante do tipo PNN, onde o fósforo atua como um dos pontos de coordenação. Esse átomo possui forte interação com o centro metálico devido à doação eletrônica por retrodoação, o que fortalece a ligação ligante-metal e contribui para a maior estabilidade do ligante tipo pinça e, conseqüentemente, maior eficiência do sistema catalítico. Por outro lado, o catalisador Ru-3 contém um ligante do tipo SNS, que é mais lábil em comparação ao PNN, resultando em menor estabilidade. Enquanto, o catalisador Ru-1 apresentou conversões extremamente baixas e desempenho insatisfatório sob condições de baixa carga catalítica. Esse comportamento provavelmente está relacionado à menor estabilidade estrutural do Ru-1, que possui ligantes menos robustos em comparação aos catalisadores contendo ligantes do tipo pinça.

Tabela 06 – Comparação entre catalisadores de rutênio ^[a]

Entrada	Catalisador	Conversão (%) ^[b]	Seletividade Produtos (%) ^{[b].[c]}	
			2	3
1	Ru-1	8	1	99
2	Ru-2	94	82	18
3	Ru-3	36	17	83
4	Ru-4	84	71	29

Condições reacionais: ^[a]1 = 4 mmol, NaOMe (5 mol%), Sem solvente, Proporção Sub:Cat 1:60.000, 120°C, 50 bar H₂, 24 h. ^[b] Conversão e seletividade foram calculadas por CG usando

undecano (2 mmol) como padrão interno. ^[c] Fundamentado em um mol de 1 incorporado ao produto.

1 – Octanoato de metila. 2 – Octanol. 3 – Octanoato de Octila

A melhor condição para a hidrogenação do octanoato de metila foi obtida utilizando uma proporção S:C de 1:60.000, sob 50 bar de H₂ à 120 °C com 5 mol% de base (NaOMe) em um sistema sem solvente por 24 horas. Sob as mesmas condições reacionais, foi realizada a hidrogenação do dodecanoato de metila para obtenção do dodecanol, o produto de interesse desta etapa do trabalho, utilizando o catalisador Ru-2 e Ru-4. (Tabela 07)

Tabela 07 – Comparação entre os catalisadores na hidrogenação do dodecanoato de metila ^[a]

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)	
			2	3
1	Ru-2	97	92	8
2	Ru-4	91	83	17

Condições reacionais: ^[a]1 = 4 mmol, NaOMe (5 mol%), Sem solvente, Proporção Sub:Cat 1:60.000, 120°C, 50 bar H₂, 24 h. ^[b] Conversão e seletividade foram calculadas por CG usando undecano (2 mmol) como padrão interno. ^[c] Fundamentado em um mol de 1 incorporado ao produto.

1 – Dodecanoato de metila. 2 – Dodecanol. 3 – Dodecanoato de Dodecila

O sistema catalítico apresentou um desempenho excelente na hidrogenação do dodecanoato de metila para ambos os catalisadores, embora o catalisador Ru-2 mostrou-se mais eficiente do que o catalisador Ru-4. Com essas condições reacionais, foi obtida uma conversão de 97% e uma seletividade de 92% para o dodecanol (Tabela 07, Entrada 01).

5.2. Desidratação do álcool com alumina

Na segunda etapa deste trabalho, os testes foram iniciados utilizando um fluxo de injeção de 10 mL por hora de octanol na coluna de desidratação, sob 300 °C e 100 mL/min de fluxo de gás de arraste. Nessas condições, em 30 minutos, foi obtido uma conversão de 68,3% e uma seletividade 82,9% para a formação da olefina (Tabela 08, Entrada 01).

Vale ressaltar que as olefinas formadas na reação e utilizada no cálculo de seletividade incluem o 1-octeno e seus isômeros (cis 2-octeno e trans 2-octeno), uma vez que passam por um processo de isomerização da ligação dupla pela sequência de desidratação-hidratação-desidratação no sítio ácido do catalisador de alumina. No entanto, tal isomerização não apresenta um problema para este trabalho visto que as olefinas produzidas nesta etapa serão hidrogenadas a alcanos na próxima etapa.

Dado este resultado, foi realizada uma redução na taxa de injeção do substrato de 10 para 5 mL por hora. Como esperado, a redução na taxa de injeção aumentou a conversão de álcool e a seletividade para olefinas, atingindo 90,6% e 96,5%, respectivamente (Tabela 08, Entrada 02). Este resultado deve-se ao fato de que ocorreu um aumento no tempo de residência do octanol em contato com os sítios ácidos da alumina, permitindo assim que, uma maior quantidade de moléculas do octanol atinja a energia de ativação necessária para a reação. A alta seletividade para olefinas pode ser explicada pela temperatura de 300 °C da coluna, uma vez que, apesar do maior tempo de residência das moléculas de octanol favorecer a formação do éter pelo mecanismo bimolecular, a temperatura elevada da coluna conseguiu favorecer o equilíbrio da reação para o produto de interesse deste trabalho.

Com os resultados da variação da taxa de injeção do substrato, também foi realizada uma variação do fluxo de gás de arraste para avaliar seu impacto na reação. Para isso, foi realizada a redução no fluxo de argônio (gás de arraste desse sistema) de 100 para 50 mL por minuto. O fluxo de argônio também afeta o tempo de residência das moléculas em contato com os sítios ativos do catalisador, uma vez que controla a velocidade que o substrato será transferido ao longo da coluna de desidratação.

A redução no fluxo de gás de arraste para 50 mL por minuto não apresentou um impacto significativo no resultado obtido da reação (Tabela 08, Entrada 03), que pode ser explicado pela redução da taxa de injeção do substrato e a temperatura da reação que permitiram uma otimização do sistema. Como o objetivo desta parte do trabalho é otimizar o sistema catalítico para a reação de desidratação, não foi considerado necessário realizar um estudo no impacto do fluxo de gás de arraste com outras reações e optou-se por manter o menor fluxo de argônio, de 50 mL por minuto.

Tabela 08 – Variação do fluxo de injeção de substrato e do fluxo de gás de arraste na coluna de desidratação ^[a]

Entrada	Fluxo de Injeção (mL/h)	Fluxo de Argônio (mL/min)	Conversão (%) ^[b]	Seletividade (%) ^{[b],[c]}	
				5	6
1	10	100	68,3	82,9	17,1
2	5	100	90,6	96,5	3,5
3	5	50	90,7	95,0	5,0

Condições reacionais: ^[a] Al₂O₃ (0,72 g), 300 °C, 30 min. ^[b] Conversão e seletividade foram calculadas por CG usando undecano como padrão interno. ^[c] Fundamentado em um mol de 1 incorporado ao produto.

4 – Octanol. 5 – Octeno. 6 – Dioctil éter

Por fim, após os estudos da taxa de injeção e do fluxo de gás de arraste, foi desenvolvido um estudo do impacto da variação da temperatura na eficiência da reação de desidratação. Para isso, foi avaliado três temperaturas: 300 °C, 320 °C e 350°C, mantendo uma taxa de injeção de 5mL/h e um fluxo de gás de arraste de 50 mL/min. Nesse estudo foi possível observar que a seletividade para o éter diminui com o aumento da temperatura, enquanto a seletividade para a olefina aumenta juntamente com o aumento da temperatura. A temperatura de 350 °C apresentou o melhor resultado, alcançando uma conversão de 99,3% e uma seletividade para olefinas de 99,9%. (Tabela 09, Entrada 03)

Tabela 09 – Variação da temperatura da coluna na reação de desidratação do octanol ^[a]

Entrada	Temperatura (°C)	Conversão (%) ^[b]	Seletividade (%) ^{[b],[c]}	
			5	6
1	300	90,7	95,0	5,0
2	320	96,9	99,1	0,9
3	350	99,3	99,9	0,1

Condições reacionais: ^[a] Al₂O₃ (0,72 g), Fluxo de injeção: 5 mL/h, Fluxo de argônio: 50 mL/min, 2h. ^[b] Conversão e seletividade foram calculadas por CG usando undecano como padrão interno. ^[c] Fundamentado em um mol de 1 incorporado ao produto.

4 – Octanol. 5 – Octeno. 6 – Dioctil éter

O resultado obtido é consistente com a termodinâmica e a cinética esperada para a reação de desidratação de álcoois. O aumento da temperatura fornece maior energia para o sistema, permitindo que um número maior de moléculas atinja a energia de ativação necessária para a formação da olefina, que é mais elevada do que a energia de ativação para a formação de éteres, e, conseqüentemente, favorece a formação de olefinas. Além disso, a formação da olefina é uma reação endotérmica e promove uma variação positiva da entropia do sistema, de modo que o aumento da temperatura do sistema desloca o equilíbrio termodinâmico para a produção do alceno. Com isso, o aumento da temperatura faz com que a reação seja direcionada quase completamente para o mecanismo de eliminação unimolecular concertado e, portanto, para a formação do produto de interesse.

A melhor condição encontrada para a desidratação do octanol foi utilizando uma taxa de injeção de 5 mL/h, um fluxo de gás de arraste de 50 mL/min e uma temperatura de 350 °C. Sendo assim, as mesmas condições reacionais foram aplicadas na desidratação do dodecanol. Desse, modo foi possível obter um excelente desempenho do sistema catalítico para o produto de interesse, com uma conversão de 99,9% e uma seletividade de 99,8% para o dodeceno.

5.3. Hidrogenação da olefina com paládio suportado em carbono

Na terceira etapa deste trabalho, os testes foram realizados utilizando paládio sob carbono (Pd/C) como catalisador para a hidrogenação das olefinas. Sendo assim, o primeiro ensaio foi feito utilizando uma carga de 5%*m/m* de catalisador Pd/C, sob 50 °C e 5 mL de solvente. Nessas condições, obteve-se 100% de conversão do alceno em alceno (Tabela 10, Entrada 01). Com base no excelente desempenho, foi realizada a redução de 5 vezes da carga do catalisador, mantendo a temperatura a 50°C. Nesse teste, também foi trocado o tolueno pelo hexano como solvente para limitar a adsorção competitiva da superfície do paládio, uma vez que o hexano tem interação mais fraca com o paládio do que o tolueno, permitindo que os sítios ativos do catalisador fiquem disponíveis para o octeno. Mesmo com a redução de 5 vezes, a reação ainda atingiu 100% de conversão (Tabela 10, Entrada 02).

Após a redução da carga do catalisador, foi realizado uma avaliação da diminuição da temperatura na eficiência da reação. Para isso, foi realizado uma

diminuição da temperatura de 50 °C para 30 °C. A redução da temperatura não apresentou um impacto significativo na conversão do octeno, obtendo uma conversão de 99% (Tabela 10, Entrada 03).

Além da redução da temperatura, foi avaliado a necessidade do uso de solvente na reação. Os solventes desempenham um papel fundamental nas reações químicas, auxiliando na difusão de gases, como o gás hidrogênio, da fase gasosa para a fase líquida, onde se encontra a superfície do catalisador metálico, onde será adsorvido.

Com isso, foi possível demonstrar que a presença ou ausência de solvente no meio reacional não impactou na conversão do sistema (Tabela 10, Entrada 03 versus 04). Isso demonstra que o próprio substrato tem a capacidade de realizar a difusão do gás até a superfície do catalisador sem perda de desempenho do sistema. Além disso, a remoção do solvente do meio reacional torna o sistema mais ambientalmente amigável e aumenta a probabilidade de colisões efetivas do octeno com o hidrogênio na superfície do catalisador.

Considerando os resultados até o momento e com o objetivo de reduzir ainda mais a carga de catalisador no meio reacional, foi realizada a redução de 10 vezes na quantidade de Pd/C, de 1% para 0,1% m/m. Essa redução de 10 vezes, prejudicou significativamente a conversão do substrato, diminuindo para 79% (Tabela 10, Entrada 04 versus 05). Tal impacto negativo pode ser explicado pela diminuição de sítios ativos do catalisador disponíveis para realizar a reação de hidrogenação, de modo que se torna um fator limitante da reação, na temperatura de 30 °C com 2 horas de reação.

Em busca de melhorar o desempenho anterior, foi realizado o aumento da temperatura para 60°C, obtendo uma conversão de 100% do substrato, mesmo utilizando uma carga catalítica de 0,1% m/m de Pd/C. (Tabela 10, Entrada 06). O aumento da temperatura fornece uma maior quantidade de energia para o sistema e, conseqüentemente, promove uma maior velocidade nas etapas de adsorção e dessorção do substrato na superfície do catalisador, aumentando o desempenho do sistema catalítico apesar da baixa quantidade de catalisador.

Tabela 10 – Reação de hidrogenação da olefina com catalisador de Pd/C ^[a]

Entrada	Temperatura (°C)	Concentração		Conversão (%) ^[b]	Seletividade (%) ^{[b],[c]}
		Pd/C (%m/m)	Solvente		
1	50	5	Tolueno	100	100
2	50	1	Hexano	100	100
3	30	1	Hexano	99	100
4	30	1	Puro	100	100
5	30	0,1	Puro	79	100
6	60	0,1	Puro	100	100

Condições reacionais: ^[a]1 = 17 mmol, 40 bar H₂, 2 h. ^[b] Conversão e seletividade foram calculadas por CG usando undecano como padrão interno. ^[c] Fundamentado em um mol de 1 incorporado ao produto.

Sob as condições reacionais de 0,1% m/m de Pd/C, 60 °C, sem solvente, 40 bar de H₂ e 2 horas de reação, foi avaliado a eficiência da reação de hidrogenação do dodeceno. Nessas condições, obteve-se um excelente desempenho do sistema catalítico, alcançando 100% de conversão do dodeceno em dodecano.

5.4. Propriedades do dodecano como aditivo para querosene de aviação

O querosene de aviação possui especificações rigorosas com relação as suas propriedades físico-químicas. Os limites máximos e mínimos permitidos para as propriedades físico-químicas do querosene de aviação são estabelecidos e fiscalizados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e devem estar conforme a legislação para ser liberado para uso em aeronaves (Tabela 11). Tais especificações rigorosas tem o objetivo de garantir a qualidade e eficiência energética do combustível bem como a segurança na prevenção de acidentes, que são refletidas em propriedades como: poder calorífico, densidade, ponto de congelamento, viscosidade, entre outras.

Tabela 11 - Valores das propriedades físico-químicas do querosene de aviação (QAV) estabelecidos pela ANP

Propriedades do QAV	Limites estabelecidos
Massa específica a 20 °C	771,3 a 836,6 kg/m ³
Poder calorífico, mín.	42,8 MJ/kg
Ponto de fulgor, mín.	38 °C
Ponto de congelamento, mín.	- 47 °C
Viscosidade a 20 °C, máx.	8,0 mm ² /s
Condutividade elétrica	50 a 600 pS/m
Corrosividade ao cobre, máx.	1

Fonte: ANP - Adaptada

O querosene de aviação possui em sua composição química uma mistura de hidrocarbonetos com cerca de 70% de alcanos, incluindo alcanos lineares, ramificados e cíclicos, com cadeias de 8 a 16 carbonos. Considerando esta faixa de cadeia, o dodecano tem potencial aplicação para substituição parcial do querosene de aviação de origem fóssil. No entanto, para avaliar sua aplicação, as propriedades físico-químicas do dodecano devem ser avaliadas de acordo com sua correspondência com o querosene de aviação (Tabela 12).

Tabela 12 – Valores das propriedades físico-químicas do dodecano

Propriedade do dodecano	Valores
Densidade	0,753 g/mL
Poder calorífico	44,1 MJ/kg
Ponto de fusão	- 9,6 °C
Ponto de ebulição	216,3 °C
Ponto de fulgor	70 °C
Viscosidade	1,98 mm ² /s

Fonte: Zhou, et al. - Adaptada

Embora o dodecano apresente um baixo ponto de fusão (-9,6 °C) em relação ao ponto de congelamento requerido para o querosene de aviação (-47 °C), seu poder calorífico (44,1 MJ/kg) é superior ao valor determinado pela legislação (42,8 MJ/kg). Sendo assim, o dodecano como componente de uma mistura de hidrocarbonetos “drop-in”, que incluem alcanos ramificados para aumentar o ponto de congelamento,

pode ser utilizado como aditivo no querosene de aviação como aditivo para melhoria de combustão e para redução da emissão de dióxido de carbono, uma vez que tem sua origem de biomassa.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível realizar a rota de síntese proposta para o dodecano a partir do dodecanoato de metila. A otimização dos sistemas catalíticos de cada etapa do trabalho: hidrogenação do éster, desidratação do álcool e hidrogenação da olefina foi possível através do estudo da variação dos parâmetros condizentes com cada reação, como: quantidade de catalisador, temperatura da reação, uso de solventes, entre outros. Os resultados obtidos demonstraram excelentes desempenhos em relação à conversão do substrato e a seletividade para os produtos de interesse, principalmente na etapa de hidrogenação de éster.

Na hidrogenação do dodecanoato em dodecanol, a otimização do sistema catalítico utilizando o catalisador Ru-2 alcançou uma conversão do éster de 97% e uma seletividade de 92% para o álcool, em um sistema sem solvente e com baixa carga catalítica (proporção substrato:catalisador de 1:60.000). Na desidratação do dodecanol em dodeceno, o sistema catalítico utilizando alumina como catalisador alcançou 99,9% de conversão e 99,8% de seletividade para a olefina. Por fim, na hidrogenação do dodeceno em dodecano, o sistema catalítico utilizando paládio suportado em carbono também apresentou um excelente resultado, atingindo uma conversão de 100% para o alceno com 0,1% m/m de Pd/C.

Com isso, através da rota proposta, foi possível obter a produção do dodecano de forma eficiente e este, por sua vez, pode ser aplicado como aditivo no querosene de aviação para reduzir as emissões de dióxido de carbono.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2022: Mitigation of climate change. 2022. p. 1052-1070.
- [2] Khan, M. Anwar, H., et al. Investigation of Biofuel as a Potential Renewable Energy Source. *Atmosphere*. Vol. 12. 2021. p. 1289. doi.org/10.3390/atmos12101289.
- [3] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 856, de 22 de outubro de 2021. Estabelece as especificações dos querosenes de aviação JET A e JET A-1, dos querosenes de aviação alternativos e do querosene de aviação C (JET C), e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializam esses produtos em território nacional. Publicada no Diário Oficial da União em 25 out. 2021.
- [4] Yang, J. Xin, Z., et al. An overview on performance characteristics of bio-jet fuels. *Fuel*. Vol. 237. 2019. p. 916-936. doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.079.
- [5] Ryczynski, J. Kierzkowski, A. et al. Exploring the possibilities of using bio-additives in military aviation fuels. *Aviation*. Vol. 28. 2024. p.16-25. 2024. doi.org/10.3846/aviation.2024.20880.
- [6] Iakovlieva A., Vovk O., Boichenko S., et al.. Physical-chemical properties of jet fuel blends with components derived from rapeseed oil. *Chemistry and Chemical Technology*. Vol. 10. 2019. p. 485-492. doi.org/10.23939/chcht10.04.485.
- [7] Chuck, C. J. Donnelly, J. The compatibility of potential bioderived fuels with JetA 1 aviation kerosene. *Applied Energy*. Vol. 118. 2014. p. 83-91. doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.019.
- [8] Vogt, M. Langer, R. The Pincer Platform Beyond Classical Coordination Patterns. *European Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 2020. 2020. p. 3885–3898. doi.org/10.1002/ejic.202000513.
- [9] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Sustainable Aviation Fuels in Brazil: Future Perspectives. Rio de Janeiro: EPE, Departamento de Produtos de Petróleo e Biocombustíveis. 2024.
- [10] PETROBRAS. Querosene de Aviação – Informações Técnicas. Brasil. 2024
- [11] Rahmes, T., Kinder, J., et al. Sustainable bio-derived synthetic paraffinic kerosene (bio-spk) jet fuel flights and engine tests program results. 9th AIAA aviation technology,

- integration, and operations conference (ATIO) and aircraft noise and emissions reduction symposium (ANERS). USA, 2009. p. 7002. doi.org/10.2514/6.2009-7002
- [12] ATAG. Beginner's Guide to Aviation Biofuels. 2009.
- [13] Boeira, A. C. S. Síntese e Caracterização de Bioquerosene com Ênfase no Desenvolvimento de Métodos Analíticos para a Determinação de Elementos-traço por Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua e Chama. Dissertação de Mestrado. Instituto Federal do Rio Grande do Sul. 2022.
- [14] Silva, A. C. D. Uma Revisão sobre a Produção de Bioquerosene de Aviação a partir de Bioetanol via Rota ATJ. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2023.
- [15] Baumi, J.; Bertosse, C. M.; Guedes, C. L. B. Obtenção de Aditivo para Querosene de Aviação Através de Coproduto da Indústria Sucroalcooleira. Revista Virtual de Química. Volume 11. 2019. p. 1135-1149. doi.org/10.21577/1984-6835.20190078.
- [16] Cataluña, R. et al. Production process of di-amyI ether and its use as an additive in the formulation of aviation fuels. Fuel. Volume 228. 2018. p. 226-233. doi:10.1016/j.fuel.2018.04.167.
- [17] Chagas, S., Santos, D., et al. Light Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Derived from the Gueiroba (*Syagrus oleracea*) Kernel Oil to Blend with Jet-A1 Kerosene for Aviation Fuel. Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol. 34. 2023. p. 390-400. doi.org/10.21577/0103-5053.20220116.
- [18] Woortman, D., et al. Greener aromatic antioxidants for aviation and beyond. Sustainable Energy Fuels. Volume 4. 2020. p. 2153-2163. doi.org/10.1039/C9SE01148J.
- [19] Liu, Y. et al. Integrated Conversion of Cellulose to High-Density Aviation Fuel. Joule. Volume 3. 2019. p. 1028-1036. doi.org/10.1016/j.joule.2019.02.005.
- [20] Monteiro, R. R. C., et al. Production of Jet Biofuels by Catalytic Hydroprocessing of Esters and Fatty Acids: A Review. Catalysts. Volume 12, 2022. https://doi.org/10.3390/catal12020237.
- [21] Atkins, P. W. et al. Inorganic Chemistry. 5ª edição. 2010. p. 690-694.
- [22] Pham, J. et al. The key role of the latent N–H group in Milstein's catalyst for ester hydrogenation. Chemical Science. Volume 12. 2021. p. 8477-8492. Doi.org/10.1039.D1SC00703C.

- [23] Milstein, D. et al. Efficient Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Esters to Alcohols. *Angewandte Chemie International Edition*. Volume 45. 2006. p. 1113-1115. doi.org/10.1002/anie.200503771.
- [24] Zimmermann, A. Schorghumer, J. Waser, M. SNS-Ligands for Ru-Catalyzed Homogeneous Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions. *Organic Process Research & Development*. Volume 22. 2018. p. 862-870. doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00142.
- [25] Passos, L. H. R. et al. A Sustainable Approach to Selective Hydrogenation of Unsaturated Esters and Aldehydes with Ruthenium Catalysts. *ChemCatChem*. Volume 15. 2023. doi.org/10.1002/cctc.202300394.
- [26] Baratta, W. Baldino S. Chelucci, G. Recent Advances in Osmium-Catalyzed Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions. *Accounts of Chemical Research*. Volume 48. 2015. p. 363-379. doi.org/10.1021/ar5003818.
- [27] Spasyuk, D. Cristian, V. Gusev, D. G. Chemoselective Hydrogenation of Carbonyl Compounds and Acceptorless Dehydrogenative Coupling of Alcohols. *Journal of the American Chemical Society*. Volume 137. 2015. p. 3743-3746. doi.org/10.1021/ja512389y.
- [28] Filonenko, G. A. et al. Catalytic (de)hydrogenation promoted by non-precious metals – Co, Fe and Mn: recent advances in an emerging field. *Chemical Society Reviews*. Volume 47. 2018. p. 1459-1483. doi:10.1039/c7cs00334j.
- [29] Srimani, D. et al. Cobalt-Catalyzed Hydrogenation of Esters to Alcohols: Unexpected Reactivity Trend Indicates Ester Enolate Intermediacy. *Angewandte Chemie International Edition*. Volume 54. 2015. p. 12357-12360. doi.org/10.1002/anie.201502418
- [30] Chakraborty, S. et al. Iron-Based Catalysts for the Hydrogenation of Esters to Alcohols. *Journal of the American Chemical Society*. Volume 136. 2014. p. 7869-7872. doi.org/10.1021/ja504034q
- [31] Ray, S., Rao, P. V. C., Choudary, N. V. Poly- α -olefin-based synthetic lubricants: a short review on various synthetic routes. *Lubrication Science*. Vol. 24. 2011. p. 23-44. doi:10.1002/lis.166
- [32] Guo L, Liu W, Chen C. Late transition metal catalyzed α -olefin polymerization and copolymerization with polar monomers. *Materials Chemistry Frontiers*. Vol. 1. 2017. p. 2487–2494. doi.org/10.1039/C7QM00321H.

- [33] Jan, O., Resende, F. L. P. Liquid hydrocarbon production via ethylene oligomerization over Ni-H β , Fuel Processing Technology. Vol. 179. 2018. p. 269–276. doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.07.004.
- [34] Klerk, A. Contributions of Burtron H. Davis to Fischer–Tropsch refining catalysis: dehydration as applied to processes for 1-octene production. Topics in Catalysis. Vol. 57. 2013. p. 715–722. doi.org/10.1007/s11244-013-0228-6.
- [35] Lee, H. J., et al. Selective Production of Bio-Based Linear Alpha-Olefin from Wasted Fatty Alcohol on Al₂O₃ for Bio-Based Chemicals. Polymers. Vol 13. 2021. doi.org/10.3390/polym13172850.
- [36] Samain, L., Jaworski, A., et al. Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃. Journal of Solid State Chemistry. Vol. 217. 2014. p. 1–8. doi.org/10.1016/j.jssc.2014.05.004.
- [37] Sun, Z. et al. 1-Octanol dehydration to linear α -olefins over γ -Al₂O₃ catalyst: Kinetic, mechanistic insights and integrated reaction-separation process design. Chemical Engineering Journal. Vol. 537. 2026. doi.org/10.1016/j.cej.2026.176241.
- [38] Bringué, R., Tejero, J., et al. Water effect on the kinetics of 1-pentanol dehydration to di-n-pentyl ether (DNPE) on amberlyst 70. Topics in Catalysis. Vol. 45. 2007. p. 181–186. doi.org/ 10.1007/s11244-007-0262-3.
- [39] Kang, M., Bhan, A. Kinetics and mechanisms of alcohol dehydration pathways on alumina materials. Catalysis Science & Technology. Vol. 6. 2016. p. 6667–6678. doi.org/10.1039/C6CY00990E.
- [40] Hong, D. H. et al. Selective and scalable catalytic dehydration of primary alcohols to linear alpha-olefins over CeO₂-doped Al₂O₃. Journal of Cleeneer Prodcution. 2024.
- [41] Nel, R. J. J., Klerk, A. Dehydration of C5-C12 linear 1-alcohols over η -alumina to fuel ethers. Industrial Engineering Chemistry Research. Vol. 48. 2009. p. 5230–5238. doi.org/10.1021/ie801930r,
- [42] Kim, Y. E., Im, H. B., et al. Production of linear α -olefin 1-octene via dehydration of 1-octanol over Al₂O₃ catalyst. Fuel. Vol. 256. 2019. doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115957
- [43] Zhang, H., An, L., et al. The effect of alkali metal oxide modified γ -Al₂O₃ on the highly selective preparation of α -olefin from fatty alcohol. Molecular Catalysis. Vol. 581. 2025. doi.org/10.1016/j.mcat.2025.115142.

- [44] A. Ali, C. Zhao. Selective synthesis of α -olefins by dehydration of fatty alcohols over alumina–thoria mixed catalysts. *Catalysis Science Technology*. Vol. 10. 2020. p. 3701–3708. doi.org/10.1039/D0CY00551G.
- [45] Mao, Z., Gu, H., Lin, X. Recent Advances of Pd/C-Catalyzed Reactions. *Catalysts*. Vol. 11. 2021. doi.org/10.3390/catal11091078.
- [46] Mironenko, R. M., Belskaya, O. B. et al. Mechanism of Pd/C-catalyzed hydrogenation of furfural under hydrothermal conditions. *Journal of Catalysis*. Vol. 389. 2013. p. 721-734. Doi.org/10.1016/j.jcat.2020.07.2013.
- [47] Mattson, B., Foster, W., et al. Heterogeneous Catalysis: The Horiuti-Polanyi Mechanism and Alkene Hydrogenation. *Journal of Chemical Education*. Vol. 90. 2013. p. 613-619. doi.org/10.1021/ed300437k.
- [48] Rivera-Cárcamo, C., Gerber, I. C., et al. Control of the single atom/nanoparticle ratio in Pd/C catalysts to optimize the cooperative hydrogenation of alkenes. *Catalysis Science & Technology*. Vol. 11. 2020. p. 984-999. Doi.org/10.1039/d0cy01938k.
- [49] Zhou, W., et al. Chemical Kinetic Study on Dual-Fuel Combustion: The Ignition Properties of n-Dodecane/Methane Mixture. *International Journal of Chemical Engineering*. Vol. 2021,1. 2021. doi.org/10.1155/2021/7100812.