

Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

Instituto de Ciências Exatas – ICEX

Departamento de Química

Fabiano Gomes Ferreira de Paula

**DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO ÁCIDO OLEICO NA
PRESENÇA DE SAIS DE FERRO PARA OBTENÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS E OUTROS PRODUTOS DE
INTERESSE INDUSTRIAL**

Belo Horizonte

2019

Fabiano Gomes Ferreira de Paula

**DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO ÁCIDO OLEICO NA
PRESENÇA DE SAIS DE FERRO PARA OBTENÇÃO DE
BIOCOMBUSTÍVEIS E OUTROS PRODUTOS DE
INTERESSE INDUSTRIAL**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química – Química Inorgânica

Belo Horizonte

2019

Ficha Catalográfica

P324d Paula, Fabiano Gomes Ferreira de
2019 Decomposição térmica do ácido oleico na presença de
T sais de ferro para obtenção de biocombustíveis e
outros produtos de interesse industrial [manuscrito] /
Fabiano Gomes Ferreira de Paula. 2019.
[vii], 116 f. : il.

Orientador: Rochel Montero Lago.

Coorientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

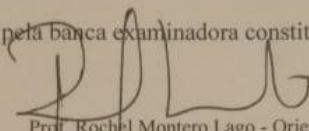
1. Química inorgânica - Teses 2. Ácidos graxos - Teses 3. Nitrilas - Teses 4. Cetonas - Teses 5. Cloretos - Teses 6. Biocombustíveis - Teses 7. Cloreto de ferro - Teses 8. Hidrocarbonetos - Teses I. Lago, Rochel Montero, Orientador II. Teixeira, Ana Paula de Carvalho, Coorientadora III. Título.

CDU 043

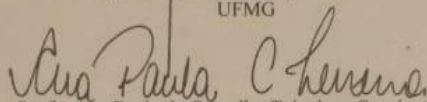
**"Decomposição Térmica do Ácido Oleico na Presença de Sais de Ferro para
Obtenção de Biocombustíveis e Outros Produtos de Interesse Industrial"**

Fabiano Gomes Ferreira de Paula

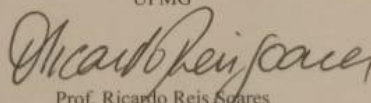
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



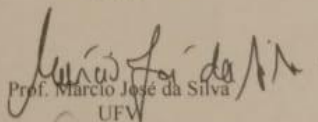
Prof. Rochel Montero Lago - Orientador
UFMG



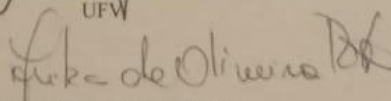
Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Coorientadora
UFMG



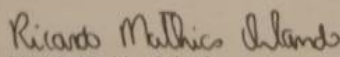
Prof. Ricardo Reis Soares
UFU



Prof. Marcio José da Silva
UFV



Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG



Prof. Ricardo Mathias Orlando
UFMG

Belo Horizonte, 13 de março de 2019.

AGRADECIMENTOS

Por pouco esse item não foi colocado nesta tese. O motivo, se me perguntassem, seria por falta de tempo ou de memória. Na verdade, é difícil agradecer em poucas palavras a todas as pessoas que contribuíram para minha formação e, conseqüentemente, para este trabalho nestes últimos quatro anos.

A cada etapa completada da vida acadêmica eu penso nos meus pais, Mario e Nazareth, que sempre me apoiaram e por muito vezes se sacrificaram para que eu seguisse meu próprio caminho e alcançasse meus objetivos.

Desde minha chegada à UFMG que tenho a sorte de ter dois orientadores, aos quais tenho como exemplo de profissionalismo, mas também como pessoa. Agradeço à Ana Paula e ao Rochel pela dedicação, ensinamentos e por todas as vezes que me motivaram quando o trabalho apresentava alguns percalços.

A todos do GruTAm, cuja boa convivência contribuiu bastante para um ambiente agradável (menos nocivo), principalmente durante os cafés das 8:30, 10:25, 13:00, 14:30 e 16:00. Espero não esquecer ninguém: Vivian, Carol, Rayane (também conhecidas como “meninas da Ana”), Rubens, Tati, Sara, Izadora, Bedeschi, Amanda, Mariana, Adriana, Mayra, Fabiane, Clayton, Arthur, Priscila, Lucas, Maria, entre outros.

Paula e Rafa, que vieram de Viçosa para BH e entraram no mestrado comigo. No mestrado o agradecimento foi em cima dos estudos para as disciplinas, churrascos e comidas de Buteco. O agradecimento no doutorado é mais relacionado aos trabalhos juntos, o que é lamentável. Rafa, além de operar o RMN nas infinitas análises, me ajudou bastante nas interpretações (Não falarei mais para manter algum mérito para min aqui). Paulete que, principalmente nestes semestres finais, temos trabalhado bastante juntos; menção especial à Paella Valenciana que compartilhamos durante o período sanduíche na Espanha.

Ao Paulo e Luiz, companheiros da ex - “República Lamentável”, que de lamentável não tinha nada, exceto os moradores.

À laje, e membros presentes corriqueiramente nas sextas da alegria, por aqueles momentos especiais para elogiar outros profissionais de profissão, bem como fazer discussões filosóficas cotidianas. Bituca, Ingrid, Regiane, Marina, Fernanda, Pauletes (parte II), Tamiris, Lewis Hamilton (o piloto), Hamilton (demitido recentemente do laboratório) e Hudson (HIMYM < Friends).

Ao Mateus, sócio, companheiro de BSL, adversário no Clash e colaborador na pesquisa. Valeu por todos os ensinamentos e momentos de descontração, muitas vezes indistinguíveis.

Ao Gessé, que neste momento está provavelmente fazendo alguma leitura no UV-vis enquanto eu escrevo. Valeu por toda ajuda nesses meses finais.

Ao Edes pela paciência em ajudar alunos de doutorado a entenderem um pouco sobre gestão. Aliás, esse agradecimento estava no Trello.

Agradeço aos meus amigos de Visc. Do Rio Branco. Ao Daniel, Luiz Matheus, Samira, Vitor, Daiane, Ivan e Davi, pelo companheirismo. Companheirismo conta?

Agradeço a todos técnicos do departamento de química cuja contribuição é imprescindível para realização do trabalho.

Faço uma menção honrosa às meninas da secretaria, que entendem (eu acho) que meus prazos são contados utilizando a fórmula $P + X$ onde P é o prazo oficial e X são os dias após esse prazo em que farei a entrega. Muito obrigado pela paciência Alessandra, Fabiana, Carol, Natalia e Lilian.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens fornecidas.

À CAPES pela bolsa concedida durante o desenvolvimento deste trabalho.

Nesse momento uma pessoa esquecida já pode estar furiosa, mas foi proposital. Obrigado à Ana Márcia, companheira e melhor amiga, que aguentou as noites trabalhadas (umas duas), os fins de semanas perdidos e a paciência cotidiana de conviver comigo.

RESUMO

Neste trabalho, a decomposição de ácido oleico (AO) na presença de sais de ferro foi investigada com o objetivo de produzir biocombustíveis e outros produtos de interesse industrial. Para tal, precursores a base de ferro e ácido oleico foram preparados e decompostos termicamente a 550°C por 1 hora em atmosfera inerte de argônio.

No capítulo 3 é apresentada a preparação dos precursores baseados em nitrato de ferro (III) como fonte para o metal, nas proporções molares de 1:1 e 1:3 Fe:AO. Ao final da decomposição térmica, foram obtidos produtos líquidos (51%*m/m*) compostos de nitrilas graxas, com seletividade de até 80% para o precursor FN:3AO, e cetonas. Os produtos sólidos formados mostraram que durante o processo de decomposição térmica houve redução do metal (Fe^{3+} para Fe^{2+}) e formação de óxidos, principalmente magnetita, além de materiais carbonáceos. Já os produtos gasosos foram formados por uma mistura de combustíveis, H_2 (65-73%) e hidrocarbonetos leves $\text{C}_1\text{-C}_4$ (22-31%).

No capítulo 4, em que cloreto de ferro(III) foi utilizado na preparação do precursor, novamente o efeito do ânion foi observado. Neste caso, cloretos de acila foram obtidos, com conversão total do AO quando a proporção Fe:0,5AO foi utilizada. Os produtos sólidos apresentaram formação de FeCl_2 e materiais carbonáceos. Os produtos gasosos observados foram H_2 (42-56%) e hidrocarbonetos leves $\text{C}_1\text{-C}_4$ (42-58%).

O capítulo 5 foi dedicado à decomposição térmica do oleato de ferro(III), utilizado como molécula modelo, sem a influência de ânions. Após a conversão completa do ácido graxo de partida, cetonas graxas foram obtidas na fração líquida dos produtos, que podem ser utilizadas como precursoras para biocombustíveis. Os produtos sólidos e gasosos foram similares àqueles obtidos na decomposição dos outros precursores. Testes preliminares utilizando rejeito da mineração de ferro também foram realizados na presença de AO, e mostraram que, sob pressão de Ar (10 bar) e 350°C, conversão total do ácido oleico pode ser obtida para produção de cetonas.

Palavras-chave: Ácidos graxos livres; oleato de ferro; nitrilas graxas; cetonas, cloretos de acila; biocombustíveis.

ABSTRACT

In this work, the thermal decomposition of oleic acid (OA) was investigated in the presence of iron compounds, in order to obtain biofuels and other high added-value products. For such, iron and OA based precursors were prepared and thermally decomposed at 550°C for 1h in argon atmosphere.

Concerning the results, in chapter 3, precursors were prepared by mixing OA and iron(III) nitrate in molar ratios of 1:1 and 1:3 Fe:OA. After thermal decomposition the liquid products (51%wt) were composed by fatty nitriles, with 80% selectivity (for 1:3 precursor), and ketones. The solid products were mainly iron oxides, mainly magnetite, and carbonaceous materials. For last, H₂ (65-73%) and light hydrocarbons C₁-C₄ (22-31%) were found in the gas products.

In chapter 4, it was evaluated the anion effect by using iron(III) chloride as iron source for the precursor preparation. In this case, the liquid products showed the formation of acyl chlorides, but the complete conversion of OA was only achieved when Fe excess was used in the precursor preparation (Fe:0.5OA). The solid was formed by iron(II) chloride showing that the metal was reduced during the reaction, and carbon. For the gases, the same trend of chapter 3 was found, H₂ (42-56%) and light hydrocarbons C₁-C₄ (42-58%) as major products.

In chapter 5, iron oleate was synthesized as model complex for the thermal decomposition. A complete conversion of the starting acid was achieved with 94% selectivity for ketones within the liquid fraction (55%wt). This product is used as biofuels precursors in biorefineries. The solid and gas products followed the tendency of last chapters. Afterwards, preliminary experiments were performed using Fe-rich tailings from mining industry. The promising results showed that complete conversion of OA to ketones can be achieved by using Ar pressure of 10 bar in 350°C.

Keywords: Free fatty acids; iron oleate; fatty nitriles; ketones, acyl chlorides; biofuels.

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
CAPÍTULO 1	1
1. REFERENCIAL TEÓRICO	2
1.1. Introdução.....	2
1.2. Acidez em óleos vegetais	3
1.3. Produção de biodiesel a partir de óleos ácidos	4
1.4. Produção de “Green Diesel” a partir de ácidos graxos livres.....	5
1.5. Decomposição de carboxilatos	8
1.6. Utilização do metal ferro para descarboxilação de ácidos graxos	9
1.7. Objetivos.....	11
CAPÍTULO 2	12
2. EXPERIMENTAL	13
2.1. – Síntese dos precursores $\text{Fe(oleato)}_x(\text{NO}_3)_y$ e $\text{Fe(oleato)}_x(\text{Cl})_y$	13
2.2. – Síntese do complexo oleato de ferro(III)	13
2.3. – Decomposição térmica	13
2.4. – Decomposição térmica da mistura do rejeito de ferro (lama) e ácido oleico	14
2.5. – Cálculo do balanço de massas da decomposição térmica dos substratos	14
2.6. – Caracterização dos materiais	15
2.6.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	15
2.6.2. Análise térmica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)....	15
2.6.3. Análise termogravimétrica (TG).....	16
2.6.4. Difração de raios X (DRX)	16
2.6.5. Espectroscopia Mössbauer	16
2.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectroscopia dispersiva de energia (EDS)	17
2.6.7. Espectroscopia Raman	17

2.6.8. Análise elementar (CHN).....	17
2.6.9. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	17
2.6.10. Ressonância magnética nuclear (RMN)	18
2.6.11. Cromatografia Gasosa (CG).....	18
CAPÍTULO 3.....	19
3. SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE PRECURSORES Fe(oleato) _x (NO ₃) _y	20
3.1. Introdução.....	20
3.2. Síntese de precursores Fe(oleato) _x (NO ₃) _y	20
3.3. Decomposição térmica dos precursores FN:1AO e FN:3AO.....	26
3.4. Conclusões parciais.....	56
CAPÍTULO 4.....	58
4. SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE PRECURSORES Fe(oleato) _x (Cl) _y	59
4.1. Introdução	59
4.2. Síntese de precursores Fe(oleato) _x (Cl) _y	59
4.3. Estudo da decomposição térmica dos precursores FC:1AO e FC:3AO.	64
4.4. Conclusões parciais.....	89
CAPÍTULO 5.....	90
5. SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO COMPLEXO Fe(OOC ₁₈ H ₃₃) ₃	91
5.1. Introdução	91
5.2. Síntese do complexo modelo oleato de ferro (III).	91
5.3. Decomposição térmica do complexo FAO.....	93
5.4. Conclusões parciais	106
CAPÍTULO 6.....	107

6. CONCLUSÕES E PRÓXIMAS ETAPAS	108
CAPÍTULO 7	110
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

CAPÍTULO 1

Referencial teórico

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1. Introdução

Neste trabalho de doutorado foi estudado um processo para obtenção de produtos de maior valor agregado a partir da fração ácida de óleos vegetais e sais de ferro. Para isto, ácido oleico foi escolhido como molécula modelo para representar os ácidos graxos livres presentes nos óleos vegetais e os sais nitrato e cloreto de ferro, e rejeitos do processo da mineração do ferro foram utilizados como fonte desse metal.

Na última década, muitas pesquisas foram direcionadas ao estudo e à obtenção de fontes alternativas ao petróleo, devido ao fato de as fontes renováveis causarem menos danos ao meio ambiente, na medida em que contribuem menos para o aumento da concentração dos gases responsáveis pelo efeito estufa na atmosfera e pela razão do petróleo ser uma fonte de energia finita e não renovável [1].

Óleos vegetais têm sido considerados uma importante fonte renovável para a produção de insumos químicos. Por exemplo, a partir dos óleos, é produzido o biodiesel, que é considerado uma alternativa viável capaz de substituir, ou ao menos diminuir, a utilização do diesel comum (petro diesel) [2].

No entanto, um dos grandes problemas dos óleos vegetais é a presença de ácidos graxos livres, cujo teor é considerado o principal fator para determinação da qualidade do óleo [3]. Os óleos com alto teor de ácidos inviabilizam, por exemplo, a produção de biodiesel pelo método convencional – catálise homogênea básica [3]. Desta forma, torna-se necessário o desenvolvimento de novos métodos para obtenção de biocombustíveis e outros produtos a partir de óleos vegetais de baixa qualidade, p.ex. óleo de palma, macaúba e pinhão manso. Sendo assim, o desenvolvimento de novas rotas de produção de combustíveis, e outros produtos, a partir de óleos ácidos é de extrema relevância.

A seguir, será apresentada uma revisão sobre acidez em óleos vegetais e também o estado-da-arte sobre as principais rotas para utilização desses óleos.

1.2. Acidez em óleos vegetais

Os óleos vegetais são compostos por glicerídeos, moléculas produto da esterificação do glicerol com um, dois ou três ácidos graxos (mono, di e triglicerídeo, respectivamente), como mostrado na Figura 1.

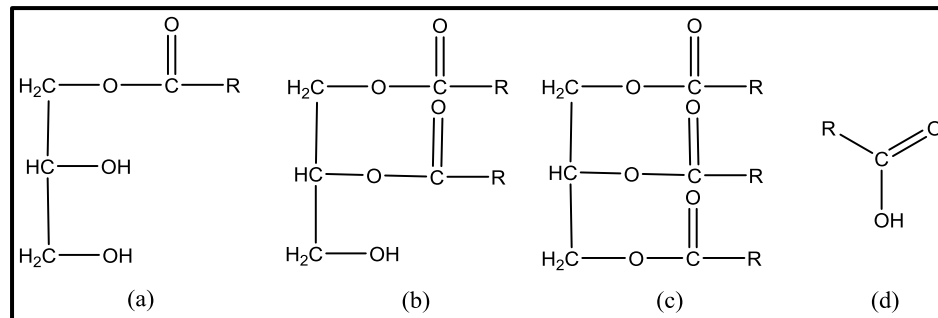


Figura 1 – Estruturas moleculares dos (a) monoglicerídeos, (b) diglicerídeos, (c) triglicerídeos e (d) ácidos graxos livres.

Algumas variáveis como a cultura, o processamento e armazenamento do óleo vegetal podem contribuir para sua acidez livre, que é proveniente da reação de hidrólise do triacilglicerol, aumentando o teor de ácido graxo livre no meio [4]. Por exemplo, durante o armazenamento do óleo, a presença de água ou de enzimas lipases do próprio óleo ou proveniente de microrganismos, favorecem reações de hidrólise e, conseqüente, o aumento do teor de ácidos graxos livres [5].

Os óleos provenientes de culturas como a palma, macaúba e pinhão manso têm altos teores de acidez em seus óleos, entre 20-70%. Contudo, essas oleaginosas possuem várias características favoráveis, como por exemplo, boa adaptação a diferentes tipos de solos, maior tolerância ao estresse hídrico, além de seu óleo não ser utilizado pela indústria alimentícia, o que diminui seu custo em relação a outras culturas, como a soja [6]. O alto teor ácido também inviabiliza a utilização destas oleaginosas para produção de biodiesel pelo método convencional, a transesterificação por catalisador homogêneo básico [7]. Sendo assim, faz-se necessários novos métodos para a utilização de óleos ácidos e algumas das tecnologias mais promissoras serão discutidas no decorrer do texto.

1.3. Produção de biodiesel a partir de óleos ácidos

Buscando a utilização de uma matéria prima de menor custo, visando aumentar a viabilidade econômica em relação ao petrodiesel, torna-se necessário o desenvolvimento de rotas alternativas para a produção do biodiesel. O método convencional consiste na reação de transesterificação, a partir de um óleo de elevada pureza, catalisada por uma base, comumente NaOH, KOH ou MeO^-Na^+ (Figura 2) [8].

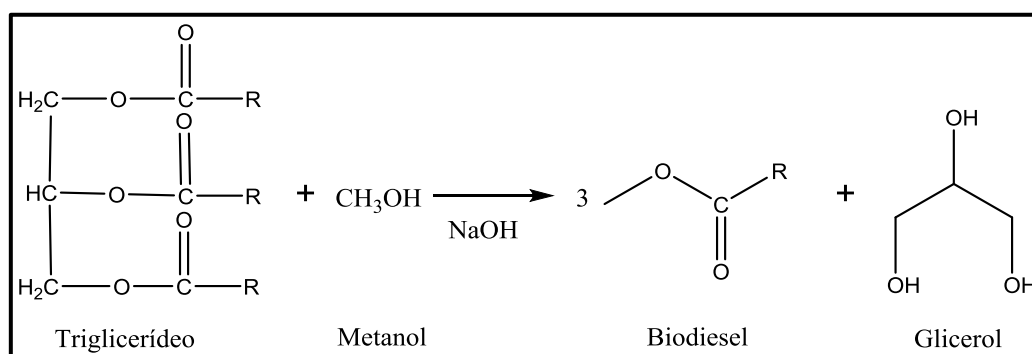


Figura 2 – Esquema da reação de transesterificação, catalisada por base, para produção de biodiesel a partir de triglicerídeos.

Essa reação fornece uma alta taxa de conversão dos óleos vegetais a biodiesel, mas quando se utiliza óleos com alto teor ácido, maior que 2%, reações indesejadas, tais como a saponificação, reduzem o rendimento e inviabiliza o processo [7].

Outros processos consistem na hidrólise total dos triglicerídeos presentes em ácidos graxos livres, seguido de uma reação de esterificação para a produção do biodiesel. Catalisadores como o ácido sulfúrico são utilizados neste tipo de reação, porém, problemas relativos à oxidação dos equipamentos por ácido são um dos inconvenientes desse método ao ser aplicado em indústrias [9]. Para contornar este problema, outras reações utilizando catalisadores ácidos heterogêneos ou bifuncionais são utilizadas visando transformar os ácidos graxos livres em biocombustíveis [10].

Dentre essas reações, as que utilizam catalisadores ácidos heterogêneos, como heteropoliácidos suportados [11], óxidos de metal [12], resinas e membranas [13] conseguem atingir conversões maiores que 90% de óleos ácidos a biodiesel. Entretanto, o alto custo ou a baixa taxa de reuso

desses catalisadores ainda representam um problema para sua utilização em grande escala.

Outra rota bastante estudada consiste na utilização de catalisadores bifuncional, que possuem sítios ácidos de Lewis e Brønsted, sendo então capazes de promover a esterificação e a transesterificação simultaneamente. Neste contexto, catalisadores funcionalizados com grupos sulfônicos (SO_3H) vêm sendo considerados promissores para esta aplicação [14-18]. Poonjarernsilp *et al.* utilizaram um catalisador a partir de nanochifres (“single-walled nanohorn”) de carbono com parede única, impregnados com nanopartículas de $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e grupos sulfônicos. O catalisador foi então utilizado para converter uma mistura de óleos vegetais e ácido palmítico (ácido graxo) em biodiesel. Os autores perceberam que a esterificação do ácido graxo ocorre em um primeiro estágio (rendimentos de até 90%) para depois ocorrer a transesterificação do óleo vegetal. Foram utilizadas temperaturas de 60°C , proporção molar metanol:óleo de 30:1, 6h de reação e proporção óleo:ácido de 40% [18]. Outros exemplos de catalisadores bifuncionais, por exemplo, a base de zircônia [19], zirconoceno [20] e óxido de grafeno [21] também são estudados para promover a esterificação e transesterificação simultaneamente. Os catalisadores bifuncionais são promissores na conversão de óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos em biodiesel mas ainda necessitam estudos para reduzir o custo de obtenção dos catalisadores, bem como otimização das condições de reação.

1.4. Produção de “Green Diesel” a partir de ácidos graxos livres.

Considerando todos os problemas que os ácidos graxos apresentam para produção de biodiesel, outras rotas podem ser consideradas para produção de biocombustíveis a partir dos óleos ácidos. Neste contexto, as reações de desoxigenação via descarboxilação e descarbonilação são consideradas alternativas promissoras para obtenção de hidrocarbonetos (biocombustíveis).

A reação de descarboxilação consiste na eliminação de dióxido de carbono, enquanto a descarbonilação consiste na saída de uma molécula de monóxido de carbono e outra de água (Figura 3)[22].

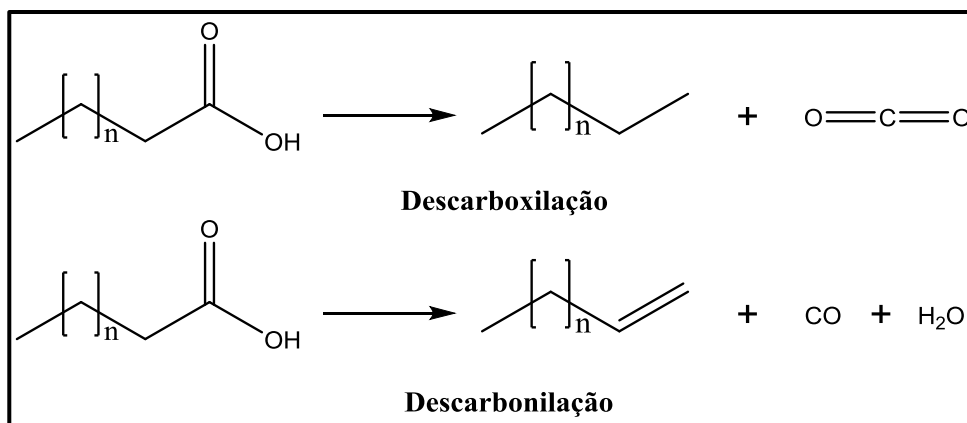


Figura 3 – Esquema das reações de descarboxilação e decarbonilação.

Vários processos são descritos na literatura para obtenção de biocombustíveis a partir de outras reações, podendo destacar a pirólise, hidrodesoxigenação e tratamentos hidrotérmicos.

A pirólise é um processo de craqueamento térmico realizado na ausência de oxigênio, geralmente entre 400-600°C. Neste processo, são formados produtos sólidos, líquidos e gasosos [23]. Os produtos sólidos geralmente são materiais carbonáceos e, para a produção de biocombustíveis, isso representa um problema, pois diminui o rendimento para produtos de interesse, além de contribuir para a desativação dos catalisadores, quando são utilizados. Os produtos líquidos de interesse são hidrocarbonetos de cadeia entre C₁₄-C₁₈, que apresentam as propriedades do combustível fóssil diesel. As condições devem ser controladas para se evitar a produção de subprodutos, por exemplo, os produtos oxigenados. Os produtos gasosos são formados por CO/CO₂, devido à desoxigenação do ácido graxo, e também por hidrogênio e hidrocarbonetos leves (cadeia até C₄) formados a partir do craqueamento da cadeia do ácido [24, 25].

Asoaming *et al.* obtiveram, em temperaturas relativamente amenas (390-410°C), a partir da pirólise de ácidos graxos insaturados uma seletividade de até 86% para produtos líquidos, sendo a maioria hidrocarbonetos. Produtos cíclicos e aromáticos também foram obtidos neste processo [26].

As reações de hidrodesoxigenação consistem em processos similares à desoxigenação, mas são realizadas em atmosfera de hidrogênio. De acordo com a literatura, a presença de hidrogênio favorece a descarboxilação em

detrimento da descarbonilação [27]. Catalisadores a base de Ni, Ru, Pd e Pt são comumente utilizados nesse tipo de reação [27-29]. Ahmadi *et al.* alcançaram a conversão total do ácido oleico, com seletividade de até 67% para heptadecano, a 325°C utilizando um catalisador de Pt suportado em zeolitas. Hidrocarbonetos com cadeia entre C₆-C₁₆ foram formados e também alguns ácidos carboxílicos de menor cadeia [28].

As reações realizadas em hidrogênio apresentam algumas vantagens. Por exemplo, as reações de hidrogenação de ligações C=C são mais rápidas que as reações de desoxigenação [30]. As duplas ligações são pontos reativos nos ácidos graxos e favorecem a formação de sub-produtos indesejáveis como aromáticos e sólidos (carbono), oxigenados e produtos voláteis [31, 32]. Isso porque são suscetíveis as reações de aromatização/ciclização, oxidação e craqueamento, respectivamente [31]. A formação de carbono (*coke*) é um dos principais problemas uma vez que é um dos principais contribuintes para desativação dos catalisadores [33]. As reações de craqueamento favorecem uma menor seletividade para produtos de cadeia carbônica similar ao diesel (C₁₄ e C₁₇) [31, 33]. Logo, ácidos graxos insaturados ou poli-insaturados, na presença de H₂, são hidrogenados no início do processo evitando a formação desses subprodutos e favorecendo a seletividade para o Green Diesel [34, 35]. Entretanto, a utilização de H₂ aumenta o custo do processo, além de apresentar um risco uma vez que é um gás combustível e as pressões utilizadas são muito elevadas [31, 33].

As reações de desoxigenação na ausência de hidrogênio apresentam alguns dos problemas citados acima quando são utilizados ácidos graxos insaturados [36-38]. Porém, em alguns casos hidrogênio formado *in-situ* promovem a redução das duplas mesmo na ausência deste gás no início da reação [30]. As conversões e seletividades para Green Diesel encontradas para essas reações geralmente são menores em comparação com a hidrodessoxigenação [33, 39]. Entretanto, a viabilização dessa rota consiste em um processo menos custoso (sem H₂) e de menor risco de operação [33].

O tratamento hidrotérmico consiste em reações em meio aquoso e a altas pressões, em muitos casos de H₂. São geralmente usadas temperaturas entre 300-360°C e pressões de 17-40 bar [40-42]. Vardon *et al.* alcançaram conversão total do ácido oleico, com seletividade molar maior que 90%, para

heptadecano utilizando catalisadores de Pt/C e Pt-Re/C. As reações foram realizadas em meio aquoso a 300 °C, sob pressão de 34 bar (H₂) [43].

Os principais desafios para a viabilização destes processos estão no alto custo e desativação do catalisador. Entretanto, algumas empresas já possuem plantas comerciais de produção de “Green Diesel”, em que a produção anual total é próxima de 5,5 milhões de toneladas por ano [44]. Um dos processos utilizados em algumas dessas plantas comerciais é o Ecofining ProcessTM, em que são utilizadas temperaturas entre 270 e 430°C, pressões de 3-5 MPa e sulfetos bimetálicos (NiMoS₂, CoMoS₂ e NiWS₂) como catalisadores.

1.5. Decomposição de carboxilatos

Muitas pesquisas utilizam o oleato de ferro [45-47], complexo de ferro com grupos carboxilatos, derivados do ácido oleico, como intermediário para formação de nanopartículas de óxidos de ferro, magnetita e hematita por exemplo. Entretanto, não foram encontradas pesquisas com a finalidade de estudar a produção de combustíveis a partir da decomposição térmica desses carboxilatos metálicos.

O único trabalho da literatura que explora a decomposição térmica desses carboxilatos metálicos foi desenvolvido no nosso grupo de pesquisa (GruTAm) em que foi estudada a decomposição térmica direta do carboxilato de sódio, preparado a partir da reação entre o ácido oleico e hidróxido de sódio. Diferentes proporções molares (0,7, 1,0, 1,5 e 2,0) Na:AO foram testadas. A decomposição térmica das misturas preparadas foi realizada em duas etapas, 550 e 900°C, permanecendo 20 min em cada uma dessas temperaturas. Os produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos da reação foram caracterizados. Foi percebido que o metal alcalino favorece a obtenção de produtos gasosos (até 70% m/m) e os principais componentes foram H₂ (20-35%) e hidrocarbonetos de cadeia C₃ (55-60%) [48], mostrando assim o potencial para obtenção de produtos de interesse (combustíveis) a partir da decomposição de carboxilatos.

1.6. Utilização do metal ferro para descarboxilação de ácidos graxos

O desenvolvimento de um processo com a utilização do ferro pode implicar maior viabilidade econômica e, também um maior caráter ambiental, uma vez que existem inúmeras reservas de rejeitos ricos nesse metal, em especial no nosso país.

A lama vermelha, produzida durante o processo Bayer para obtenção de alumínio, na proporção de 1,5 ton de rejeito para 1 ton de alumínio é um exemplo de um material rico em ferro [49]. Esse resíduo contém cerca de 30-60% em massa de Fe_2O_3 , além de outros óxidos como de sílica e alumínio, que pode apresentar aplicações interessantes em tratamento de efluentes, metalurgia e construção civil, por exemplo [50].

A Figura 4 apresenta um esquema de uma possível aplicação de resíduos ricos em ferro para desoxigenação de ácidos graxos livres.

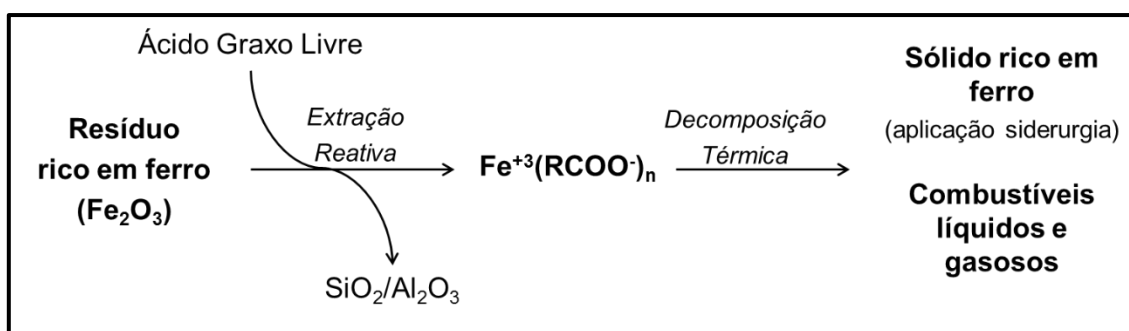


Figura 4 – Esquema das reações de descarboxilação e descarbonilação.

Em uma primeira etapa, através de uma extração reativa, o metal é separado de outras partículas presentes no resíduo como silicatos e aluminatos, formando então um precursor carboxilato com interações entre o ferro e os oxigênios do grupo carboxila do ácido graxo. Em seguida, é realizada uma decomposição térmica para formação de um sólido rico em ferro, que pode ser aplicado na siderurgia, e combustíveis líquidos e gasosos (hidrocarbonetos) produzidos após desoxigenação da molécula de ácido graxo.

Outros resíduos ricos em ferro são obtidos da mineração deste metal cujo descarte tem estado em pauta desde o rompimento da barragem de Fundão, da mineradora Samarco em Mariana, Minas Gerais, em 2015 [51]. Em

2019, um novo rompimento de barragem, agora na cidade de Brumadinho (Figura 5), também no estado de Minas Gerais, mostra a necessidade de encontrar processos para utilização destes resíduos [52]. Ao final do capítulo 5 desta tese, o resíduo da mineração de ferro (lama) que contém cerca de 40% de Fe foi utilizado para decomposição térmica do ácido oleico.



Figura 5 – Imagem de satélite da área de Brumadinho, antes e depois do rompimento da barragem em 25/01/2019.

O ácido oleico foi usado como molécula modelo para os ácidos graxos livres, já que a concentração desse ácido graxo é significativa em óleos de diferentes plantas oleaginosas [53]. Nos capítulos 3 e 4, de forma a aumentar a reatividade do metal, sais de nitrato de ferro(III) e cloreto de ferro (III) foram utilizados na reação com o ácido oleico, como é representado de forma geral na Figura 6.

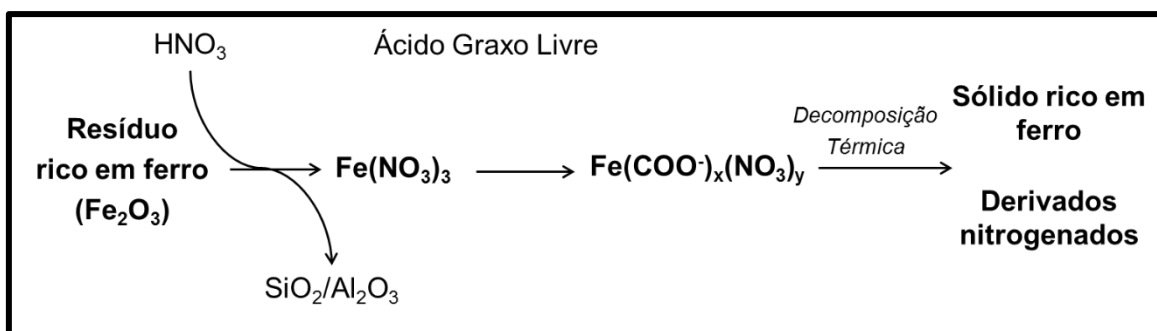


Figura 6 – Esquema das reações de descarboxilação e decarbonilação.

Neste esquema, o nitrato de ferro(III), que pode ser obtido a partir de um tratamento do resíduo com ácido nítrico [54], reage com o ácido graxo para a formação de um precursor que, em seguida, é decomposto termicamente para produção de um produto sólido rico em ferro e de compostos líquidos nitrogenados.

Também foi feita a decomposição térmica do complexo oleato de ferro (capítulo 5), sintetizado de acordo com a literatura, que foi utilizado como molécula modelo de partida para um estudo mais detalhado do processo de decomposição térmica. Por fim, testes preliminares utilizando rejeito da mineração de ferro (lama) foram realizados.

1.7. Objetivos

Os objetivos deste trabalho consistem na obtenção de produtos de interesse industrial a partir de ácido oleico, molécula utilizada como modelo da fração ácida dos óleos vegetais.

Os objetivos específicos podem ser descritos como:

- Síntese e caracterização de precursores utilizando sais de ferro(III), nitrato e cloreto, e ácido oleico;
- Decomposição térmica dos precursores e identificação dos produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos e o efeito dos ânions cloreto e nitrato;
- Síntese e decomposição térmica de um complexo modelo oleato de ferro(III);
- Caracterização dos produtos obtidos da decomposição térmica do complexo modelo oleato de ferro(III);
- Teste preliminar de decomposição térmica de resíduo da mineração de ferro (lama) e ácido oleico.

CAPÍTULO 2

Experimental

2. EXPERIMENTAL

2.1. – Síntese dos precursores $\text{Fe(oleato)}_x(\text{NO}_3)_y$ e $\text{Fe(oleato)}_x(\text{Cl})_y$

Os precursores foram sintetizados por mistura de sais de ferro [nitrato de ferro(III) (Sigma Aldrich) e cloreto de ferro(III) (Sigma Aldrich)] e ácido oleico (AO, Synth), nas proporções molares de 1:1 e 1:3 Fe:AO, em 10 mL de acetona (Neon). Em seguida, a mistura foi colocada em banho de óleo a 110°C e agitação até evaporação completa do solvente e formação de um material viscoso cerca de quatro horas de reação. Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

2.2. – Síntese do complexo oleato de ferro(III)

Os complexos foram sintetizados pelo método descrito por Yaolin Xu *et al.* [47]. Para a realização da síntese, foram utilizados 0,02 mol de ácido oleico (Synth) e 0,02 mol de NaOH (Dinâmica) para a obtenção do respectivo carboxilato de sódio. Os reagentes foram misturados em 35 mL de etanol (Synth) e 15 mL de água, e deixados sob agitação, em temperatura ambiente. Após 24 horas, foram adicionados à essa solução 0,01 mol de cloreto de ferro III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Sigma Aldrich) e 42 mL de hexano (Anidrol). A mistura resultante foi deixada sob agitação, em banho de óleo a 70 °C por 4 horas. Ao fim da reação, a fase orgânica foi separada e lavada com água por três vezes. Após evaporação do solvente, o complexo foi obtido na forma de um líquido vermelho escuro e viscoso.

Após evaporação do solvente, o complexo foi obtido na forma de um líquido vermelho escuro e viscoso.

2.3. – Decomposição térmica

Os experimentos de decomposição térmica foram realizados em um forno tubular horizontal onde o precursor foi aquecido a uma taxa de 10 °C min⁻¹ até 550 °C por 1 hora, em atmosfera estática de argônio (Figura 7). Foram utilizados cerca de 500 mg a 1 g dos precursores e, ao final da reação, foram

obtidos produtos sólidos, líquidos e gasosos que foram analisados e caracterizados.

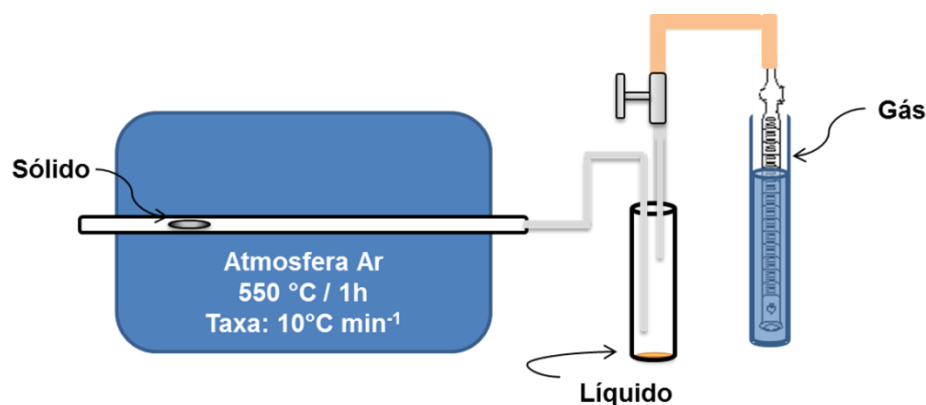


Figura 7 – Esquema da reação realizada em forno horizontal com recolhimento de produtos sólidos, líquidos e gasosos.

2.4. – Decomposição térmica da mistura do rejeito de ferro (lama) e ácido oleico

Para a decomposição térmica do rejeito contendo ferro, foi utilizada uma autoclave onde a pressão foi ajustada e mantida durante toda a reação a 15 bar de argônio (Ar). A temperatura de reação foi de 350°C, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, por 3 horas.

2.5. – Cálculo do balanço de massas da decomposição térmica dos substratos

Os cálculos de balanço de massa foram realizados utilizando a proporção mássica de cada fração (sólida, líquida e gasosa) produzida em relação à massa de precursor utilizado na decomposição térmica. As massas dos produtos sólidos e líquidos foram pesadas em uma balança analítica, e a massa de gás foi obtida por diferença. Os gráficos apresentam uma média das duplicatas realizadas de cada decomposição térmica.

2.6. – Caracterização dos materiais

2.6.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Perkin Elmer, modelo Frontier Single Range pelo método de reflectância total atenuada (ATR). As amostras foram utilizadas sem preparação prévia.

O espectro na região do infravermelho obtido para o complexo modelo oleato de ferro foi obtido em um equipamento FT-IR Alpha da Bruker, após mistura da amostra em KBr. O método utilizado para obtenção dos resultados foi reflectância difusa (DRIFT).

Em ambos os equipamentos, os espectros foram obtidos após 16 scans e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

2.6.2. Análise térmica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)

Os precursores sintetizados e os produtos da reação de decomposição térmica dos foram caracterizados por TG-MS. As medidas foram realizadas em uma termobalança NETZSCH modelo STA 449 F3, acoplada a um espectrômetro de massas NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C. O espectrômetro de massas está equipado com uma fonte de ionização por impacto eletrônico e um analisador de massas quadrupolar. Foi utilizado o método MID onde são escolhidas as massas esperadas para detecção. Foram então consideradas as massas dos isômeros possíveis para hidrocarbonetos com cadeia variando entre C_1 e C_4 , dos óxidos CO e CO_2 , NO e NO_2 , além da perda de consecutivas metilas no ácido oleico. As amostras (aproximadamente 20 mg) foram aquecidas em fluxo de argônio (20 mL min^{-1}), na faixa de temperatura de 40-900 °C e uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . Para as medidas em atmosfera inerte, um fluxo adicional de argônio (20 mL min^{-1}) é utilizado, ou, para as medidas em atmosfera oxidante, um fluxo de ar é usado (20 mL min^{-1}).

2.6.3. Análise termogravimétrica (TG)

O material sólido da reação de decomposição dos substratos foi caracterizado por TG. As análises foram conduzidas em um equipamento modelo DTG-60H da Shimadzu, em fluxo de ar (50 mL min^{-1}), na faixa de temperatura de 25-900°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Para as análises, cerca de 5,0 mg das amostras foram dispostas em um cadinho de alumina para a realização do experimento.

2.6.4. Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X, dos sólidos após a decomposição térmica, obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Química da UFMG, foram adquiridos em um equipamento Shimadzu XRD-7000, utilizando o método do pó, radiação Cu K_α com varredura de 10-80° e velocidade de 4° min^{-1} .

As fases presentes nos materiais analisados foram identificadas utilizando-se o software *Crystallographica* e os Arquivos de Padrões de Difração (Pattern Diffraction Files, PDF).

2.6.5. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos utilizando-se um espectrômetro convencional do Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), com aceleração constante e fonte de ^{57}Co em matriz de ródio (Rh). As medidas foram realizadas sem aplicação de campo e a 293 K.

Os espectros foram ajustados usando o programa numérico denominado "NORMOS". Os desvios isoméricos (IS) foram referenciados em relação ao Fe natural ($\alpha\text{-Fe}$). Nas medidas foram utilizados porta amostras com absorvedores com cerca de $10 \text{ mg de Fe cm}^{-2}$.

2.6.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectroscopia dispersiva de energia (EDS)

As imagens foram adquiridas em um microscópio eletrônico de varredura FEG - Quanta 200 FEI. Análises por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) foram realizadas no mesmo equipamento. As amostras foram submetidas à tensão de 20 keV.

As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

2.6.7. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para os sólidos obtidos da decomposição térmica dos precursores. Para essas medidas, foi utilizado um espectrômetro Raman Senterra da Bruker, equipado com um detector CCD. O espectrômetro possui um microscópio óptico (OLYMPUS BX51) acoplado para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada. Para excitar a amostra utilizou-se o laser no comprimento de onda de 633 nm, potência de 2 mW e foram realizadas 10 varreduras de 10 segundos cada.

2.6.8. Análise elementar (CHN)

A determinação dos teores de hidrogênio, nitrogênio e carbono dos precursores foi realizada em um analisador CHN Perkin Elmer da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

2.6.9. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Os líquidos obtidos, da decomposição térmica dos precursores, foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. As análises foram realizadas em um equipamento Clarus SQ 8T GC/MS PerkinElmer, equipado com coluna capilar HP-5MS (30 m X 0,25 mm X 0,25 µm) Agilent Technologies. As amostras foram injetadas com a coluna a 100°C, e após 4 minutos, uma rampa com taxa de 10 °C min⁻¹ foi utilizada até

300 °C, onde ficou por 6 minutos, completando 30 minutos de análise. O método de ionização utilizado para a espectrometria de massas foi o impacto eletrônico (EI). As amostras, dissolvidas após a reação em hexano grau GC, foram diluídas 10x em acetato de etila grau GC antes da injeção.

2.6.10. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os líquidos obtidos, da decomposição térmica dos precursores, foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN). Os espectros ^1H e ^{13}C foram adquiridos em um equipamento Bruker AVANCE-III 400 Nanobay, utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente.

2.6.11. Cromatografia Gasosa (CG)

Os gases liberados, durante a decomposição térmica dos precursores, foram analisados por cromatografia gasosa (CG). As medidas foram adquiridas em um equipamento Shimadzu, modelo GC 2010 (Coluna Carboxen-1010) equipado com detectores TCD e FID.

Os equipamentos foram calibrados com uma mistura padrão contendo 3,5% mol dos gases H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2 em N_2 .

CAPÍTULO 3

*Síntese e decomposição térmica
de precursores $Fe(oleato)_x(NO_3)_y$*

3. SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE PRECURSORES $\text{Fe(oleato)}_x(\text{NO}_3)_y$

3.1. Introdução

A produção de nitrilas a partir de ácidos graxos é um processo reportado desde a década de 30 [55]. As nitrilas graxas podem ser utilizadas como intermediários na indústria de polímeros [56-59] e fármacos [60]. Um dos processos de maior utilização destes compostos está na produção de aminas graxas, que são obtidas depois da hidrogenação das nitrilas graxas na presença de um catalisador de níquel (por exemplo, RANEY® Ni [61, 62]). Aminas graxas são muito utilizadas na indústria como agentes de flotação, inibidores de corrosão, aditivos lubrificantes, bactericidas, aditivos para combustíveis e surfactantes [63].

A principal rota de obtenção das nitrilas graxas consiste na reação entre ácidos carboxílicos e amônia. Esse processo pode ser realizado na fase líquida ou gasosa em diferentes faixas de temperatura e os catalisadores mais comuns são óxidos, como por exemplo, Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO e CoO [55, 62, 64].

Hofmann *et. al.* reportaram pela primeira vez o uso de sais de ferro para produção de nitrilas graxas, na patente US4482503A de 1981 [65]. Os catalisadores de ferro podem ser cloreto de ferro, nitrato de ferro, sulfato de ferro, óxidos de ferro, entre outros. De uma forma geral, o processo é realizado em temperaturas de 150-290°C, em fase aquosa, na presença de excesso de amônia. Além disso, foi utilizado como precursor das nitrilas, ácidos carboxílicos e ésteres metílicos com cadeia carbônica entre 14 e 22 e o produto foi obtido após destilação em alta temperatura.

3.2. Síntese de precursores $\text{Fe(oleato)}_x(\text{NO}_3)_y$.

A síntese dos precursores $\text{Fe(oleato)}_x(\text{NO}_3)_y$ foi realizada adicionando ácido oleico (AO) a uma mistura de nitrato de ferro(III), em diferentes proporções, em 10 mL de acetona. Em seguida, a mistura resultante foi aquecida a 110°C por 4 horas para a evaporação total do solvente. Deste procedimento, foi obtido um produto com elevada viscosidade de cor vermelho escuro. Foram utilizadas duas proporções molares $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:AO: 1:1 e 1:3.

Os precursores oleato de ferro sintetizados foram caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TG), em atmosfera inerte de argônio.

Os resultados das análises de CHN são exibidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Teores, em % de C, H e N, obtidos por análise elementar dos precursores sintetizados a partir de Fe(NO₃)₃/AO, e composição calculada a partir desses resultados.

Proporção utilizada:	C(%)	H(%)	N(%)	Composição experimental estimada:
Fe(NO ₃) ₃ :1AO	54,3	8,2	4,6	1Fe:1,6(AO):2(NO ₃)
Fe(NO ₃) ₃ :3AO	62,9	9,8	3,2	1Fe:4(AO):3(NO ₃)

Os resultados de análise elementar foram utilizados para estimar a composição/proporção molar Fe:AO:NO₃ nos precursores produzidos. Pode ser observado que a proporção Fe:AO foi um pouco diferente dos valores teóricos utilizados na preparação dos precursores (1:1 e 1:3), apresentando em ambos os casos uma maior quantidade de AO em relação a ferro(III). Isso pode ser explicado devido ao fato dos sais de ferro serem higroscópicos, absorvendo assim água do ambiente e, fazendo com que a massa utilizada, pelos cálculos teóricos, tenha menor quantidade do íon metálico que o esperado. Além disso, era esperada a formação de HNO₃, com a conseqüente diminuição do teor de N no complexo, durante a reação quando ocorresse a formação do íon carboxilato e complexação com o metal; este fato foi observado apenas para o precursor onde a proporção Fe(NO₃)₃:1AO foi utilizada, sendo o valor experimental encontrado de 1Fe:2NO₃. Para fim de simplificação, os precursores serão nomeados de acordo com a proporção teórica de ferro e ácido oleico, FN:1AO e FN:3AO para os precursores 1:1 e 1:3, respectivamente.

Em uma primeira etapa deste trabalho foi estudado o tipo de interação formada entre os íons férrico, nitrato e o ácido oleico. Acredita-se que pode ser formado apenas um tipo de complexo oleato de ferro(III) ou uma mistura de compostos de coordenação do íon metálico Fe³⁺, com diferentes ligações, M-L,

por exemplo íons nitrato e ácido oleico, visto que o ácido carboxílico pode-se coordenar por um (monodentado) ou dois (bidentado) oxigênios ou em ponte, como mostrado na Figura 8[66].

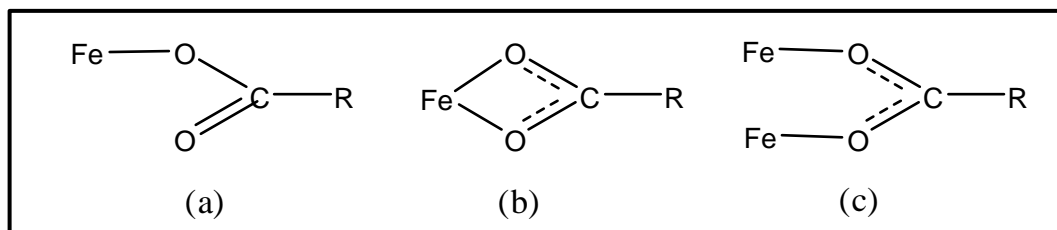


Figura 8 – Esquema representativo da coordenação do íon carboxilato com ferro(III), em que o ânion atua como um ligante (a) monodentado, (b) bidentado e em (c) ponte.

Uma técnica utilizada para estudar este tipo de interação entre ligantes e cátions metálicos é a espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Quando ocorre a coordenação do tipo monodentada (Figura 8a) entre um metal e um grupo carboxila, espera-se um aumento na frequência do estiramento assimétrico, e uma diminuição para o estiramento simétrico para esse grupo, aumentando assim a diferença entre a posição dessas duas bandas no espectro de infravermelho. Nesse caso, o estiramento da ligação C-O é esperado em uma frequência próxima à da carbonila (entre $1600-1750\text{ cm}^{-1}$) do ácido carboxílico puro [67, 68].

Na coordenação bidentada do íon carboxilato ao metal (Figura 8b), os dois átomos de oxigênio estão associados igualmente ao metal, o que faz com que o estiramento assimétrico C-O seja deslocado para menores valores de frequências, enquanto o simétrico seja deslocado para maiores valores de frequências, diminuindo assim a diferença entre esses dois modos vibracionais [67, 68]. A coordenação em ponte do íon carboxilato assemelha-se à ligação coordenada do tipo monodentada, devido à coordenação de um metal a cada oxigênio do íon. Entretanto, devido à simetria de grupo ser similar à coordenação bidentada, o estiramento da ligação C-O quando o íon carboxilato se encontra em ponte é parecido com o da coordenação bidentada. Espera-se, então, separação dos valores de frequência das bandas assimétrica e simétrica intermediária em relação aos outros modos de coordenação [66, 67].

O espectro IV para os precursores obtidos é apresentado na Figura 9, e as bandas relacionadas ao estiramento da carbonila são mostradas com mais detalhes na Figura 10. Em ambas as figuras também é apresentado o espectro IV do ácido oleico puro (AO), para fim de comparação.

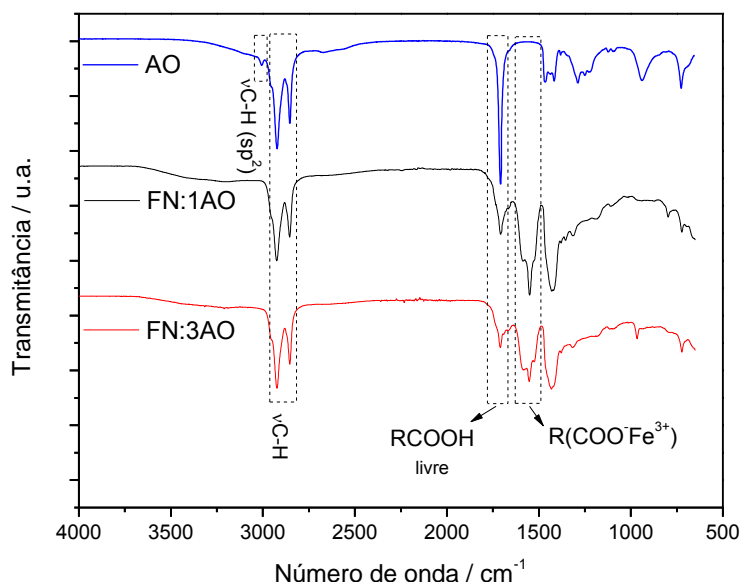


Figura 9 – Espectro vibracional na região do IV para o AO puro e para os precursores obtidos a partir do nitrato de ferro(III).

É possível verificar para ambos os precursores uma banda em 1708 cm^{-1} relacionada ao estiramento C=O do ácido oleico livre, indicando a presença desse material no produto formado [45]. Porém, a intensidade relativa dessa banda para o precursor é menor comparada à do ácido graxo puro, indicando que a maior parte do precursor consiste de interações entre o íon férrico e o ânion carboxilato (novas bandas entre $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$).

As bandas entre $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, observadas tanto para o ácido oleico como para os precursores, são relativas ao estiramento $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, provenientes da cadeia carbônica de dezoito carbonos. No espectro do AO ainda é possível observar uma banda pouco intensa em 3006 cm^{-1} , relativa à ligação $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, que foi suprimida no espectro dos precursores, provavelmente devido a uma interação com o metal [69].

A Figura 10 são apresentadas as bandas das vibrações relativas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-O em mais detalhes. A

banda em 1708 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico da banda C-O livre, que se encontra mais bem definida e intensa no espectro do ácido graxo livre. Nos espectro dos precursores, podemos verificar um ombro em 1664 cm^{-1} , que pode estar relacionado à coordenação em ponte do íon carboxilato ao Fe^{3+} [45, 70].

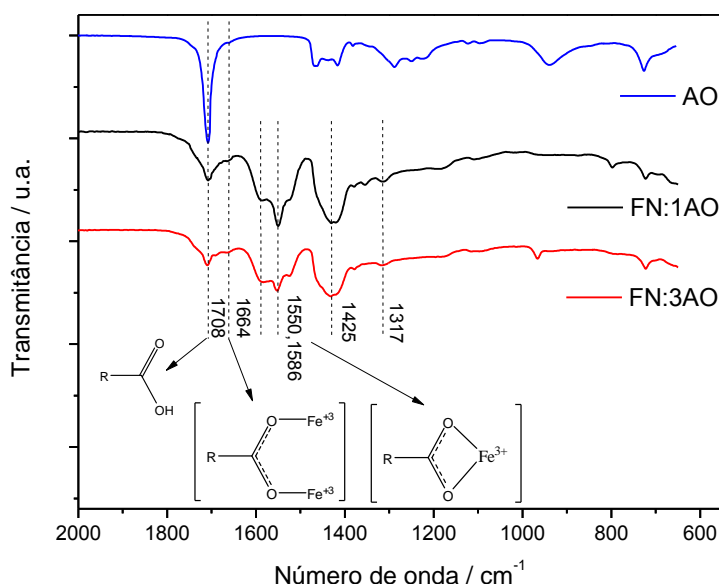


Figura 10 – Região do espectro vibracional na região do IV, entre $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, obtido para o AO puro e para os precursores obtidos a partir do nitrato de ferro(III).

As duas novas bandas, observadas em 1586 e 1550 cm^{-1} , estão relacionadas ao estiramento assimétrico da banda C-O, atribuída à coordenação bidentada ao centro metálico [45, 67, 70, 71]. Dessa forma, os precursores formados são uma mistura entre ácido oleico livre e pelo menos dois tipos de complexos com ligações em ponte e bidentada ao metal.

Em consequência disso, não é possível fazer uma distinção entre os diferentes estiramentos simétricos da ligação C-O (COOH livre e interações Fe-COO^-), pois houve sobreposição das bandas, podendo observar no espectro apenas uma banda larga centrada em 1425 cm^{-1} [45, 67]. Outra banda observada no espectro, em 1317 cm^{-1} , está relacionada ao estiramento das ligações N-O do grupo nitrato que, devido à baixa proporção em relação à cadeia C18 do grupo oleato, tem uma baixa intensidade.

Os experimentos de termogravimetria (TG), em atmosfera inerte de Ar, foram realizados a fim de observar o padrão de perda de massa para esses compostos e também definir a temperatura de trabalho para os ensaios posteriores de decomposição térmica (Figuras 11 e 12).

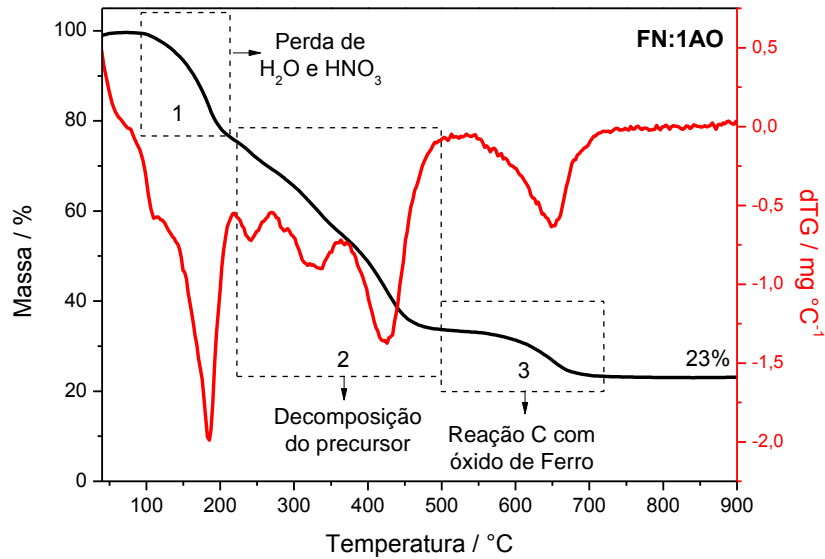


Figura 11 – Curva termogravimétrica (TG) do precursor FN:1AO, em atmosfera inerte de Ar.

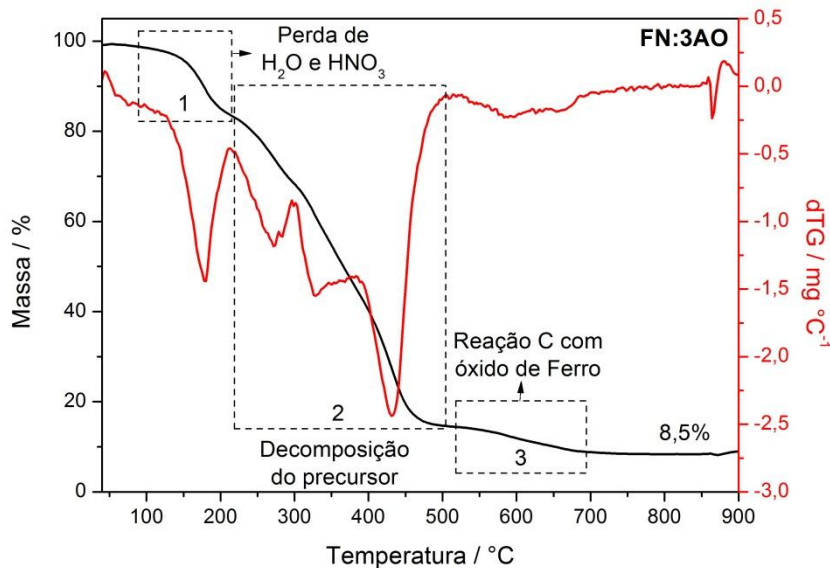
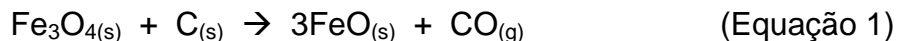


Figura 12 – Curva termogravimétrica (TG) do precursor FN:3AO, em atmosfera inerte de Ar.

As curvas de TG mostram diferentes eventos de perda de massa durante o aquecimento, começando em 80°C e com eventos até 750°C, para ambos os precursores. As curvas em vermelho apresentam a dTG que nos permite um melhor discernimento entre os eventos de perda de massa. Ambos os compostos apresentaram padrões semelhantes de perda de massa. A primeira região de perda de massa (indicado por **1** nas Figuras 11 e 12), com início em aproximadamente 85°C, está relacionada à perda de água (H₂O) e de ácido nítrico (HNO₃) [72], proveniente da formação de carboxilato e reação com os ânions nitratos presentes, conforme observado na análise elementar (Tabela 1). A segunda região de perda de massa (indicado nas figuras por **2**), entre 200-500°C, é mais complexa e deve estar relacionada à evaporação de AO não reagido, em excesso, presente no meio (perda entre 200-300°C [48]) e também à decomposição do precursor e quebra da cadeia carbonácea. A terceira região, destacada por **3**, pode estar relacionada à redução de óxidos de ferro por materiais carbonáceos [73, 74] (Equação 1), ambos produzidos no evento da região de perda **2**.



As massas residuais finais para os precursores FN:1AO e FN:3AO foram de 23 e 8%, respectivamente, o que era esperado devido a uma maior proporção de ferro na preparação do material FN:1AO.

Com base nas curvas de TG dos precursores, é possível observar ainda que o fim da principal decomposição dos materiais (região **2**) acontece próximo a 550°C. Então, a fim de estudar com mais detalhes esses processos e os produtos formados, as reações de decomposição térmica foram realizadas em um forno horizontal a 550°C por 1 h, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera estática de Ar. Os produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos foram caracterizados e os resultados são apresentados na seção seguinte.

3.3. Decomposição térmica dos precursores FN:1AO e FN:3AO.

A Figura 13 apresenta o balanço de massa da decomposição térmica dos precursores em função do estado físico, mostrando a porcentagem em

massa de cada produto formado. Os resultados mostram que, quando uma proporção maior de ácido oleico é usada na formação do precursor, a porcentagem em massa da fração líquida também é maior (19% para FN:1AO e 49% para FN:3AO). Para o precursor FN:1AO, o produto gasoso foi majoritário, com porcentagem em massa de 47%.

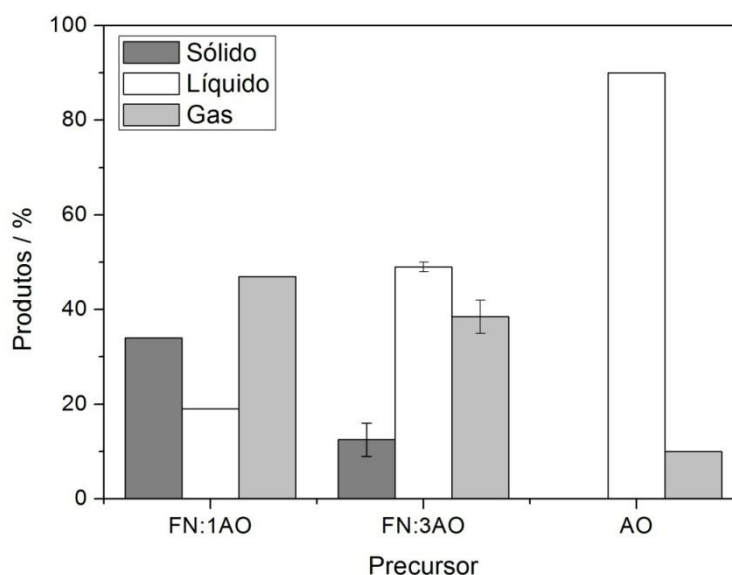


Figura 13 – Distribuição, em massa, dos produtos formados na decomposição térmica dos precursores FN:1AO e FN:3AO, e do AO puro.

De forma a ilustrar melhor a contribuição da molécula de AO durante o tratamento térmico dos precursores, a Figura 14 mostra a distribuição em massa dos produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos descontando-se a massa do metal no sólido. A alta porcentagem de sólidos formados (27% para FN:1AO) indica uma maior tendência a reações de ciclização e aromatização para formação de materiais carbonáceos (também conhecidos como “*coke*”). A formação de *coke* é favorecida em reações de desoxigenação de ácidos graxos insaturados, isso devido à maior reatividade da dupla ligação [35].

Além disso, o ferro é bastante utilizado na reforma de alcatrão [75-78], produto líquido obtido na pirólise de biomassa com alto teor de oxigenados e aromáticos, isso porque favorece a gaseificação e formação de gás de síntese, H_2 e CO . De fato, os produtos gasosos foram produzidos em alta quantidade

para ambos os precursores, 51 e 41% m/m para FN:1AO e FN:3AO, respectivamente.

Os produtos líquidos foram responsáveis por 22 e 51% m/m dos produtos formados após decomposição térmica dos precursores FN:1AO e FN:3AO, respectivamente. Estes resultados evidenciam a importância do metal na conversão do AO em produtos, uma vez que na ausência de ferro(III) seria obtido o próprio AO após evaporação (cerca de 90%).

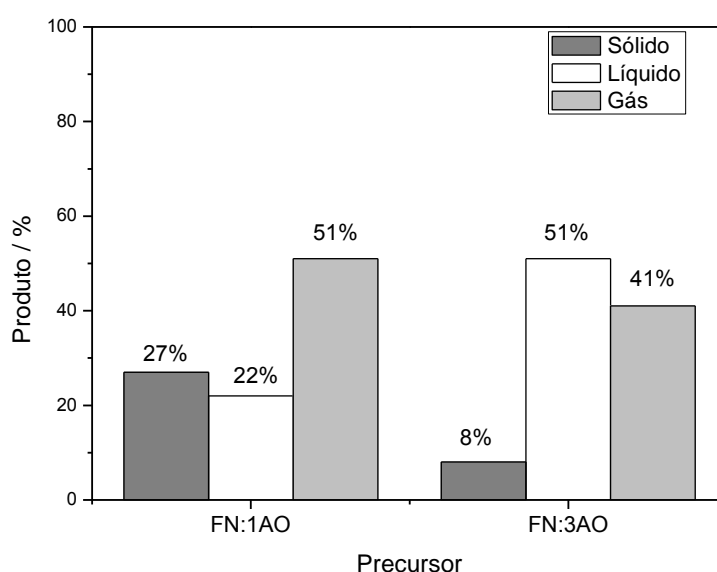


Figura 14 – Distribuição dos produtos da decomposição térmica dos precursores FN:1AO e FN:3AO descontando a contribuição do metal ferro

Os produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos foram nomeados da mesma forma que o precursor de partida, porém antecedido pela letra S, L ou G, respectivamente.

Caracterização dos produtos sólidos

Os sólidos obtidos da decomposição térmica dos precursores FN:1AO e FN:3AO foram caracterizados utilizando as técnicas de análise elementar CHN, TG (em atmosfera de Ar e ar), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura

(MEV). A Tabela 2 apresenta os valores obtidos da análise elementar para esses compostos.

Tabela 2 - Teores, em % de C, H e N, obtidos por análise elementar e por TG para os produtos SFN:1AO e SFN:3AO.

Produto:	C(%)	H(%)	N(%)	Outros(%)
SFN:1AO	25,0 (31 ^a)	0,7	1,9	72,4 (48 ^b)
SFN:3AO	45,8 (52 ^a)	1,6	3,7	48,9 (29 ^b)

^aTeor de carbono estimado por TG; ^bTeor de Ferro estimado por TG (ar)

A porcentagem de carbono encontrada para o produto SFN:1AO foi menor, em relação ao produto SFN:3AO; essa tendência era esperada uma vez que uma maior proporção de metal foi utilizada na formação desse precursor, que permanecerá após a decomposição térmica, provavelmente, na forma de óxido de ferro(III) (coluna “Outros”). Além disso, é possível verificar a presença de nitrogênio nesses produtos, o que sugere que foram formadas estruturas de carbono funcionalizadas com grupos nitrogenados.

A quantidade de compostos carbonáceos presente nos produtos sólidos pode ser estimada também por TG em atmosfera oxidante (ar). A Figura 15 apresenta as curvas TG obtidas para o produto SFN:1AO, onde é possível verificar uma perda de massa de 31%, bem definida, entre 250-450°C, referente à oxidação dos compostos carbonáceos, de acordo com a equação 2 [79].



A massa resultante ao final do experimento é referente a óxidos de ferro(III) produzidos durante a decomposição térmica. Resultados similares foram obtidos para o produto SFN:3AO, onde é verificada uma perda de massa de 52% entre 300-500°C (Figura 16). A maior quantidade de produtos carbonáceos, também mostrada nas análises de CHN, é esperada devido à uma maior quantidade de AO utilizada no precursor de partida (FN:3AO)

A perda de massa anterior a 100°C está relacionada à água presente no material.

Na Tabela 2, os valores entre parênteses são os teores calculados por TG para a quantidade de carbono e ferro no produto sólido, que estão em boa concordância com os dados de análise elementar.

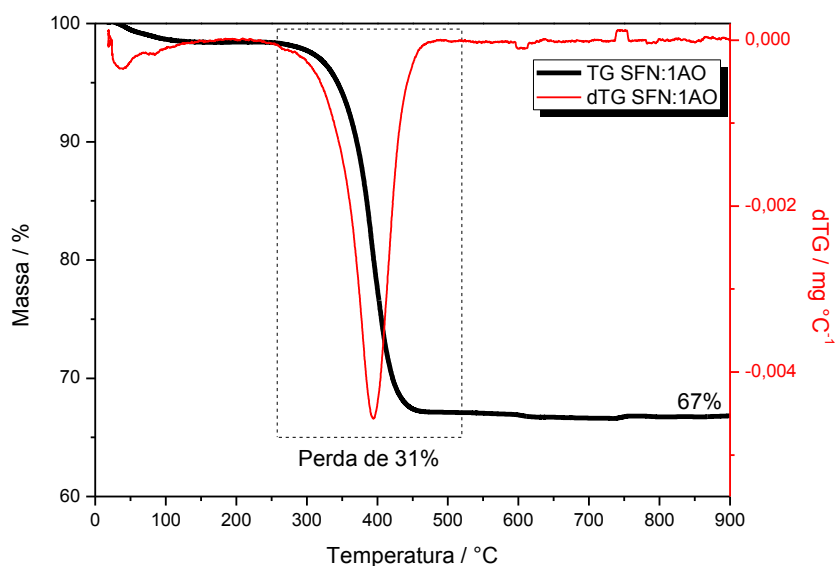


Figura 15 – Curvas TG/DTG, em atmosfera oxidante, do produto SFN:1AO.

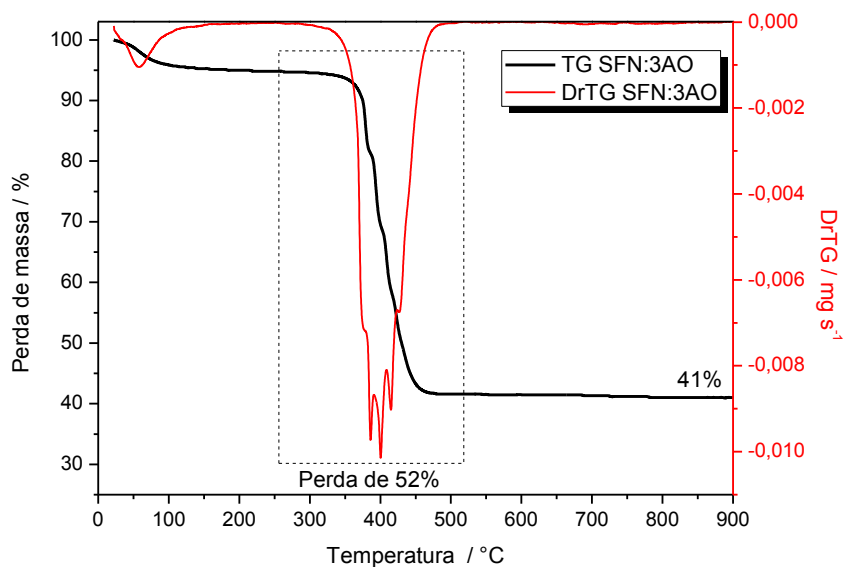


Figura 16 – Curvas TG/DTG, em atmosfera oxidante, do produto SFN:3AO.

A Figura 17 apresenta as curvas TG em atmosfera inerte para os produtos sólidos. Nessas condições, os materiais carbonáceos serão oxidados apenas a altas temperaturas, quando ocorre sua reação com o ferro presente na amostra, entre 550-750 °C, fenômeno já evidenciado nas curvas TG dos precursores (Equação 1) [73, 74]. O valor de perda de massa encontrado para o produto SFN:1AO corresponde ao teor de carbono presente na amostra, mesmo valor encontrado nas análises de TG em ar, 31%.

O produto SFN:3AO apresentou perda de massa a partir de 550 °C de 25%, o que neste caso está relacionado a concentração limitante de ferro, que não permite que todo carbono (45,8% - análise elementar) sofra oxidação.

Além disso, uma pequena perda entre 200-550 °C indica a perda de grupos funcionais presentes nesses materiais carbonáceos.

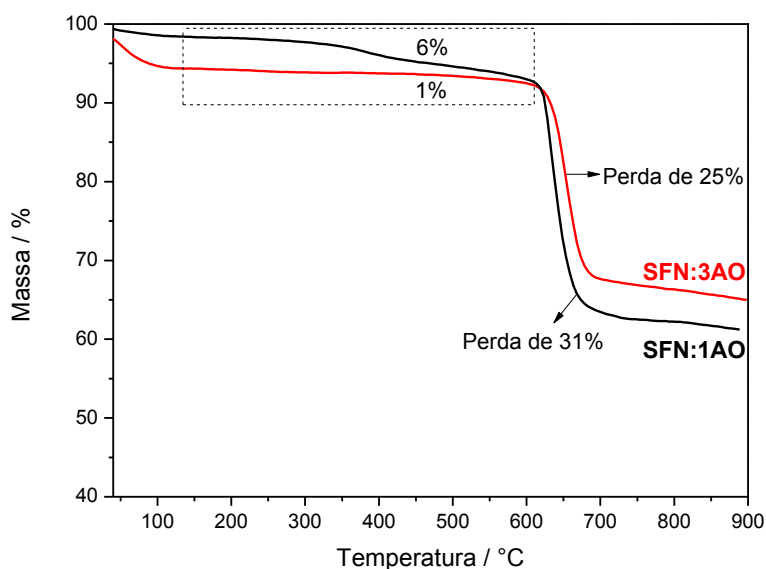


Figura 17 – Curvas TG, em atmosfera inerte, dos produtos SFN:1AO e SFN:3AO.

A partir da espectroscopia Raman, é possível inferir sobre as estruturas carbonáceas produzidas. Os espectros obtidos (Figura 18) apresentaram as bandas D (1340 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) características de materiais carbonáceos. A primeira banda está relacionada à presença de carbono defeituoso, com hibridização sp^3 . Em contrapartida, a banda G está relacionada ao estiramento de materiais gráfiticos, de hibridização sp^2 [80]. A intensidade

relativa das bandas D e G (I_D/I_G) é uma maneira de inferir sobre a qualidade estrutural do material carbonáceo. Nesse caso, I_D/I_G possui valores próximos para ambos os produtos, 0,92 e 0,90, para SFN:1AO e SFN:3AO, respectivamente. Esses valores são típicos para espectros de carbono amorfo, mas que possui algum grau de aromaticidade (sp^2) em sua estrutura [81, 82].

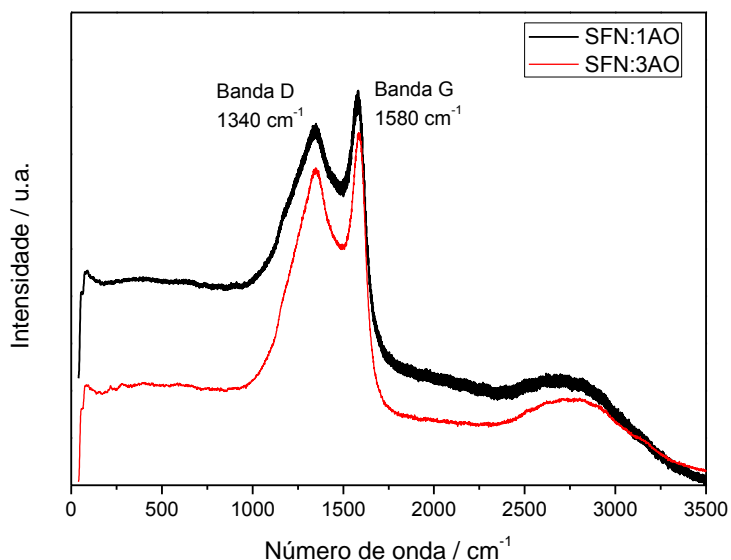


Figura 18 – Espectros Raman dos produtos SFN:1AO e SFN:3AO.

A fim de confirmar esses resultados, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectroscopia dispersiva de energia (EDS) dos produtos sólidos (Figuras 19 e 20).

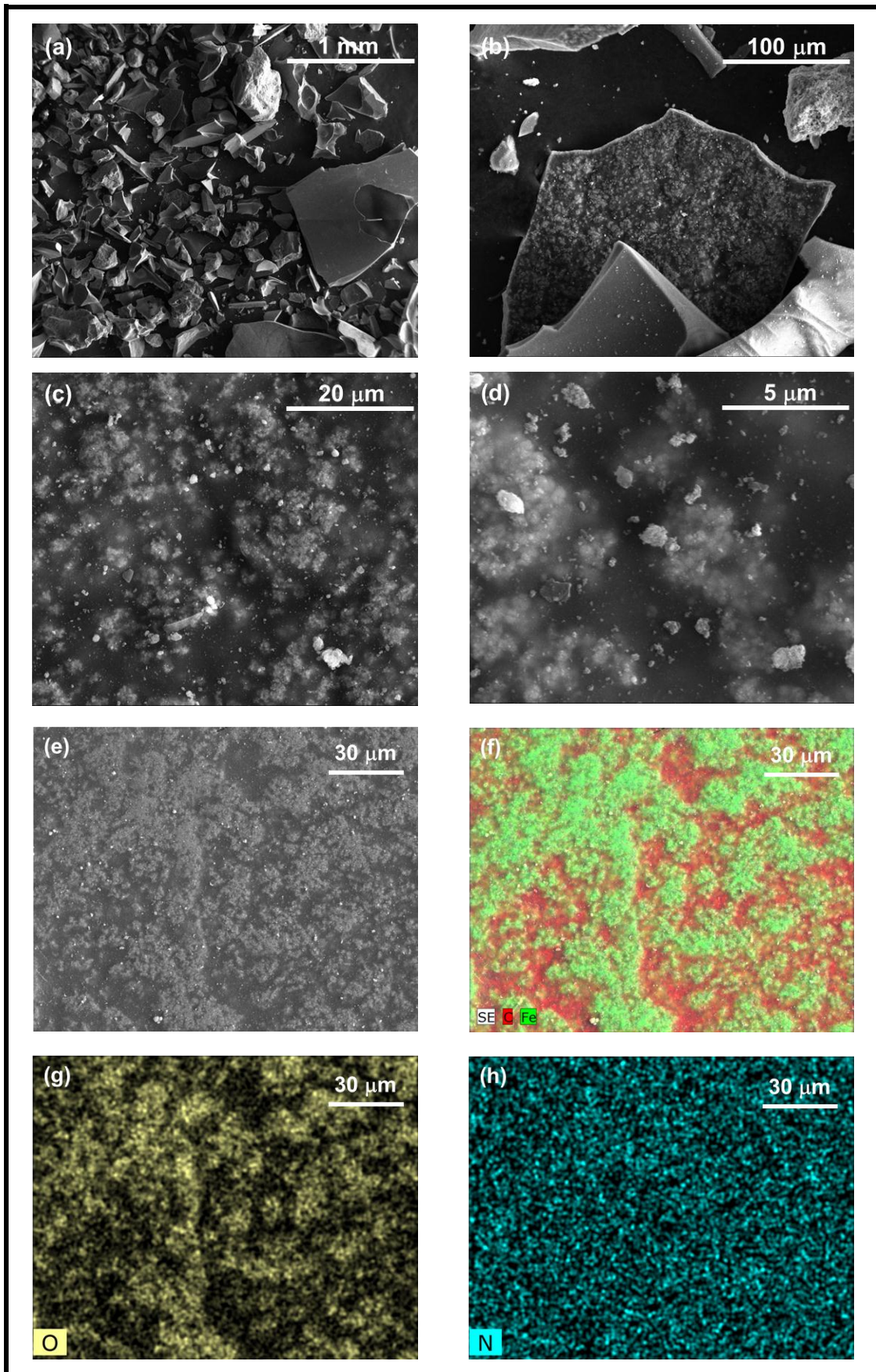


Figura 19 – Imagens de MEV e mapeamento elemental por EDS do produto SFN:1AO.

Para o produto SFN:1AO, é possível observar ao final da decomposição térmica a formação de estruturas com morfologia laminar, de aproximadamente 200 μm (Figuras 19a e 19b); ao aumentar a escala, são identificados pequenos sólidos amorfos dispersos nessas estruturas (Figura 19c e 19d).

A composição química dessas estruturas foi estudada pela técnica de EDS sobre uma área do material, utilizando 20 keV de energia para excitação eletrônica. Como mostrado na Figura 19, as estruturas de morfologia laminar são espécies carbonáceas (área vermelha, Figura 19f), enquanto os sólidos dispersos sobre ela são compostos de ferro (área verde, Figura 19f); a Figura 19g mostra que os átomos de oxigênio estão correlacionados às áreas onde ferro foi encontrado, o que era esperado uma vez que óxidos de ferro são produtos da decomposição térmica dos precursores. Por último, para o átomo de nitrogênio, não foi possível perceber um padrão; o elemento encontra-se disperso por toda a área analisada (Figura 19h). Como discutido anteriormente, é provável que as estruturas carbonáceas formadas estejam funcionalizadas com grupos nitrogenados.

Para o sólido SFN:3AO, em que as imagens de MEV são exibidas na Figura 20, o mesmo padrão de morfologia foi encontrado, pequenas estruturas de óxidos de ferro estão dispersas em estruturas carbonáceas laminares.

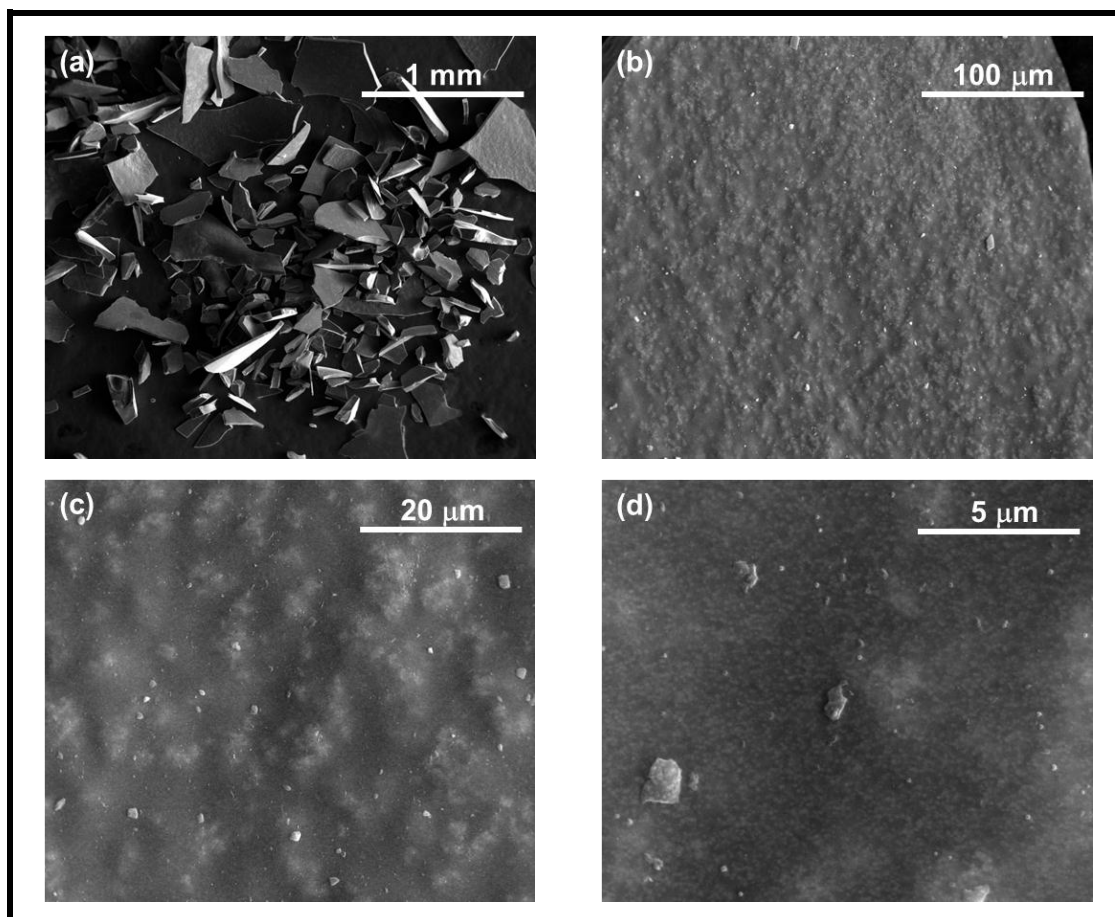


Figura 20 – Imagens de MEV do produto SFN:3AO.

Os difratogramas de raios-x dos sólidos revelam mais sobre a natureza dos óxidos de ferro formados durante a decomposição térmica dos precursores. Como pode ser observado da Figura 21, para ambos os produtos houve a formação, principalmente, de magnetita (Fe_3O_4 - JCDPS 1-1111). Para o produto SFN:3AO foi também observada a formação de wüstita (FeO - JCDPS 1-1223). É possível observar, em torno de 24° , um sinal largo, mais evidente para o produto SFN:1AO, que está relacionado a estruturas de carbono amorfas [83].

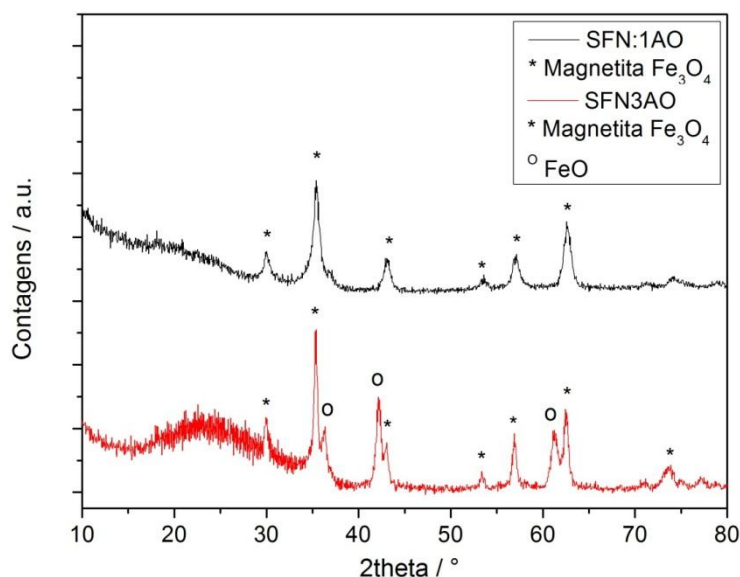
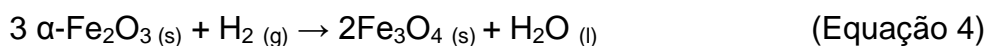
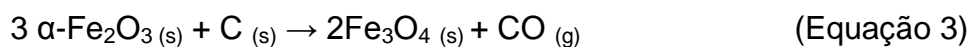
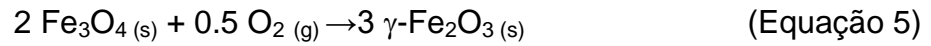


Figura 21 – Difractogramas de raios X obtidos para os produtos SFN:1AO e SFN:3AO.

Medidas por espectroscopia Mössbauer também oferecem informações a respeito das fases de ferro formadas durante a decomposição térmica dos precursores (Figura 22). Para o produto SFN:1AO, foi possível ajustar os resultados para os dois sextetos característicos de magnetita, com razão das áreas entre os sítios octaédrico/tetraédrico de 2, valor esperado para uma magnetita pura uma vez que o sítio octaédrico possui o ferro em dois estados de oxidação (+2 e +3), enquanto o sítio tetraédrico apenas o Fe^{3+} (Tabela 3). Também é possível observar a presença de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e íons Fe^{3+} superparamagnético que, embora tenha uma área considerável (20%, Tabela 3), provavelmente estão dispersos e em uma fase amorfa. A presença de magnetita (que tem Fe^{2+}) mostra que, durante a decomposição térmica do precursor, estão ocorrendo reações de oxi-redução que podem ocorrer através da reação com carbono (Equação 3) ou hidrogênio (Equação 4), uma vez que o material de partida possui apenas Fe^{3+} [74].



A maghemita é produzida a partir da oxidação da magnetita, que acontece mesmo em condições amenas quando expostas ao ar, como mostrada na equação 5 [84].



Os íons Fe superparamagnéticos estão relacionados com fases de óxido de ferro altamente dispersas.

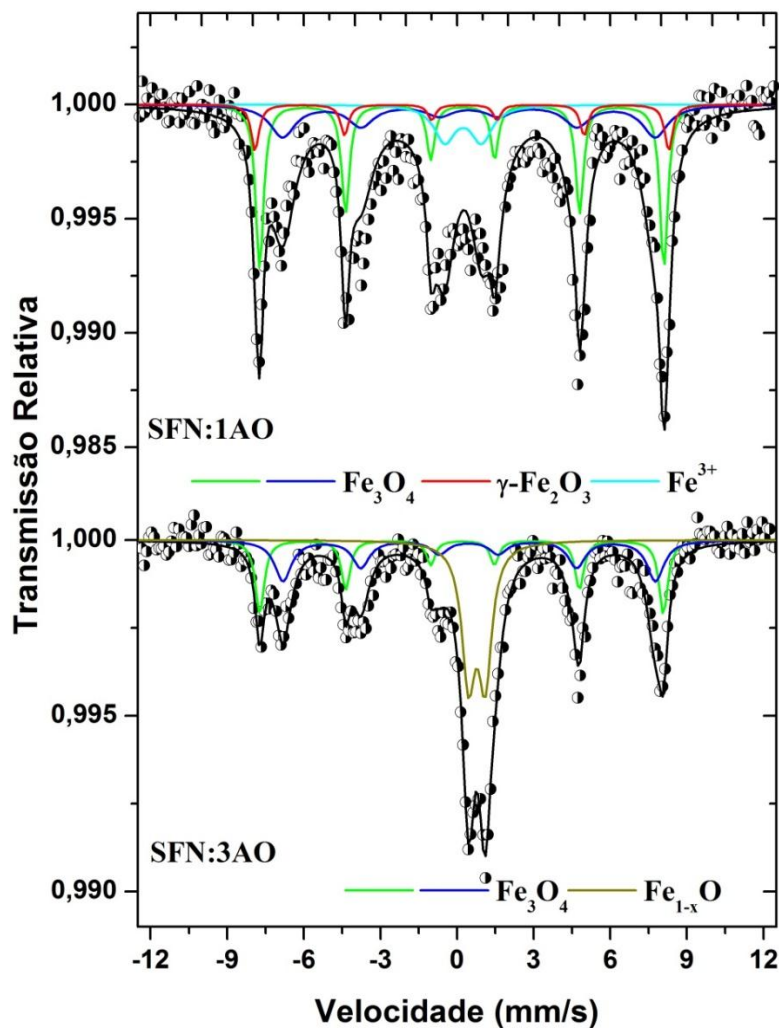


Figura 22 – Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para os produtos sólidos SFN:1AO e SFN:3AO.

Para o produto SFN:3AO, os parâmetros foram ajustados para os dois sextetos característicos de magnetita, mas com a razão entre as áreas igual a

1,8, o que indica que parte do sítio octaédrico (Fe^{+3}) pode ter sofrido alguma reação de redução e sendo convertido em outra fase. Os parâmetros hiperfinos também foram ajustados para um duplete que indica a presença de wüstita (que também foi observada nas análises de DRX). Essa menor razão encontrada para o produto SFN:3AO pode implicar que a cadeia carbônica seja o principal redutor do meio, uma vez que para o precursor FN:3AO a quantidade de ácido graxo utilizado em sua preparação é superior que para o precursor FN:1AO

Tabela 3 – Parâmetros hiperfinos referente aos produtos sólidos, utilizando-se fonte de Fe^{57} .

SFN:1AO Sítios/fases	$\delta \pm 0,05$ (mm s^{-1})	$\Delta Q \pm 0,05$ (mm s^{-1})	$B_{\text{HF}} \pm 0,7$ (T)	Área ± 1 (%)
Fe_3O_4	0,30	-0,02	49,2	24
	0,56	0,03	45,5	48
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,34	0,03	50,2	8
Fe^{3+} (superparamagnético)	0,33	1,4	-	20
SFN:3AO Sítios/fases	$\delta \pm 0,05$ (mm s^{-1})	$\Delta Q \pm 0,05$ (mm s^{-1})	$B_{\text{HF}} \pm 0,7$ (T)	Área ± 1 (%)
Fe_3O_4	0,29	-0,04	49,1	21
	0,56	0,02	45,2	39
Fe_{1-x}O	0,87	0,65	-	40

Como foi discutido, para ambos precursores produzidos, os produtos sólidos obtidos durante sua decomposição térmica são formados de materiais carbonáceos (carbono) amorfos, com substituição de grupos nitrogenados em sua estrutura, óxidos de ferro, como FeO, maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e, principalmente, magnetita (Fe_3O_4). Esses resultados foram sintetizados na Figura 23.

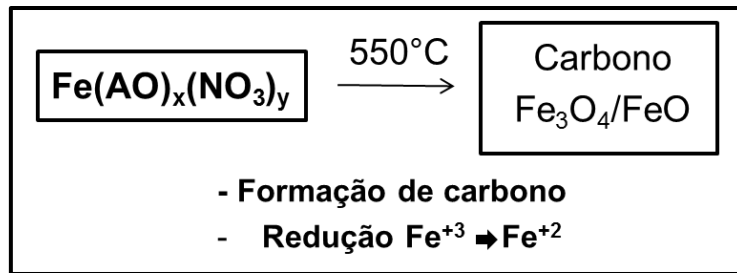


Figura 23 – Esquema dos produtos sólidos obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{NO}_3)_y$.

Caracterização dos produtos líquidos

Os balanços de massas obtidos das reações de decomposição térmica dos precursores FN:1AO e FN:3AO (Figura 13) mostram uma formação de quantidade considerável de produtos líquidos, i.e. 19 e 49%, respectivamente. Esses produtos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do IV, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e ressonância magnética nuclear (RMN) e análise elementar CHN.

Os espectros de IV permitem-nos verificar quais grupos funcionais estão presentes nestes produtos. A Figura 24 apresenta os espectros de IV obtidos para os produtos líquidos.

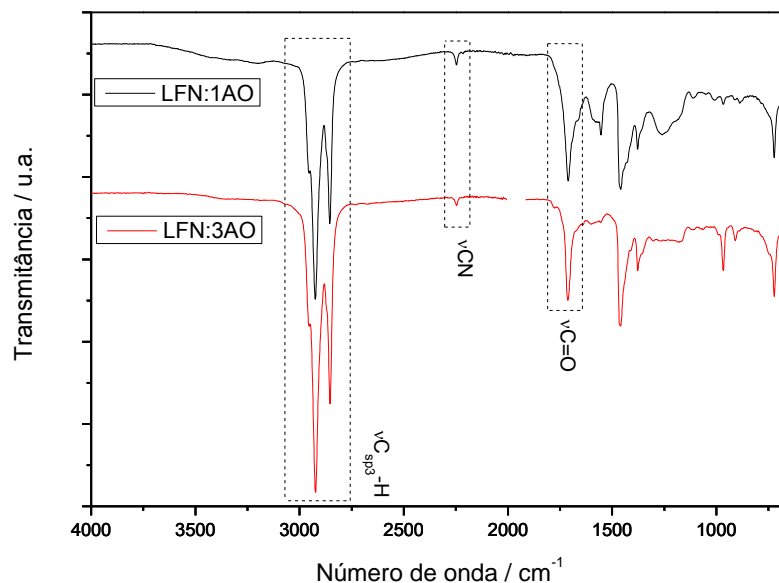


Figura 24 – Espectros vibracionais na região do IV dos produtos líquidos obtidos das reações de decomposição térmica.

Dos espectros de ambos os materiais, foi possível observar duas bandas na região de 2800-2950 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, assim como duas bandas, uma em 2250 cm^{-1} , referente ao grupo nitrila (CN) e outra em 1713 cm^{-1} relacionada à carbonila (C=O) [85]. As bandas da nitrila e carbonila estão pouco intensas em relação às bandas relacionadas às cadeias alifáticas (2800-2950 cm^{-1}), o que sugere a presença de produtos de cadeia carbônica longa. Também é possível observar que a banda em 1713 cm^{-1} tem um pequeno deslocamento, para maiores valores de número de onda, em relação à mesma banda no espectro do AO (Figura 9 - 1708 cm^{-1}), o que pode indicar a formação de algum outro produto contendo carbonila (Figura 24). Essa banda também tem intensidade menor do que as bandas $\nu\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, diferentemente, por exemplo, das bandas observadas no espectro do ácido oleico puro, o que pode indicar uma baixa concentração do produto formado contendo carbonila.

As análises de CG-EM confirmam a presença de produtos contendo o grupo funcional nitrilas, bem como a presença de cetonas e hidrocarbonetos, nos produtos líquidos. Além disso, houve um craqueamento da cadeia carbônica do ácido oleico, observando a formação de produtos com diferentes números de carbono em sua cadeia alifática, o que é esperado devido a temperatura utilizada no processo (550°C) [86]. As Figuras 25 e 26 apresentam os cromatogramas obtidos e os produtos sugeridos pela biblioteca de padrões do CG-EM para os produtos LFN:1AO e LFN:3AO.

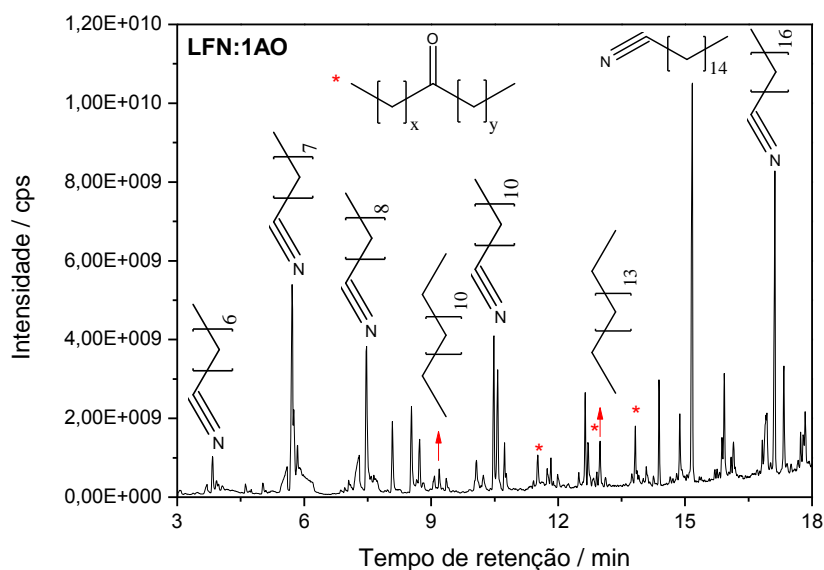


Figura 25 – Cromatograma obtido da análise de CG-EM para o produto líquido LFN:1AO, mostrando os produtos sugeridos de acordo com o padrão de quebra no espectrômetro de massas.

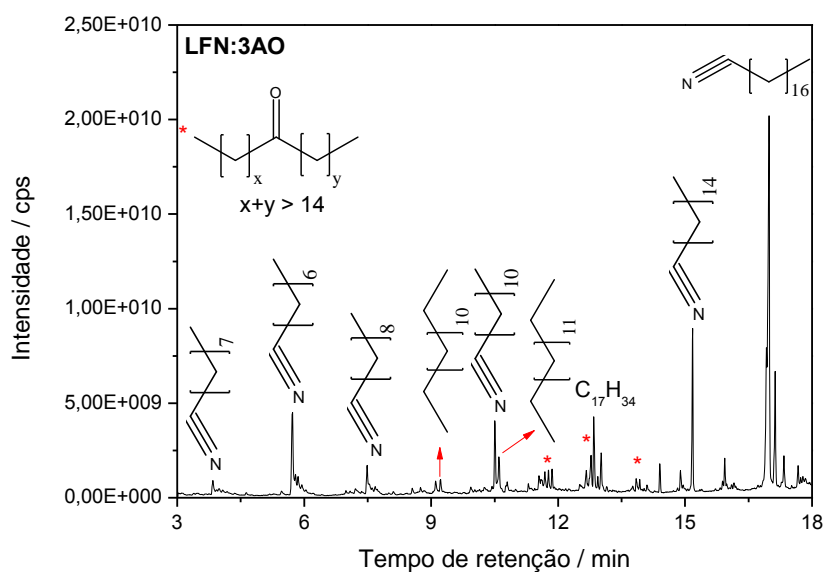


Figura 26 – Cromatograma obtido da análise de CG-EM para o produto líquido LFN:3AO, mostrando os produtos sugeridos de acordo com o padrão de quebra no espectrômetro de massas.

A formação de nitrilas durante a decomposição térmica dos precursores mostra a influência do ânion NO_3^- que, como mostrado nos resultados de

análise elementar (Tabela 1), continuou presente após a preparação dos precursores. Não foram encontrados trabalhos publicados sobre a produção de nitrilas onde sais nitrato fossem a única fonte de nitrogênio. As principais rotas para produção de nitrilas utilizam amônia em fase aquosa ou gasosa. Para este processo, foi observado um aumento em número de trabalhos publicados nos últimos anos, evidenciado o interesse na síntese desse precursor para a obtenção de biocombustíveis [59]. Apesar disso, muitas patentes antigas, depositadas na década de 1930 também foram encontradas [55, 64]. Shirazi *et al.* investigaram a produção de nitrilas graxas a partir de triglicerídeos; para isso, foi utilizado um reator de fluxo contínuo onde os triglicerídeos e amônia eram alimentados na fase gasosa e passavam pelo catalisador a 400°C [62]. Os principais produtos obtidos foram nitrilas, amidas e ácidos graxos, bem como triglicerídeos que não reagiram. Dentre as melhores condições encontradas pelos autores, pode-se destacar o catalisador Fe₂O₃ que alcançou cerca de 80% de seletividade para as nitrilas graxas (o valor máximo de seletividade seria de 86% uma vez que parte dos triglicerídeos será convertida em glicerol). Os autores discutem que o desempenho desse catalisador se deve principalmente à acidez (Lewis) que favorece a desidratação de amidas em nitrilas.

A seletividade para produtos contendo o grupo nitrila foi de 53 e 80% para os produtos LFN:1AO e LFN:3AO, respectivamente. A seletividade foi calculada com base nas áreas dos picos mais intensos observados no cromatograma. Em relação ao trabalho de Shirazi *et al.* discutido acima, os autores conseguiram seletividade similar para as nitrilas graxas (80% assim como o valor encontrado para LFN:3AO) e em condições de reação próximas às utilizadas nesta tese [62]. Como já mencionado, não foram encontrados relatos da utilização de sais nitrato, ao invés de amônia, para produção de nitrilas e este processo, por ser inédito, ainda carece de muitas otimizações que podem viabilizá-lo no futuro.

Além disso, os produtos LFN:1AO e LFN:3AO apresentaram seletividade de 26 e 61%, respectivamente, para as substâncias de maior cadeia carbônica (C₁₈H₃₄N e C₁₆H₃₀N). Algumas variáveis podem influenciar o craqueamento da cadeia. A dupla do ácido oleico por ser um ponto reativo na molécula [31, 37, 87] e a temperatura [30, 86] são dois fatores que favorecem a formação de

produtos com cadeias diferentes. Em relação às diferenças de seletividade observada entre os dois produtos, a influência do metal deve estar contribuindo para tal evidência. Já foi discutido que o Fe é utilizado em diversas reações para gaseificação/reforma de alcatrão [75, 77, 88], então a maior porcentagem desse metal, em relação ao AO, na preparação do precursor FN:1AO provavelmente está favorecendo reações de craqueamento e, conseqüentemente, levando à uma maior distribuição de produtos.

A utilização de ácidos graxos insaturados muitas vezes também contribui para uma maior distribuição de produtos, bem como formação de produtos sólidos devido à instabilidade térmica e oxidativa da dupla ligação [31, 37, 87]. Na presença de hidrogênio, em que muitas reações de desoxigenação são realizadas, muitas vezes a redução da dupla ocorre rapidamente e esses problemas não são detectados [33, 53]. Entretanto, na ausência de hidrogênio no início da reação, essas duplas podem contribuir para a formação de subprodutos oxigenados [87], como as cetonas observadas nos resultados de CG-EM. Outra rota provável para formação de cetonas é via reação de cetonização (ou descarboxilação cetônica). O mecanismo desta reação consiste na descarboxilação de dois ácidos graxos produzindo uma cetona simétrica [89]. Na maioria das vezes a cetona simétrica formada, que possui baixa volatilidade devido a sua alta massa molecular, pode sofrer craqueamento formando uma metil cetona e um alceno pelo mecanismo de transferência de γ -hidrogênio. A reação de transferência de γ -hidrogênio pode ocorrer outra vez formando acetona e um segundo alceno [89]. Essa reação pode ser favorecida no processo discutido nesse trabalho, uma vez que os outros sólidos finais da reação foram óxidos de ferro e esses são considerados catalisadores para a reação de cetonização [90, 91].

Cetonas também são intermediárias no mecanismo de descarboxilação/descarbonilação, em que são reduzidas posteriormente em aldeído e depois em álcoois/alcenos. Porém, na ausência de hidrogênio, a redução das cetonas em aldeídos poderia ser comprometida, mas, como nos resultados obtidos não foi detectado nenhuma espécie com grupo aldeído (o que indicaria que esta rota estivesse ocorrendo), é improvável que a formação dos produtos esteja ocorrendo por esse mecanismo [92].

Foram observados também nos cromatogramas, picos referentes à outros compostos (p. ex. contendo grupos ácidos, nitro e outros hidrocarbonetos) com sinais médios e menos intensos, mas não foram mostrados nas figuras, pois apresentaram baixa confiabilidade na comparação com os dados da biblioteca.

Os produtos líquidos obtidos também foram caracterizados por RMN. Para obtenção dos espectros de RMN, foi necessária a purificação dos produtos líquidos, isso porque traço de metal ainda se encontrava na mistura prejudicando a aquisição dos espectros. A purificação consistiu na passagem do produto líquido por uma coluna de sílica, sendo carregada pelo solvente clorofórmio, seguido de metanol. Ambas as frações apresentaram resultados similares, mas a fração metanólica ainda continha traços de metal; sendo assim, os resultados mostrados correspondem à fração clorofórmica do produto líquido.

A Figura 27 apresenta os espectros de ^1H e ^{13}C RMN para o AO puro. No espectro de ^1H , é possível verificar um quinteto centrado em 5,34 ppm, relacionado aos hidrogênios da dupla ligação (H9, H10) dessa molécula. O tripleto em 2,3 ppm está relacionado ao hidrogênio ligado ao carbono alfa à carbonila (H2). Os picos não assinalados no espectro correspondem aos carbonos da cadeia alifática do ácido. Os valores indicados abaixo dos picos, na figura, são os valores de integração calculados com base no tripleto em 0,8 ppm, referente aos hidrogênios do carbono terminal (H18). Logo, para um valor de integral 3 (H18, CH_3 terminal), tem-se o valor de integral 2 para os hidrogênios da dupla (H9 e H10, dois CH) e para os hidrogênios ligados ao carbono alfa (H2, CH_2). Os cálculos de integral dos produtos também serão realizados considerando o hidrogênio do carbono terminal como referência e igual a 3.

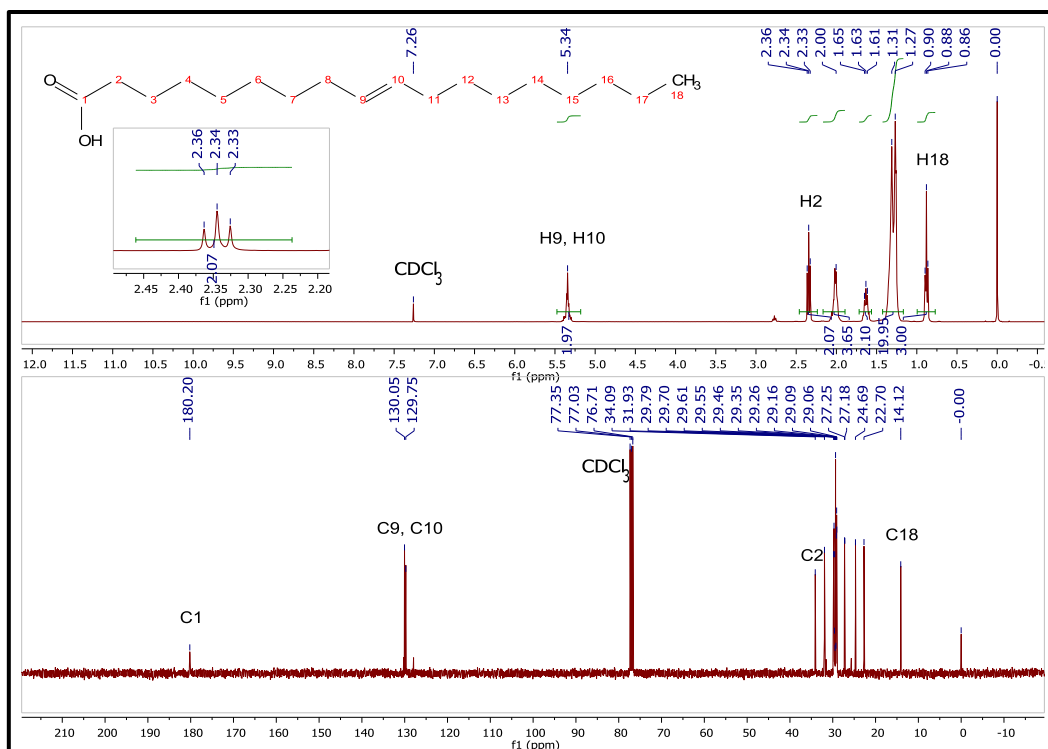


Figura 27 – Espectro ¹H e ¹³C de RMN para o AO.

Do espectro de ¹³C do ácido oleico, podemos observar o pico referente à carbonila (C1) em 180 ppm. O carbono alfa à carbonila é observado em 34 ppm (C2). Na região de 129-130 ppm estão representados os picos relativos aos carbonos C9 e C10 que fazem uma dupla ligação entre si. Os outros picos, entre 22-32 ppm, são os carbonos alifáticos da cadeia do ácido graxo, e o pico em 14 ppm está relacionado ao C18, o CH₃ terminal.

Para os produtos, estarão evidenciados apenas os picos que auxiliam na elucidação das estruturas das substâncias obtidas. As estruturas mostradas são ilustrativas, uma vez que moléculas de diferentes tamanhos de cadeia podem ter sido obtidas e isso não influenciaria nos deslocamentos dos picos que serão discutidos.

O espectro ¹³C de RMN obtido para o produto LFN:3AO apresentou diferenças consideráveis, em relação ao espectro do precursor AO, como é mostrado na Figura 28.

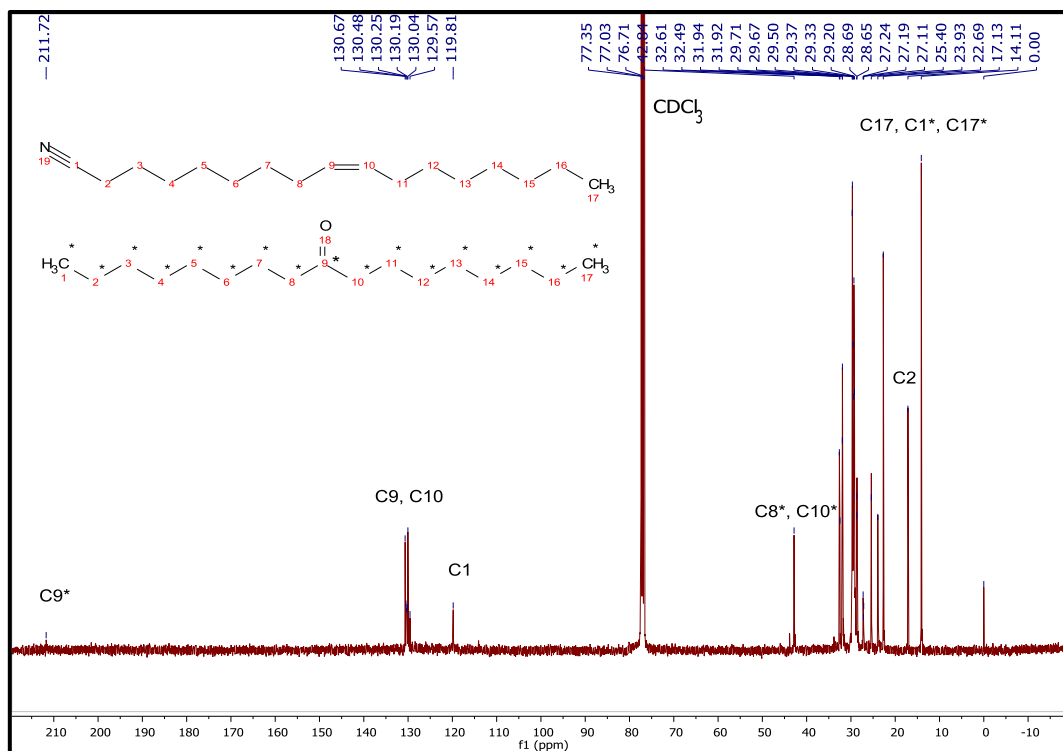


Figura 28 – Espectro ^{13}C de RMN para o produto LFN:3AO.

Como já havia sido previsto pelas análises de CG-EM, foram encontrados sinais relativos à presença das funções nitrila e cetona. Além disso, os picos em 180 ppm – referente à carbonila do ácido – e 34 ppm – relacionado ao carbono alfa ao grupo carboxila – não estão presentes, o que indica uma conversão total do ácido graxo em produtos, por exemplo, nitrilas, cetonas e hidrocarbonetos.

O pico em 119 ppm é característico de nitrilas (C1), comprovando, assim, a ocorrência de produtos com esse grupo funcional. Em 17 ppm, há outro pico característico dessas substâncias, relativo ao carbono alfa à nitrila (C2). Esse pico é característico devido ao fenômeno de anisotropia diamagnética, que produz um cone de proteção em torno da tripla ligação CN, e o carbono alfa, ao se encontrar dentro desta área, apresenta um baixo deslocamento químico apesar de ser vizinho a um grupo eletronegativo [93].

A presença da cetona como produto pode ser confirmada pelo pico em 211 ppm, relativo ao carbono da carbonila (C9*), e também pelo pico em 42 ppm dos respectivos carbonos alfa a esse grupo funcional (C8* e C10*) [94].

O CG-EM também mostrou a formação de hidrocarbonetos e também de produtos com diferentes comprimentos de cadeias. O aumento do número de

picos entre 22-32 ppm pode ser uma indicação de ambas as ocorrências, uma vez que essa região representa os carbonos da cadeia alifática (-CH₂). Os picos centrados em 130 ppm são relativos aos carbonos sp² da dupla ligação que podem remanescer nos produtos, sejam eles hidrocarbonetos, nitrilas ou outro que, devido ao tamanho da cadeia, não apresentaria deslocamentos significativos em relação ao AO puro.

O espectro de ¹H RMN do produto LFN:3AO está mostrado na Figura 29. Diferentemente do ácido graxo, ao invés de um tripleto centrado em 2,34 ppm, há no espectro do produto um multipletto (ver área expandida no espectro). Nessa região, são comuns os picos referentes aos hidrogênios do carbono alfa, vizinho a diferentes funções orgânicas, como aminas, amidas, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, nitrilas, entre outras [85]. Neste caso, o multipletto está relacionado ao hidrogênio do carbono alfa (H2) à nitrila e aos hidrogênios dos carbonos alfa ao grupo cetona (H8* e H10*).

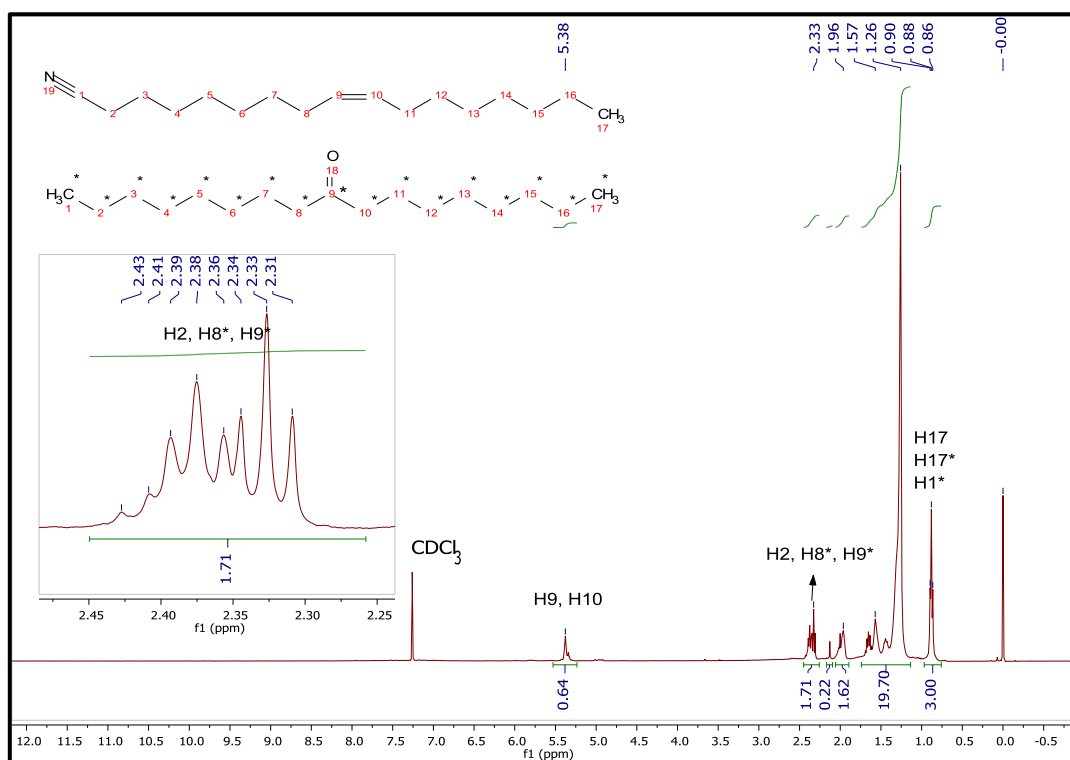


Figura 29 – Espectro ¹H de RMN para o produto LFN:3AO.

O experimento de RMN 2D (HSQC), exibido na Figura 30, apresenta a correlação entre os resultados obtidos para o ¹H e ¹³C RMN, discutidos até aqui. O espectro na horizontal é o ¹H RMN e na vertical o ¹³C, e as manchas

(azuis indicam CH₂ e as vermelhas CH e CH₃ e fazem a correlação de qual hidrogênio está ligado a qual carbono nos espectros.

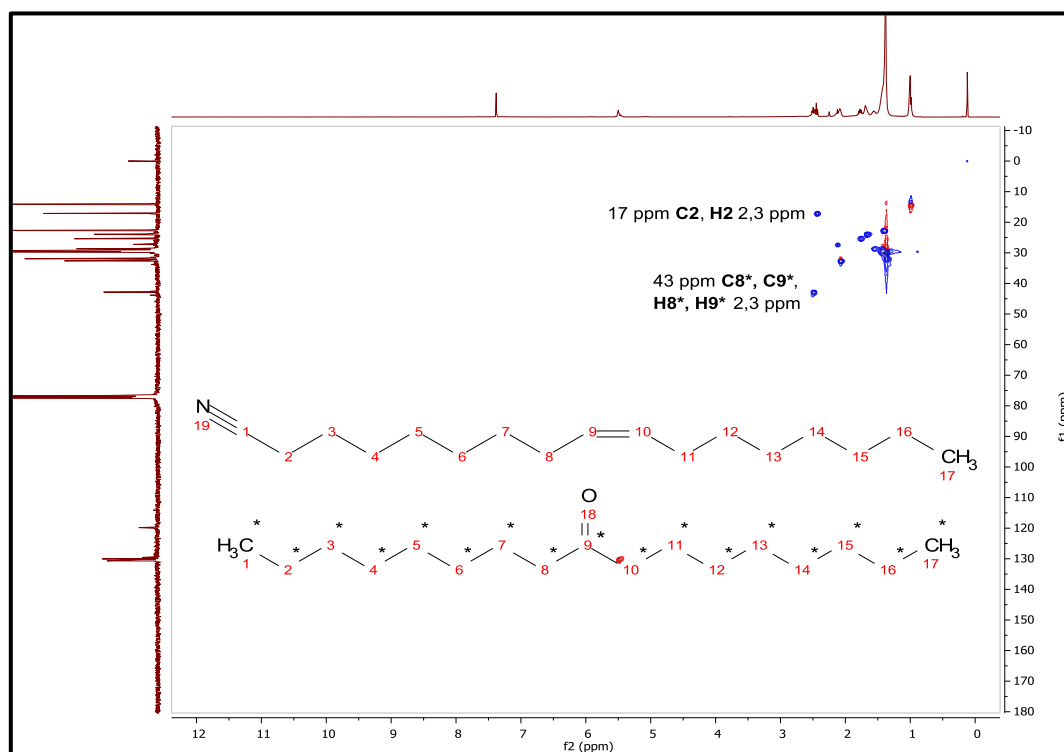


Figura 30 – Espectro de RMN 2D para o produto LFN:3AO.

No espectro de RMN 2D do produto LFN:3AO, é possível verificar a correspondência dos hidrogênios H₂ com os carbonos C₂, das nitrilas, e C_{8*}/C_{9*} com H_{8*}/H_{9*}, relacionados a cetonas. Além disso, o fato desse carbono estar ligado a dois hidrogênios (CH₂) (cor azul) mostra que o grupo funcional cetona provavelmente está entre carbonos sp², como sugerido na estrutura representada na Figura 30. Lembrando que esses foram feitos apenas de forma ilustrativa, uma vez que é provável que tenhamos diferentes tamanhos e cadeia, além de ser possível a ocorrência ou não de dupla ligação, no caso da nitrila.

Para o produto LFN:1AO, os espectros de RMN apresentaram resultados semelhantes. O espectro ¹³C apresentou também picos característicos das funções nitrila e cetona (Figura 31). Entretanto, não foi possível observar a carbonila em 211 ppm, o que pode indicar uma baixa concentração de produtos cetônicos. Em contrapartida, dois picos presentes no espectro, em 114 e 119 ppm (C₁), indicam a formação de dois tipos de nitrilas,

com ambientes químicos diferentes o suficiente para apresentar deslocamentos químicos diferentes.

É possível observar também o pico em 42 ppm, relacionado aos carbonos alfa ao grupo cetona (C8* e C10*).

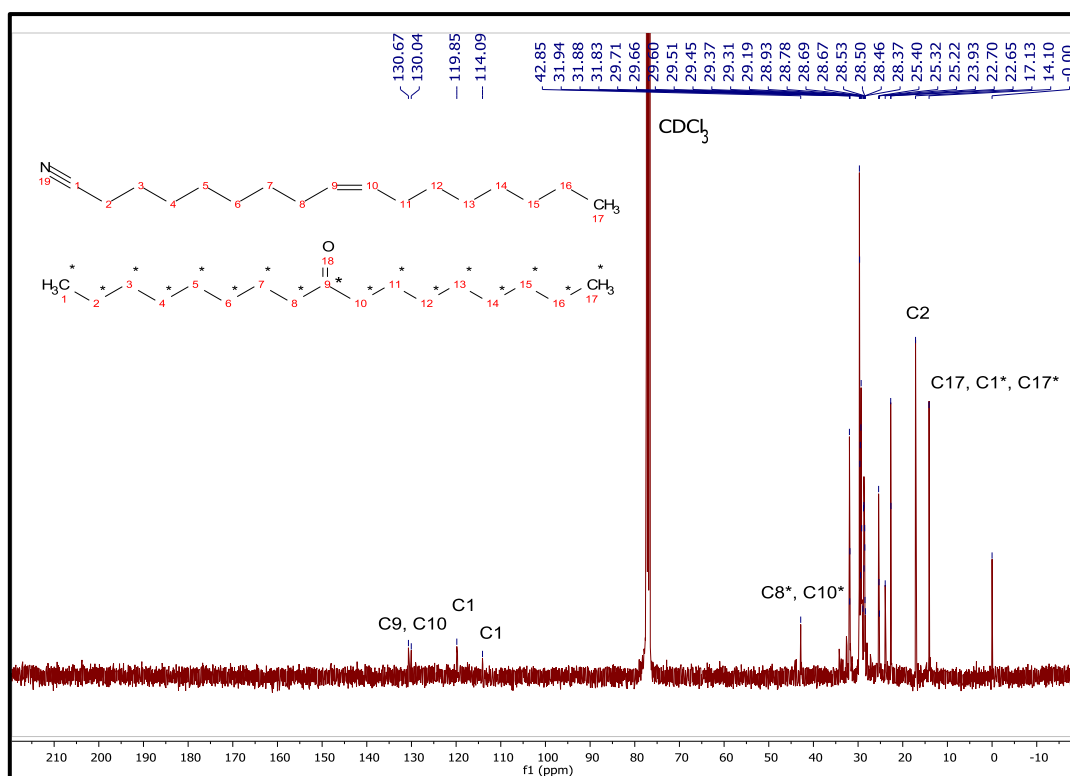


Figura 31 – Espectro ^{13}C de RMN para o produto LFN:1AO.

O espectro ^1H do produto LFN:1AO apresentou também um multipletto em 2,3 ppm, mostrado na Figura 32, relativo aos hidrogênios alfa aos grupos nitrila e cetona (C1 e C8*/C10*, respectivamente). Os hidrogênios em 5,3 ppm estão relacionados às duplas ligações das cadeias carbônicas dos produtos. Quando feita a integração dos sinais (normalizando-se para 3 o tripleto relativo aos H terminais H17, H17* e H1*), é possível perceber diminuição no número de ligações duplas entre átomos de carbono (de 2, para o AO, para 0,16 para LFN:1AO); o que era esperado pelos resultados de CG-EM, que indicaram a ocorrência de compostos nitrilas e hidrocarbonetos sem duplas ligações, e também oxidação das duplas e formação do grupo funcional cetona.

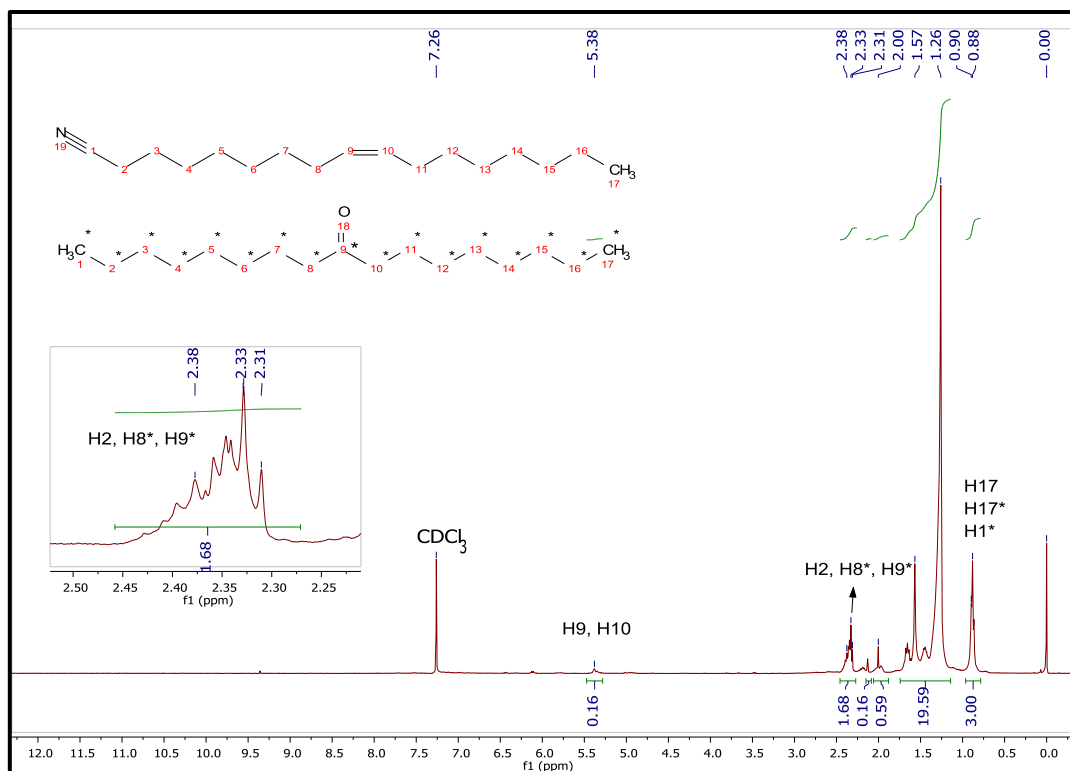


Figura 32 – Espectro ^1H de RMN para o produto LFN:1AO.

A Figura 33 mostra a reação entre NaNO_3 e AO, cuja mistura foi preparada da mesma forma que os precursores a base de sais de ferro, utilizando a mesma proporção molar entre os íons nitrato e o ácido graxo presente no precursor FN:3AO, ou seja 1:1 NO_3 :AO (ou 3NaNO_3 :AO). O espectro ^1H RMN obtido é bastante similar ao AO puro, com um tripleto bem formado em 2.3 ppm referente aos hidrogênios vizinhos ao grupo carboxila. O espectro ^{13}C RMN também apresentou os sinais referentes ao ácido graxo de partida, entretanto um sinal pequeno em 17 ppm mostra a presença de nitrilas. Logo, embora a presença de íons nitrato consiga formar nitrilas graxas a partir do AO, a quantidade formada é muito pequena, mostrando assim, a importância do metal Fe na conversão do AO em nitrilas como encontrados nos resultados para FN:1AO e FN:3AO.

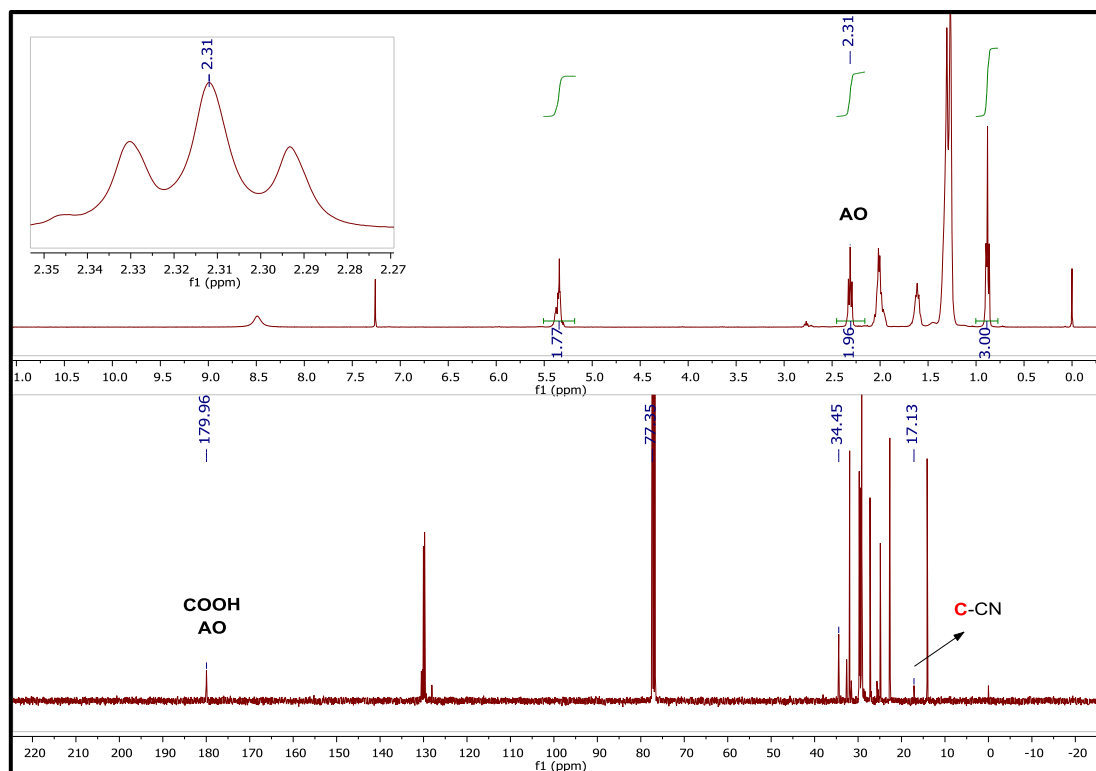


Figura 33 – Espectro ^1H e ^{13}C de RMN para a reação na ausência de Fe, entre $3\text{NaNO}_3:\text{AO}$

A Tabela 4 contém os resultados das análises elementares dos produtos líquidos obtidos. A alta porcentagem de carbono em relação ao teor de nitrogênio e oxigênio (Tabela 4 – Coluna “Outros”) nesses materiais corrobora a formação de uma porcentagem maior de produtos com cadeias carbônicas grandes similares ao substrato de partida AO.

Tabela 4 - Teores, em % de C, H e N, obtidos por análise elementar para os produtos LFN:1AO e LFN:3AO.

Produto:	C(%)	H(%)	N(%)	Outros(%)
LFN:1AO	75,4	10,1	4,8	9,7
LFN:3AO	79,4	11,8	3,9	4,9

Dessa forma, os produtos líquidos obtidos a partir da decomposição dos precursores FN:1AO e FN:3AO são formados, principalmente, por hidrocarbonetos, nitrilas e cetonas. Todo o AO foi convertido em produtos durante a decomposição térmica dos precursores, sendo os produtos com

nitrila formados com maior seletividade no produto LFN:3AO: 80%, contra 53% para o LFN:1AO (dados de CG-EM). De acordo com o balanço de massas, a quantidade de líquido formado foi de 49%, em massa, para o FN:3AO e 19%, para o FN:1AO, indicando que uma maior quantidade de AO implica em maior produção de líquidos, utilizando-se a mesma quantidade de ferro. Foram realizadas outras reações onde apenas uma fração líquida foi analisada por RMN (sem necessidade de passar pela coluna) e os resultados de conversão obtidos foram os mesmos.

É interessante notar a influência do contra-íon NO_3^- que reagiu com o AO e formou compostos do tipo nitrilas, fato não evidenciado antes na literatura. A Figura 34 apresenta uma síntese destes resultados.

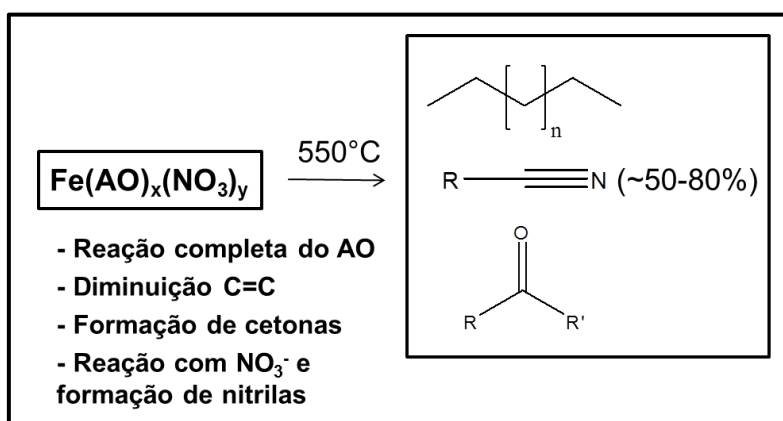


Figura 34 – Representação dos produtos líquidos obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{NO}_3)_y$.

Caracterização dos produtos gasosos

Os produtos gasosos produzidos durante a decomposição térmica dos precursores foram caracterizados por cromatografia gasosa (CG). Como apresentado no gráfico da Figura 35, é possível verificar que o produto gasoso majoritário formado, para ambos os precursores, foi o hidrogênio molecular, sendo a seletividade molar de 65 e 73% desse gás para os produtos GFN1:AO e GFN:3AO, respectivamente. Como já discutido anteriormente, o Fe é utilizado na reforma do alcatrão. Vários autores relatam a maior produção de hidrogênio quando Fe foi utilizado, no caso do alcatrão, para melhorar a qualidade do gás de síntese, i.e. maior proporção H_2/CO [75-78, 95].

Também, foi observada a ocorrência de hidrocarbonetos nesses produtos: 31% e 22% para GFN:1AO e GFN:3AO, respectivamente. A produção de hidrocarbonetos foi maior quando o precursor FN:1AO foi decomposto, indicando que a maior concentração de ferro(III), em relação ao AO, favorece a quebra da cadeia do ácido (C_{18}) em fragmentos menores, fato já esperado e discutido anteriormente. Além disso, dentre os hidrocarbonetos, os compostos de cadeia C_3 foram os produtos majoritários entre os hidrocarbonetos, apresentando seletividade de até 70% (Figura 36).

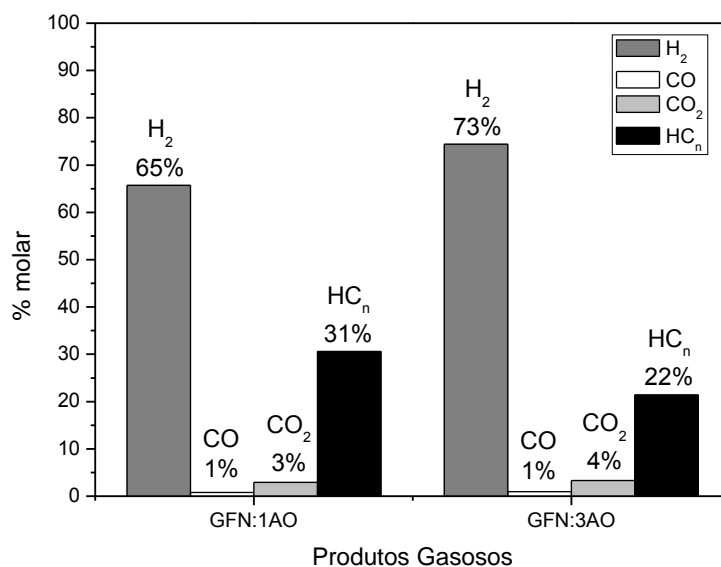


Figura 35 – Seletividade dos compostos gasosos presentes nos produtos GFN:1AO e GFN:3AO.

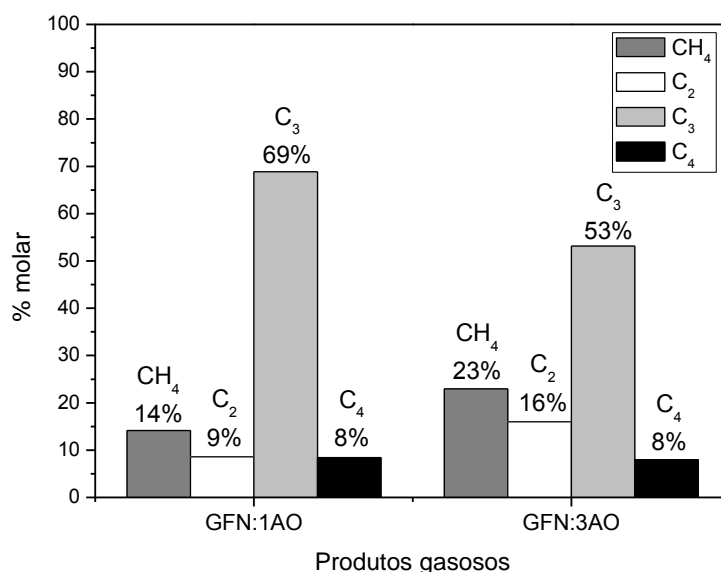


Figura 36 – Seletividade dos hidrocarbonetos presentes nos produtos GFN:1AO e GFN:3AO.

A Figura 37 apresenta um esquema da possível sequência de reações que ocorreram no ácido graxo durante a decomposição térmica.

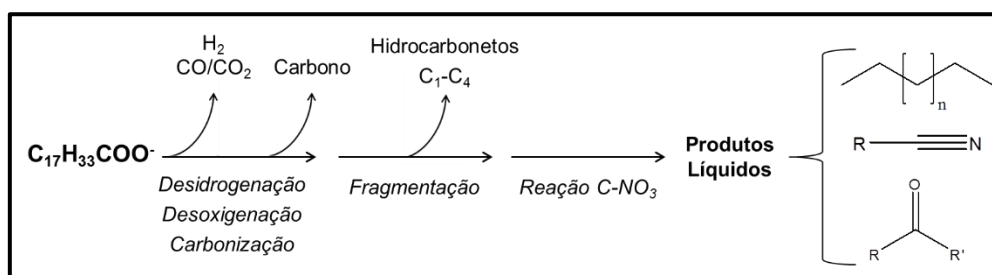


Figura 37 – Esquema geral das reações ocorridas para produção dos produtos a partir do ácido oleico.

Reações de descarboxilação e descarbonilação contribuíram para formação de CO₂, CO e hidrocarbonetos. Além disso, reações de carbonização fazem com que hidrogênio seja produzido nesta etapa devido à formação de anéis aromáticos presentes nas estruturas carbonáceas. Adicionalmente, reações de fragmentação contribuíram para a quebra da cadeia do ácido graxo em moléculas menores, produzindo assim produtos de diferentes tamanhos de cadeia, além de hidrocarbonetos leves (cadeia até C₄).

A formação das cetonas se deve à oxidação das duplas ligações ou reação de cetonização.

A formação das nitrilas depende de um mecanismo mais complexo uma vez que envolve a redução dos grupos nitrato e formação de uma ligação C-N. O processo convencional para produção de nitrilas a partir de ácidos graxos é descrito em diferentes patentes e utiliza amônia como reagente e, geralmente, óxidos metálicos como catalisador [55, 62, 64]. Neste trabalho, não foi observada a formação de amônia, mas é provável que essa tenha sido formada *in situ* após redução dos grupos nitrato por ferro (Equação 6). De fato, na literatura existem relatos em que grupos nitrato são reduzidos à amônia por hidrogênio nascente [96, 97] em temperaturas próximas às utilizadas neste trabalho (550°C).



Após formação de NH₃, o próximo passo seria a formação de uma amida e sua conseqüente redução à nitrila [98, 99]. A amônia não foi detectada ao final da decomposição térmica, provavelmente devido ao fato de ser totalmente consumida nesta etapa. Neste tipo de reação ferro pode ser utilizado como catalisador e novamente H₂ é o agente redutor (Equação 7).



Na Figura 38 está representado um esquema geral da decomposição térmica do precursor FN:3AO apresentando os principais produtos formados, e o rendimento, em mols, para os C e H da molécula de AO, e N dos grupos nitrato. Foi escolhido o precursor FN:3AO uma vez que ele apresentou tendência à formação de mais produtos líquidos e gasosos (88% - Figura 13). Para os cálculos, foram consideradas a decomposição térmica de 100g do precursor, e a quantidade em mol de cada elemento foi determinada utilizando os valores obtidos por análise elementar (CHN). A mesma técnica foi utilizada para obtenção das porcentagens molares de cada elemento nos produtos

sólido e líquido. A maior parte dos carbonos da cadeia do AO se converteram em produtos líquidos (3,2 mol, 61% dos átomos de carbono da cadeia do AO), sendo esses hidrocarbonetos, nitrilas e cetonas, como mostrado na figura. Os resultados sugerem que os produtos tem tamanho de cadeia similar ao ácido graxo.

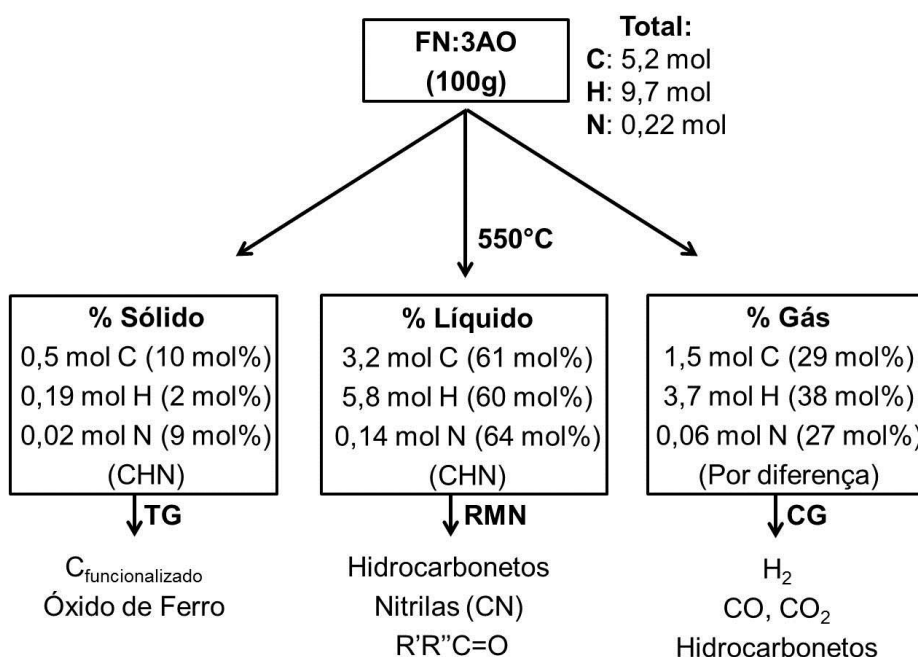


Figura 38 – Esquema geral dos resultados obtidos para o precursor FN:3AO.

3.4. Conclusões parciais

A decomposição térmica de precursores obtidos a partir de nitrato de ferro(III) e AO favoreceu a conversão total do ácido graxo em produtos. Os produtos sólidos da reação eram compostos de uma mistura de materiais carbonáceos funcionalizados e de óxidos de ferro, magnetita e wüstita. Os produtos líquidos apresentaram a formação de nitrilas, cetonas e hidrocarbonetos. As nitrilas foram formadas a partir de um processo de várias etapas, formação *in-situ* de amônia, formação de amida e consequente redução à nitrila, todas essas etapas catalisadas pelo ferro presente no precursor. A formação de cetonas se deve a reações de oxidação da dupla

ligação e os hidrocarbonetos a partir de reações de descarboxilação e descarbonilação.

Os produtos gasosos mostraram alta seletividade molar para H_2 ; também foram formados hidrocarbonetos (sendo C_3 formado em maior quantidade), CO e CO_2 .

CAPÍTULO 4

*Síntese e decomposição térmica
de precursores $Fe(oleato)_x(Cl)_y$*

4. SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE PRECURSORES $\text{Fe(oleato)}_x(\text{Cl})_y$

4.1. Introdução

Os cloretos de acila são moléculas que derivam dos ácidos carboxílicos. Essas moléculas são muito reativas e por isso são utilizadas como intermediárias em diversas reações químicas. Por exemplo, devido à alta reatividade, os cloretos de acila reagem com ácidos carboxílicos formando anidridos, com álcoois formando ésteres, com aminas formando amidas e com água para formação de ácidos carboxílicos [100].

Neste capítulo, através da decomposição térmica do precursor $\text{Fe(oleato)}_x(\text{Cl})_y$ foi obtido, na fração líquida dos produto, cloretos de ácila derivados do AO. Deste modo, esse produto foi dissolvido em álcoois (metanol e propanol) formando assim ésteres. O éster metílico obtido é biodiesel, que neste caso foi produzido a partir apenas de ácido graxo (AO). Assim, a partir da produção de cloretos de acila, muitos outros compostos de interesse ambiental podem ser obtidos.

4.2. Síntese de precursores $\text{Fe(oleato)}_x(\text{Cl})_y$.

A síntese dos precursores $\text{Fe(oleato)}_x(\text{Cl})_y$ foi realizada adicionando ácido oleico (AO) a uma mistura de cloreto de ferro(III), em diferentes proporções, em 10 mL de acetona. Em seguida, a mistura resultante foi aquecida a 110°C por 4 horas para a evaporação total do solvente. Deste procedimento, foi obtido um produto com elevada viscosidade de cor escura. Foram utilizadas duas proporções molares $\text{Fe}(\text{Cl})_3$:AO: 1:1 e 1:3.

Os precursores oleato de ferro sintetizados foram caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e análise termogravimétrica (TG), em atmosfera inerte de argônio. Os resultados das análises de CHN são exibidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Teores, em % de C, H e N, obtidos por análise elementar dos precursores sintetizados a partir de $\text{Fe}(\text{Cl})_3/\text{AO}$, e composição calculada a partir desses resultados.

Proporção utilizada:	C(%)	H(%)	Outros(%)	Composição experimental estimada:
$\text{Fe}(\text{Cl})_3:1\text{AO}$	33,8	7,5	58,7	1Fe:1(AO):3(Cl)
$\text{Fe}(\text{Cl})_3:3\text{AO}$	48,5	9,0	42,5	1Fe:3(AO):3(Cl)

A partir dos resultados de análise elementar, a composição/proporção molar Fe:AO:Cl nos precursores foram calculadas. As razões estequiométricas Fe:AO obtidas estão de acordo com os valores teóricos. Para a realização dos cálculos foram considerados a presença de 10 e 15% de água nos precursores 1:1 e 1:3, respectivamente; a quantidade de moléculas de água utilizada foi obtida nas análises de TG que serão discutidas na sequência. A quantidade de cloreto foi obtida por diferença.

Os precursores sintetizados a partir de sais de cloreto de ferro(III) serão nomeados de acordo com a proporção molar de cloreto de ferro e ácido oleico utilizada, FC:1AO e FC:3AO para os precursores 1:1 e 1:3, respectivamente.

O tipo de interação entre o íon metálico ferro(III) e o ácido graxo foi estudado através de análises dos espectros IV. Os espectros obtidos, bem como o espectro do AO puro, estão mostrados na Figura 39, onde é possível verificar o desaparecimento da banda em 3006 cm^{-1} nos espectros dos precursores em relação ao espectro do AO, relativa à ligação $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, devido às interações com o metal [69]. Para o precursor FC:1AO, uma banda larga centrada em 3400 cm^{-1} é observada e pode ser relacionada à presença de água na amostra.

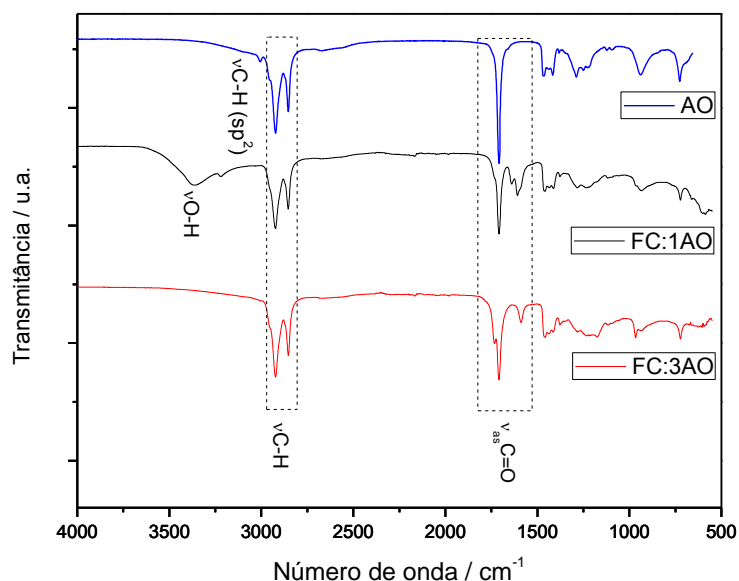


Figura 39 – Espectros vibracionais na região do IV para o AO puro e para os precursores obtidos a partir do cloreto de ferro(III).

Na região entre 1400-1800 cm^{-1} , é possível verificar o aparecimento de novas bandas nos espectros dos precursores. São bandas relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo C-O coordenado ao metal. A Figura 40 apresenta essa região em mais detalhes.

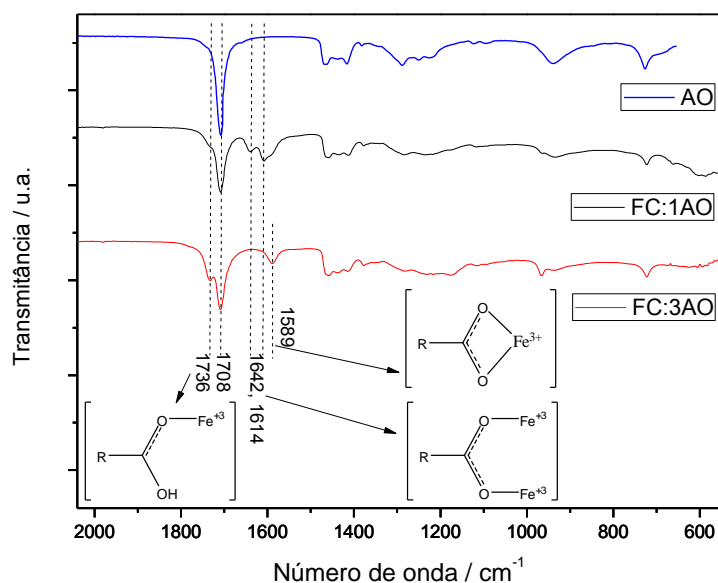


Figura 40 – Região do espectro de IV, entre 600-2000 cm^{-1} , obtido para o AO puro e para os precursores obtidos a partir do FeCl_3 .

A partir da comparação dos espectros, é possível verificar uma diferença nas bandas formadas entre $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ para os precursores FC:1AO e FC:3AO, indicando influência da concentração de ferro(III) em relação ao ácido graxo na formação dos materiais. Para o precursor FC:1AO, onde há uma maior quantidade de ferro(III) em relação ao AO, há a formação de duas bandas, em 1642 e 1614 cm^{-1} , ambas relacionadas ao estiramento assimétrico da ligação C-O coordenada ao ferro em ponte [45, 70]. São bandas ausentes do espectro do substrato FC:3AO, em que é observada uma nova banda em 1736 cm^{-1} que está relacionada a interação $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OOC}$ monodentada [45, 67], o que sugere que um excesso de AO pode favorecer interações desse tipo. Para o precursor FC:3AO, tem-se também a banda em 1589 , indicando também ligações do tipo bidentada entre o ferro e o ligante [67, 70, 71].

Ao compararem-se os espectros dos materiais FC:1AO e FC:3AO com os espectros dos precursores produzidos a partir de nitrato de ferro(III), é possível observar que a banda do ácido graxo livre (1708 cm^{-1}) está mais intensa em relação às outras bandas dos espectros, p.ex. νCH_2 , o que pode indicar uma menor interação M-L quando o cloreto de ferro(III) é utilizado como material de partida. Para esses precursores à base de cloreto, também é possível observar que a estequiometria Fe:AO utilizada influenciou bastante no tipo de interações entre o íon Fe(III) e o íon carboxilato.

As curvas de TG obtidas em atmosfera inerte de argônio fornece uma análise do comportamento térmico dos precursores FC:1AO e FC:3AO. A Figura 41 contém as curvas TG/dTG para o precursor FC:1AO que podem ser divididas em quatro principais regiões. A região **1**, até 100°C , corresponde à perda de água presente no precursor, cerca de 10%. Os eventos até 250°C correspondem à perda de água e também dos íons cloreto, na forma de HCl, representados pela região **2** [101]. A decomposição do substrato ocorre em múltiplos eventos (região **3**), como verificado pela curva dTG, entre $250\text{-}500^\circ\text{C}$ e corresponde à uma perda de massa de 36%. A partir de 700°C é possível observar um ganho de massa seguido de uma perda de 2%, eventos relacionados às reações entre espécies carbonáceas produzidas e espécies de ferro presentes na amostra (região **4**).

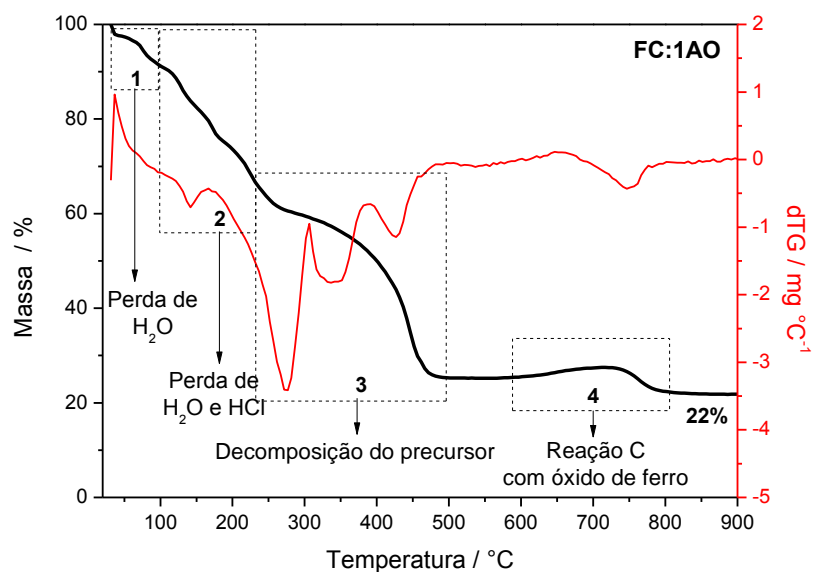


Figura 41 – Curvas TG/dTG do precursor FC:1AO, em atmosfera inerte de Ar.

Para o precursor FC:3AO (Figura 42) a perda de massa de 15% até 100°C corresponde à perda de moléculas de água (região **1**). Diferentemente do FC:1AO, para o precursor com maior concentração de AO, houve uma sobreposição dos eventos das perdas de massa relacionadas à perda de HCl e decomposição do precursor [101]; representado por **2**, essa região abarca temperaturas entre 100-650°C. A pequena perda de massa em **3**, cerca de 3%, representa a reação entre carbono e óxidos de ferro.

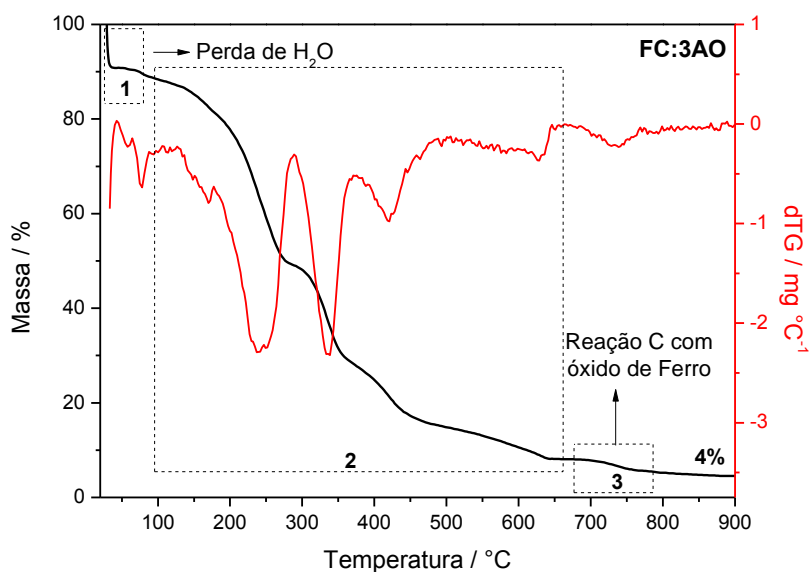


Figura 42 – Curvas TG/dTG do precursor FC:3AO, em atmosfera inerte de Ar.

Uma vez que as principais perdas de massa dos precursores ocorreram até 550 °C, a decomposição térmica dos materiais FC:1AO e FC:3AO foram realizadas a essa temperatura, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, por 1 hora, em atmosfera de argônio.

4.3. Estudo da decomposição térmica dos precursores FC:1AO e FC:3AO.

Após a realização dos experimentos de decomposição térmica dos precursores FC:1AO e FC:3AO, foi obtido um balanço de massas a fim de se avaliar a distribuição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos produzidos (Figura 43).

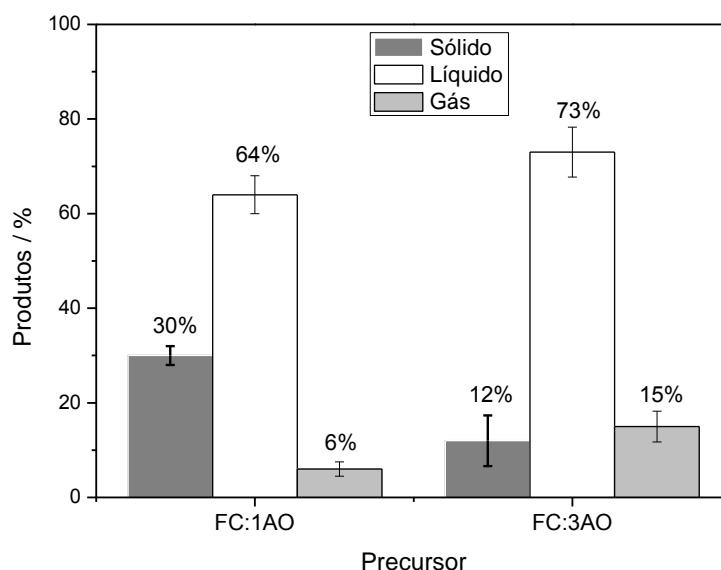


Figura 43 – Balanço de massa dos produtos produzidos na decomposição térmica dos precursores FC:1AO e FC:3AO.

Para ambos os precursores, os produtos líquidos foram obtidos majoritariamente, com teores superiores a 60%, diferentemente de quando o contra-íon nitrato foi utilizado. Os produtos gasosos também apresentaram resultados bem diferentes, apenas 6 e 15% m/m do foram formados, para os precursores FC:1AO e FC:3AO, respectivamente. Os sólidos produzidos na decomposição do FC:1AO apresentaram uma maior contribuição, fato já esperado uma vez que uma maior quantidade do sal de ferro, em relação ao AO, é utilizada na preparação deste precursor.

A Figura 44 apresenta os resultados do balanço de massa obtidos desconsiderando-se a massa esperada do metal ferro nos produtos. É possível observar que o precursor foi praticamente todo convertido em produtos líquidos (>70%), enquanto uma pequena parte dessa molécula sofreu decomposição para materiais carbonáceos (produtos sólidos) e produtos gasosos para ambos os precursores.

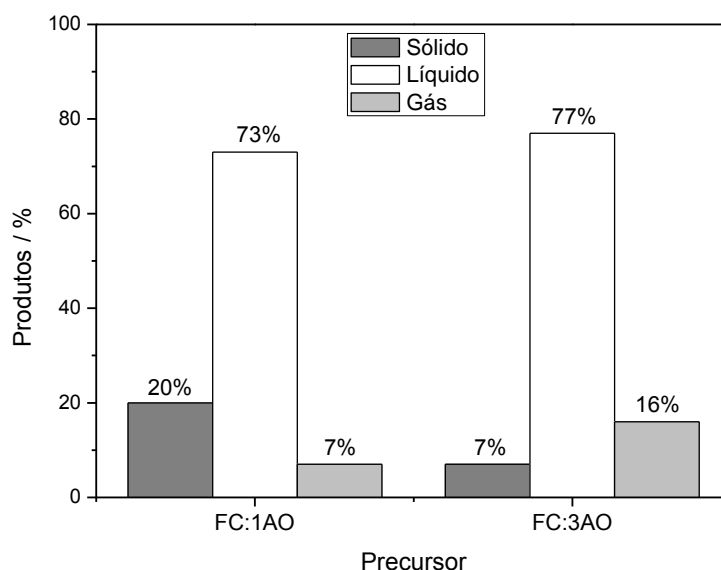


Figura 44 – Balanço de massa dos produtos produzidos na decomposição térmica dos precursores FC:1AO e FC:3AO, descontado a contribuição esperada de ferro.

Os produtos obtidos foram caracterizados por diversas técnicas a fim de se obter sua composição. Além disso, eles foram nomeados da mesma forma que o precursor de partida, porém antecedido pela letra S, L ou G, para indicar a formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos, respectivamente.

Caracterização dos produtos sólidos

Os sólidos obtidos da decomposição térmica dos precursores FC:1AO e FC:3AO foram caracterizados utilizando-se as técnicas de análise elementar CHN, TG (em atmosfera de Ar e ar), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados das análises CHN estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados das análises elementar CHN dos produtos SFC:1AO e SFC:3AO.

Produto:	%C	%H	%N	%Outros
SFC:1AO	10,2	3,3	0,1	86,4
SFC:3AO	45,8	2,7	0,1	51,4

Os teores observados na tabela tem padrão semelhante aos obtidos para os precursores à base de nitrato de ferro(III), havendo uma maior produção de materiais carbonáceos quando uma maior quantidade de AO é usada, em relação à massa do íon metálico (FC:3AO). Os teores de hidrogênio aumentaram em relação aos sólidos SFN:1AO e SFN:3AO, o que pode indicar a presença de funcionalização (grupos –OH) nas estruturas de carbono formadas.

As curvas TG para os sólidos SFC:1AO e SFC:3AO estão apresentadas na Figura 45. O padrão de perda de massa obtido é bem semelhante à curva da variação da massa em função da temperatura para o cloreto de ferro(III), o que indica a ocorrência desse material no produto formado [102]. A região **1**, anterior a 100 °C, está relacionada à perda de água pelo material. A região **2**, compreendida entre 100-190°C, apresenta a perda de água e de íons cloreto, na forma de HCl [101, 102].

Além disso, há sobreposição dos eventos de perdas de massa, entre 200-500°C, região **3**, referente à oxidação de carbono e também desidroclorificação e desidratação do sal cloreto de ferro presente no material, o que torna a determinação do teor de carbono nesse sólido duvidosa, a partir da análise de TG [101].

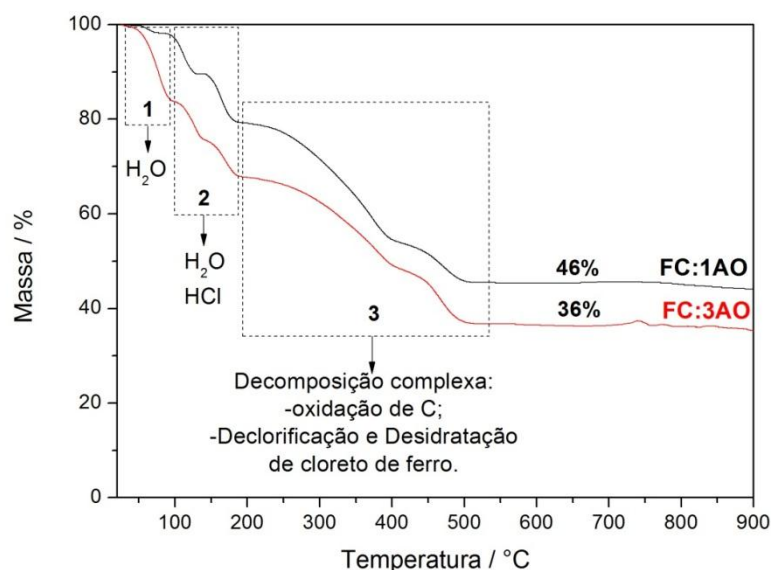


Figura 45 – Curvas TG, em atmosfera oxidante de ar, dos produtos SFC:1AO e SFC:3AO.

Os espectros Raman dos sólidos obtidos apresentam duas bandas características de materiais carbonáceos, D e G, em 1338 cm^{-1} e 1593 cm^{-1} , respectivamente (Figura 46). A alta intensidade da banda D em relação à G pode indicar a formação de materiais mais desorganizados, e sua largura pode indicar uma alta funcionalização devido aos diferentes tipos de ligações sp^3 presentes nos sólidos [80]. A razão I_D/I_G apresentou valores próximos para ambos os produtos, 0,86 e 0,87, para SFC:1AO e SFC:3AO, respectivamente. Resultados similares àqueles obtidos a partir dos precursores a base de sais nitrato.

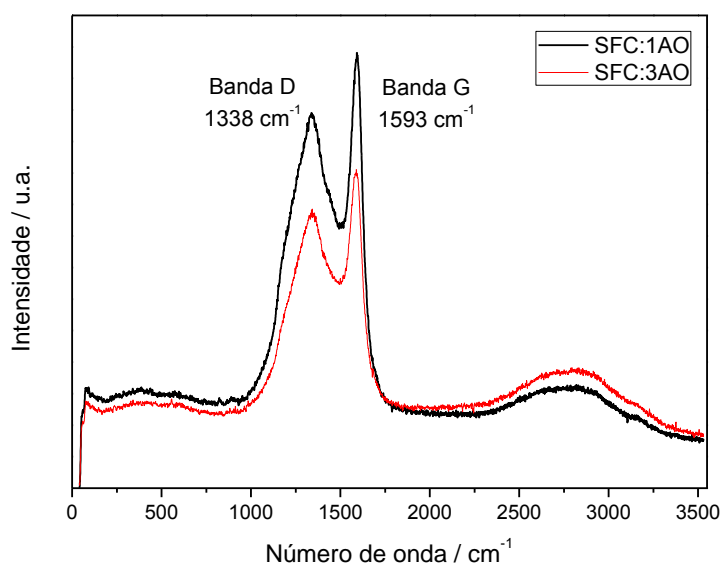


Figura 46 – Espectros Raman dos produtos SFC:1AO e SFC:3AO.

A morfologia desses materiais carbonáceos foi estudada por MEV. As imagens obtidas para o produto SFC:1AO mostram a presença de estruturas bem diferentes dos produtos obtidos para os precursores a base de nitrato, na forma de aglomerados de cerca de 100 μm (Figura 47a-d). O mapeamento por EDS mostra que esses aglomerados são formados por estruturas carbonáceas e materiais contendo os íons Fe e Cl (Figura 47-f). Na Figura 47(g) podemos observar uma separação entre as formas de carbono e os produtos contendo ferro e a Figura 47(h) mostra que os átomos de Cl estão na mesma área compreendida pelo Fe, esperado para o material cloreto de ferro.

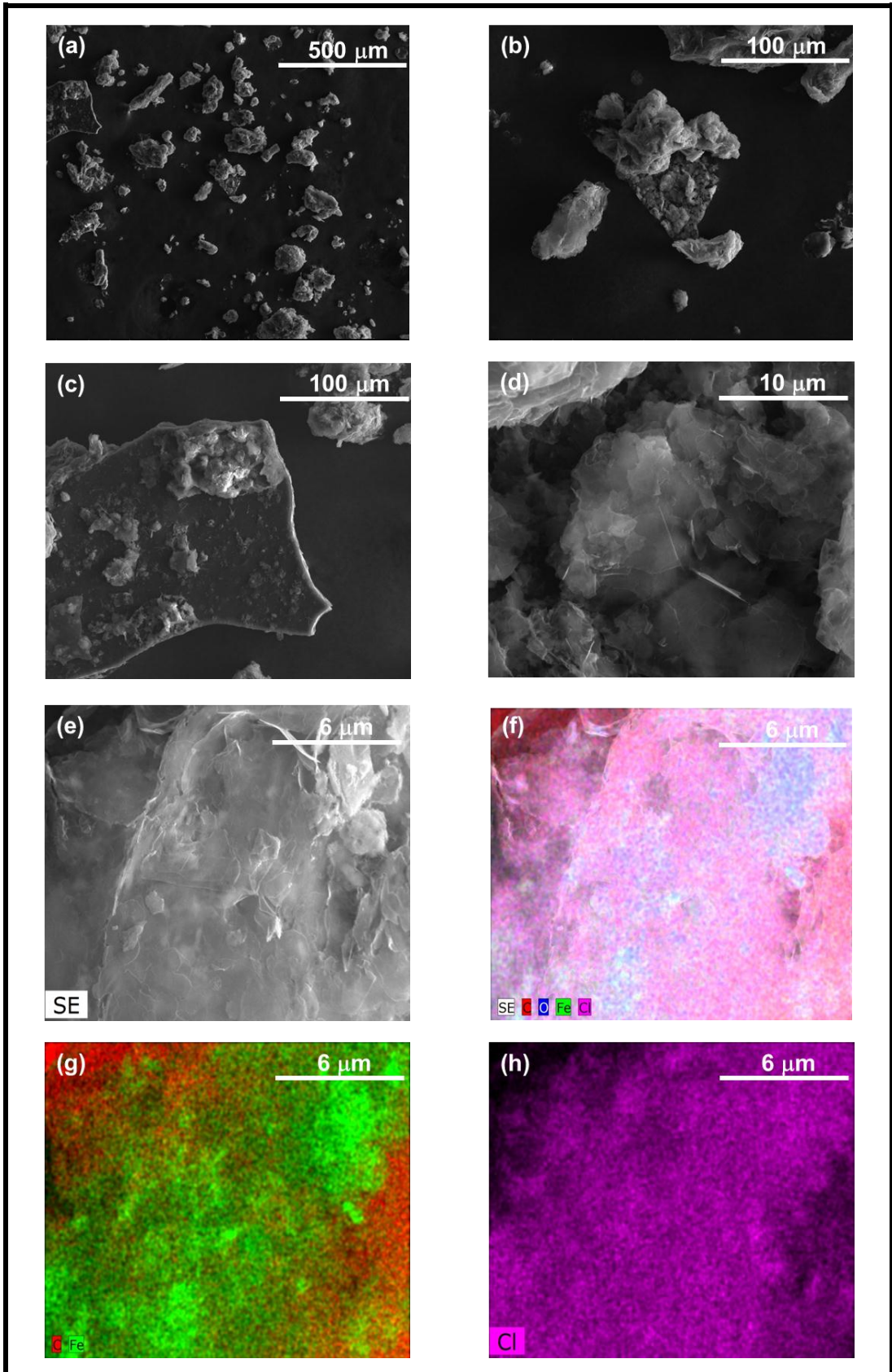


Figura 47 – Imagens de MEV e mapeamento atômico por EDS do produto SFC:1AO.

Estruturas morfológicas semelhantes foram encontradas para o produto SFC:3AO. Além disso, é possível observar em detalhes um aglomerado com morfologia de folhas, composto por carbono, para esse material (Figura 48b-d).

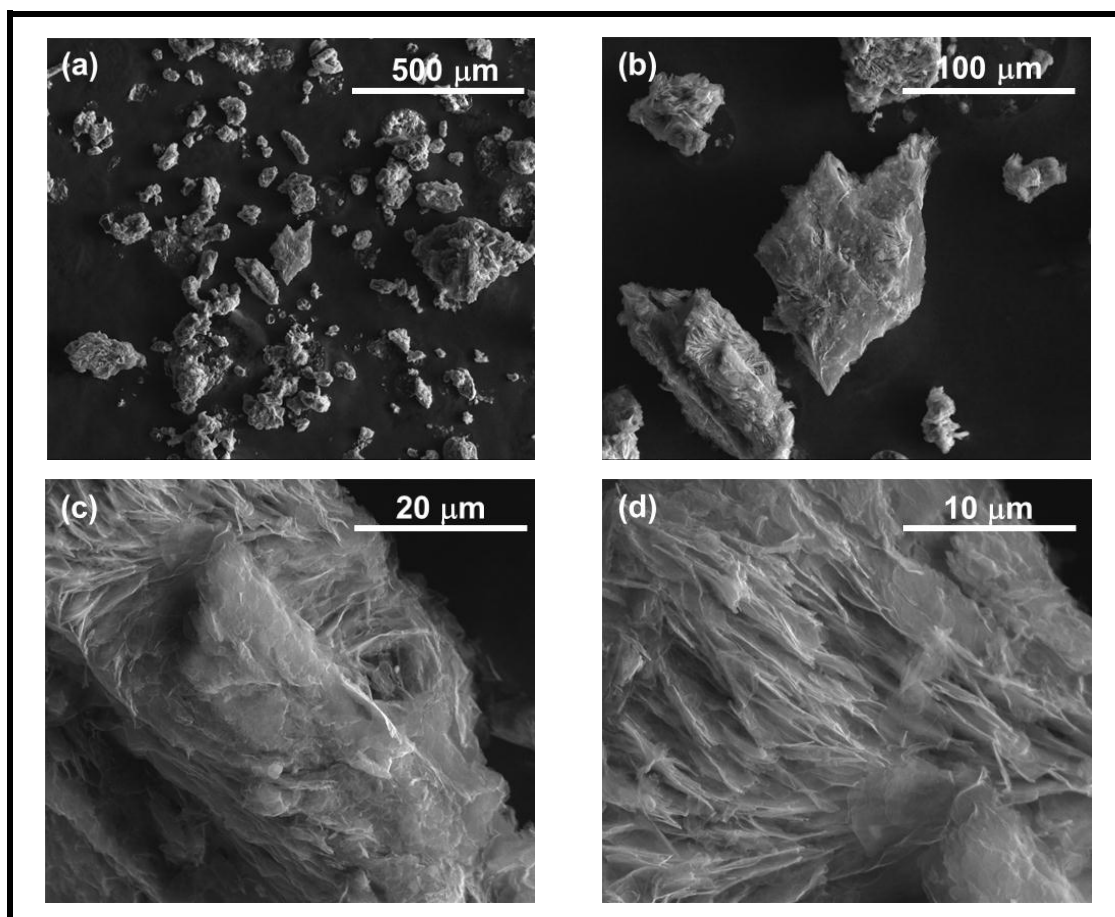


Figura 48 – Imagens de MEV do produto SFC:3AO.

Assim como para os produtos obtidos para os precursores à base de nitrato, nos materiais formados na presença de cloreto de ferro, era esperada a formação de óxidos de ferro durante a decomposição térmica desses sólidos. Entretanto, dos resultados das análises de DRX, Figura 49, o produto SFC:1AO apresenta picos relacionados à formação de cloreto de ferro (II) dihidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - JCDPS 1-210), o que mostra que o ferro(III) foi reduzido durante o processo e também que o íon cloreto, mesmo nas altas temperaturas alcançadas durante a decomposição térmica (550°C), não foi perdido completamente, continuando ligado ao ferro.

O produto SFC:3AO apresentou um padrão de difração que não foi possível fazer uma comparação confiável com base na biblioteca e outras

análises, como a espectroscopia Mössbauer, podem inferir melhor sobre a composição deste produto.

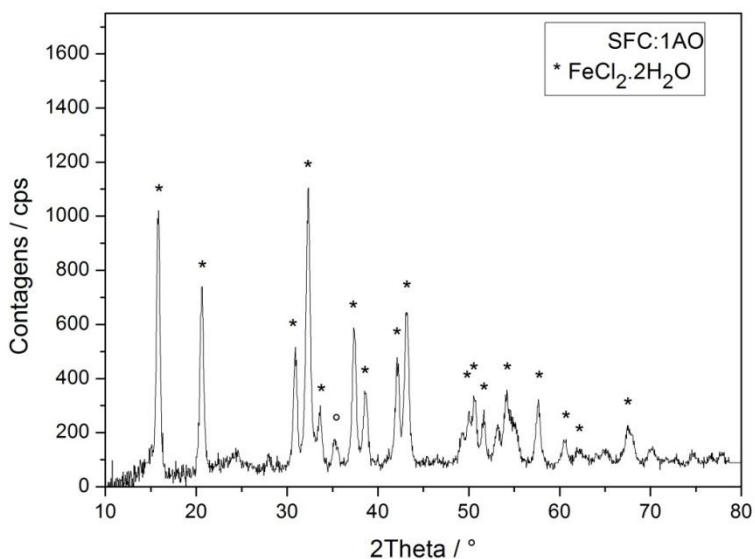


Figura 49 – Difratoograma de raios X obtido para o produto SFC:1AO.

A Figura 50 mostra os resultados de espectroscopia Mössbauer obtidos para os produtos SFC:1AO e SFC:3AO. Os dados obtidos confirmam a presença de Fe^{2+} , provavelmente na forma de cloreto de ferro para ambos os materiais, como sugerido pelos resultados de DRX (100% Fe^{2+} – Tabela 7).

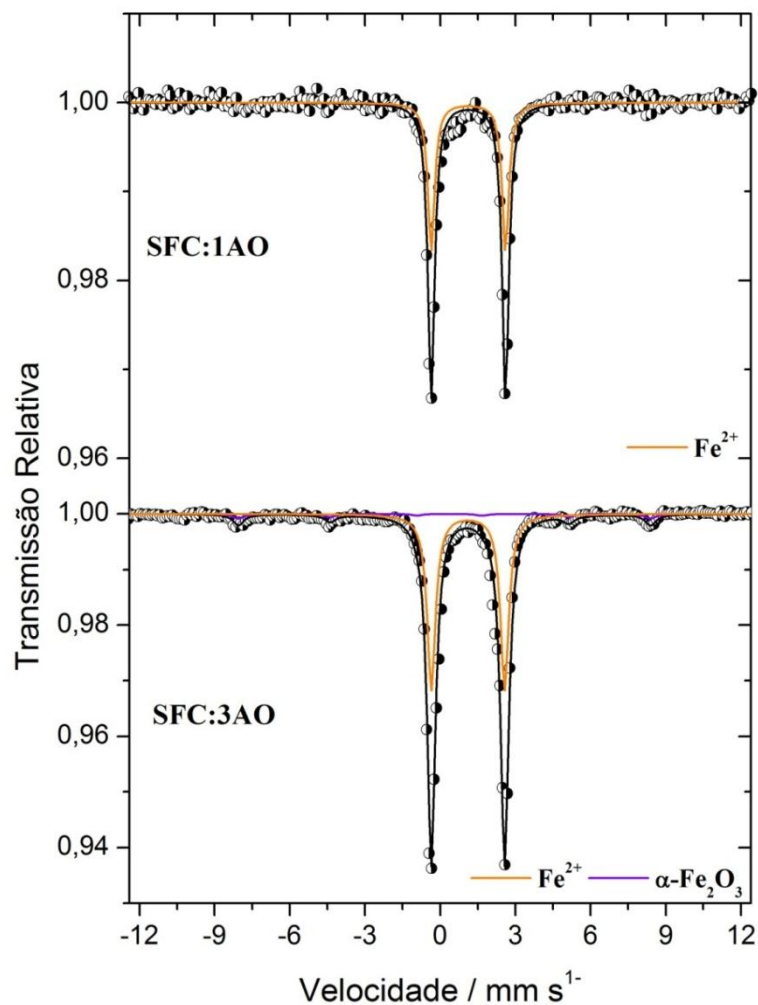


Figura 50 – Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para os produtos sólidos SFC:1AO e SFC:3AO.

Para o produto SFC:3AO, cerca de 7% deste material está relacionado a presença da fase hematita (Ver Tabela 7). Os outros 93% está relacionado à presença de uma fase de Fe^{2+} paramagnético, provavelmente ligado a íons cloretos.

Tabela 7 – Parâmetros hiperfinos, obtidos por espectroscopia Mössbauer, referente aos produtos sólidos, utilizando-se fonte de Co⁵⁷.

SFC:1AO Sítios/fases	$\delta \pm 0,05$ (mm s ⁻¹)	$\Delta Q \pm 0,05$ (mm s ⁻¹)	$B_{HF} \pm 0,7$ (T)	Área ± 1 (%)
Fe ²⁺	1,22	2,96	-	100
SFC:3AO Sítios/fases	$\delta \pm 0,05$ (mm s ⁻¹)	$\Delta Q \pm 0,05$ (mm s ⁻¹)	$B_{HF} \pm 0,7$ (T)	Área ± 1 (%)
Fe ²⁺	1,22	2,96	-	93
α -Fe ₂ O ₃	0,37	-0,20	51,02	7

Os sólidos produzidos após a decomposição térmica dos precursores FC:1AO e FC:3AO são formados por carbono, com teores de 10 e 46%, respectivamente. Além disso, diferentemente do que ocorreu para os precursores a base de nitrato, nesses materiais os óxidos de ferro foram formados apenas em pequenas quantidades, encontrando valores de 7% para hematita nas medidas por espectroscopia Mössbauer do produto SFC:3AO. A maioria do ferro presente no precursor está no produto na forma de cloreto de ferro(II), indicando uma redução completa dos íons Fe³⁺ do material de partida. A Figura 51 apresenta uma síntese dos resultados discutidos para a fração sólida obtida.

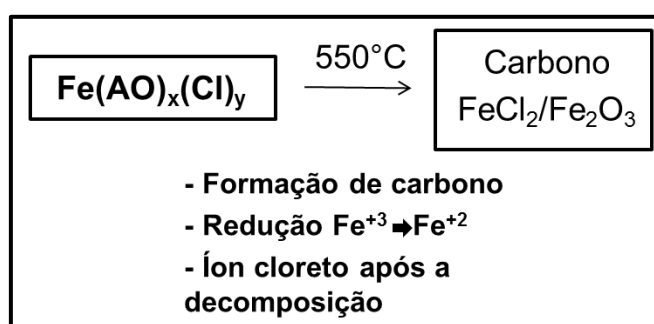


Figura 51 – Produtos sólidos obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores $Fe(AO)_x(Cl)_y$.

Caracterização dos produtos líquidos

Os balanços de massas obtidos das reações de decomposição térmica dos precursores FC:1AO e FC:3AO (Figura 43), mostram que os produtos líquidos são formados em teores acima de 70% em massa. Esses produtos foram caracterizados por CG-EM, RMN, análise elementar CHN e por espectroscopia vibracional na região do IV.

Os primeiros espectros de RMN obtidos para esses materiais apresentaram resultados ruidosos, que sugeriram a presença de íons metálicos na amostra, neste caso, íons ferrosos. Os produtos líquidos foram então passados por uma coluna de sílica para remoção desses íons. A eluição se deu em clorofórmio seguido de metanol, obtendo assim duas fases. Após secagem dos solventes, as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado para obtenção dos espectros de RMN e, após nova secagem do solvente, enviada para realização das outras análises.

Os espectros obtidos para os produtos da fração clorofórmica da coluna mostraram a presença significativa de AO em sua composição. Na Figura 52 são apresentados os espectros ^{13}C e ^1H de RMN para a fração clorofórmica do produto LFC:3AO. Os sinais característicos do AO aparecem intensos no espectro, em 180 ppm (carbonila C1) e 34 ppm (carbono C2 alfa à carbonila). Novos picos na região entre 22 e 32 ppm, relacionados a cadeia alifática podem indicar a formação de hidrocarbonetos ou craqueamento da cadeia do ácido graxo. O mesmo acontece na faixa das duplas ligações, caracterizadas pela formação de novos picos, em 130 ppm. Um sinal pouco intenso em 42 ppm indica a formação do grupo cetona, como visto para os produtos a partir do precursor com nitrato.

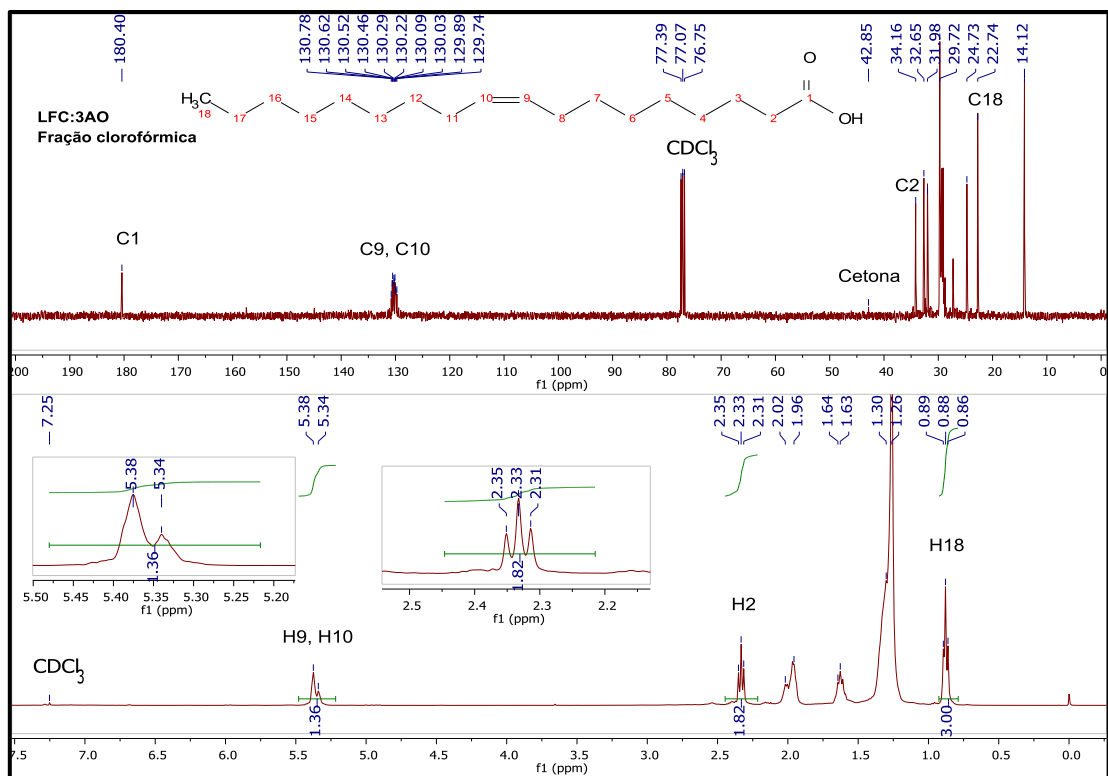


Figura 52 – Espectro ¹H e ¹³C de RMN para o produto LFC:3AO obtido da fração clorofórmica.

O espectro RMN de hidrogênio mostra, mesmo que com menor definição, um tripleto que está relacionado ao hidrogênio H ligado ao carbono alfa à carbonila, indicando que, embora o pico de cetona tenha sido visto no espectro de ¹³C, sua quantidade é inferior em relação ao ácido; do contrário, um multiplete estaria presente indicando uma mistura de dois grupos funcionais (ver Figura 29 do capítulo 4). Os picos em 5,4 ppm, relacionados aos hidrogênios H9 e H10 da dupla ligação apresenta perda de sua multiplicidade (em relação ao AO livre), o que pode indicar alguma interação entre essas duplas e traços de metal. Além disso, a menor proporção entre o valor da integral desse sinal em relação aos hidrogênios terminais (de 2/3 para 1,4/3) mostra uma diminuição no teor de ligações duplas, ou que a interação dessas ligações com o íon metálico pode estar suprimindo seus picos na aquisição do espectro.

Resultado semelhante foi encontrado para o produto LFC:1AO_{clorofórmio}, em que o espectro ¹H RMN, e também do AO puro, é representado na Figura 53. Percebe-se o alargamento dos picos relacionados aos hidrogênios sp² do

meio da cadeia, centrados em 1,31 ppm, o que pode indicar mistura de produtos. O tripleto centrado em 2,3 ppm é referente ao hidrogênio ligado ao carbono alfa ao grupo carboxila, que indica que a substância majoritária na fração seja o próprio AO e, também, que apenas traços de outros grupos funcionais estariam presentes. Não obstante, as integrações dos picos relacionados ao hidrogênio alfa à carboxila (2,3 ppm) em relação aos hidrogênios de final de cadeia apresentaram proporção próxima ao do AO puro (2/3); por outro lado, os hidrogênios ligados à dupla ligação (5,3 ppm), apresentaram um menor valor de integração em relação aos hidrogênios sp^3 do fim da cadeia (0,88 ppm), o que implica em uma diminuição no número de ligações duplas, ou que estes picos estão sendo suprimidos por interações com traços de íons metálicos.

É possível observar um singleto em 3,66 ppm, característico de metil-ésteres [85], mas com valor de integração muito baixo, podendo indicar apenas uma contaminação.

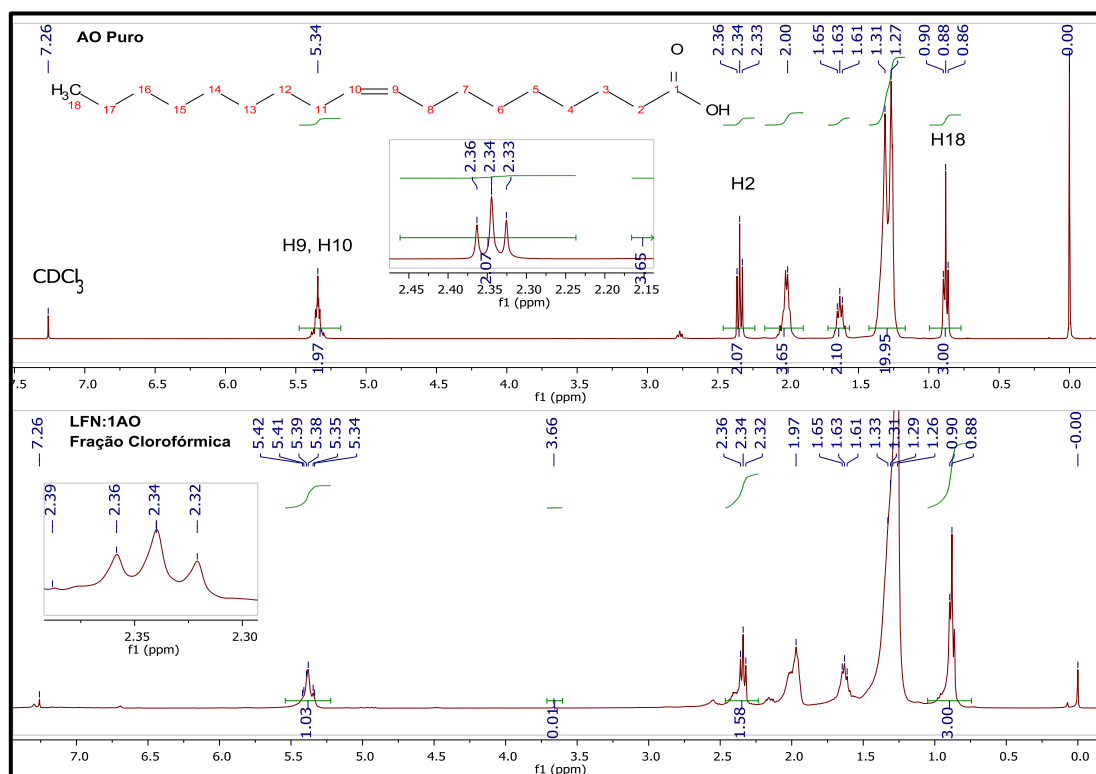


Figura 53 – Espectro ¹H de RMN para o produto AO puro e para o produto LFC:1AO obtido da fração clorofórmica.

Na Figura 54, está apresentado o espectro ^1H e ^{13}C de RMN para a fração metanólica do produto LFC:3AO. Com exceção do valor de integração dos hidrogênios relacionados à dupla ligação (H9 e H10), que apresentou valor inferior (1,53 – sendo o valor esperado para AO igual a 2), os espectros são muito similares ao do ácido graxo puro, sendo este o produto principal desta fração.

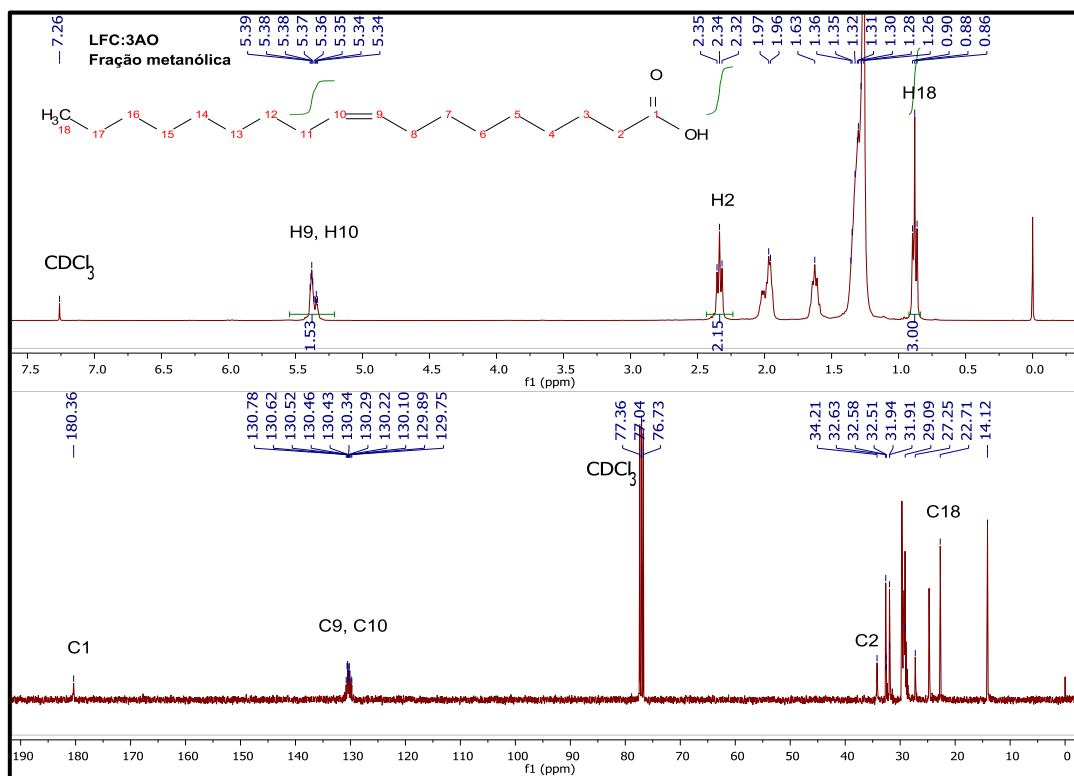


Figura 54 – Espectro ^1H e ^{13}C de RMN para o produto LFC:3AO obtido da fração metanólica.

Em contrapartida, a fração metanólica do produto LFC:1AO apresentou a formação de produtos de esterificação (Figura 55). O LFC:1AO_{metanol}, embora seja possível observar no espectro de ^{13}C , o sinal da carbonila do ácido (180 ppm), uma outra carbonila C1, em 174 ppm, típica de éster, está presente. Outro pico, também característico de ésteres aparece em 51 ppm, relacionado ao carbono C19 ligado ao grupo acilato (COO) do éster [85].

No espectro ^1H para esse líquido, um singlete em 3,66 ppm é característico de metil ésteres, o que concorda com as interpretações dadas acima para o RMN ^{13}C . Em 2,3 ppm, a presença de um multipletto indica que

pelos menos duas funções orgânica diferentes estão presentes, uma vez que essa região é característica de hidrogênios ligado ao carbono alfa de diversas funções como amina, amida, ácido carboxílico, éster, álcool etc. Nesse caso, o multipeto está associado ao ácido graxo de partida e dos produtos contendo a função éster

A partir dos valores de integração, normalizando os hidrogênios terminais para 3, podemos inferir sobre o rendimento destes ésteres, que neste caso representa 30% (0,89/3). O restante da fração do produto é composto majoritariamente por ácido oleico.

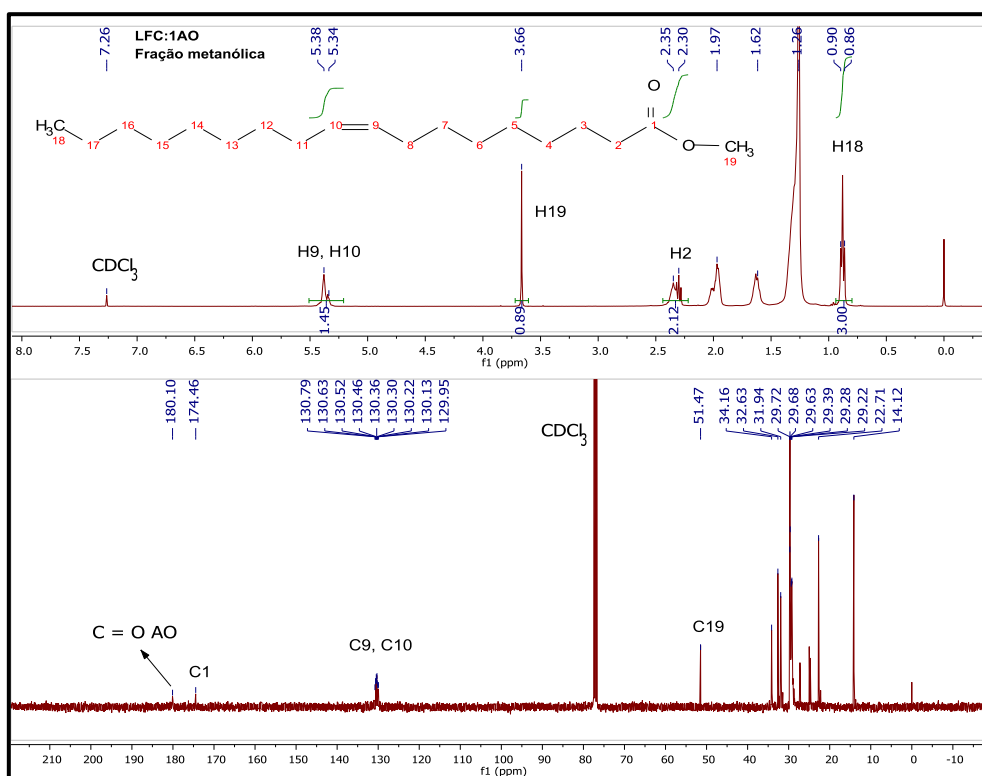


Figura 55 – Espectro ^1H e ^{13}C de RMN para o produto LFC:1AO obtido da fração metanólica.

O fato de apenas a fração clorofórmica do produto LFC:3AO apresentar a presença de cetonas e essas estarem presentes em pequenas quantidades, corrobora o fato de a única fase de Fe encontrada no produto sólido ser FeCl_2 . Como discutido anteriormente, as reações de cetonação são catalisadas por óxidos de ferro que, no caso dos precursores FN:1AO e FN:3AO, foram formados durante a decomposição térmica dos oleatos [90, 91].

Para confirmar as previsões propostas a partir dos resultados obtidos dos espectros de RMN, medidas de CG-EM foram realizadas para a fração metanólica dos produtos líquidos. É possível inferir que os padrões de produtos obtidos da decomposição térmica dos precursores à base de cloreto apresentaram quantidade significativamente menor de picos, em relação aos precursores com nitrato, indicando uma menor variedade de produtos obtidos. Para o produto LFC:1AO_{metanol}, foi observada a formação de produtos de esterificação do ácido oleico, como previsto pelos resultados de RMN (Figura 56).

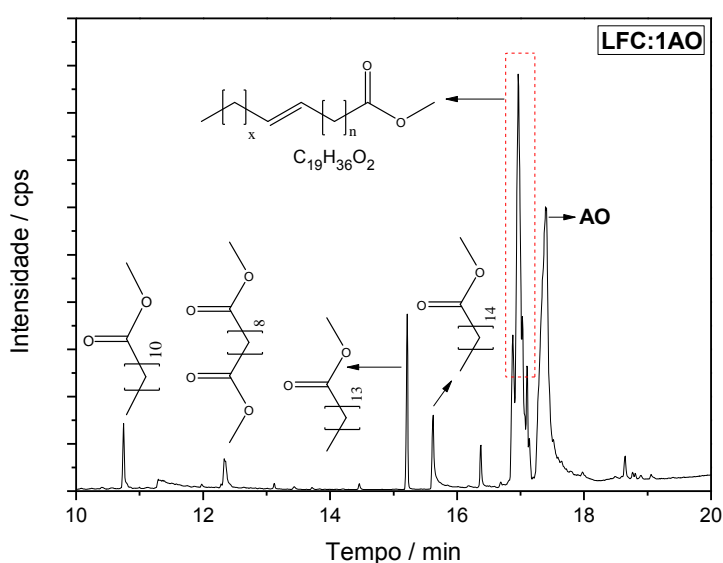


Figura 56 – Cromatograma obtido da análise de CG-EM para o produto líquido LFC:1AO, mostrando os produtos sugeridos de acordo com o padrão de quebra no espectrômetro de massas.

É possível também observar a presença de AO não reagido. Para o produto LFC:3AO_{metanol}, no cromatograma mostrado na Figura 57, o pico mais intenso observado foi o do ácido graxo, também em concordância com os resultados de RMN. Também, foram observados produtos de esterificação e ácido carboxílico, de cadeia menor, devido, provavelmente, ao craqueamento da cadeia do ácido oleico a altas temperaturas. Tais ácidos carboxílicos não foram observados nos espectros de RMN devido, provavelmente, à baixa concentração.

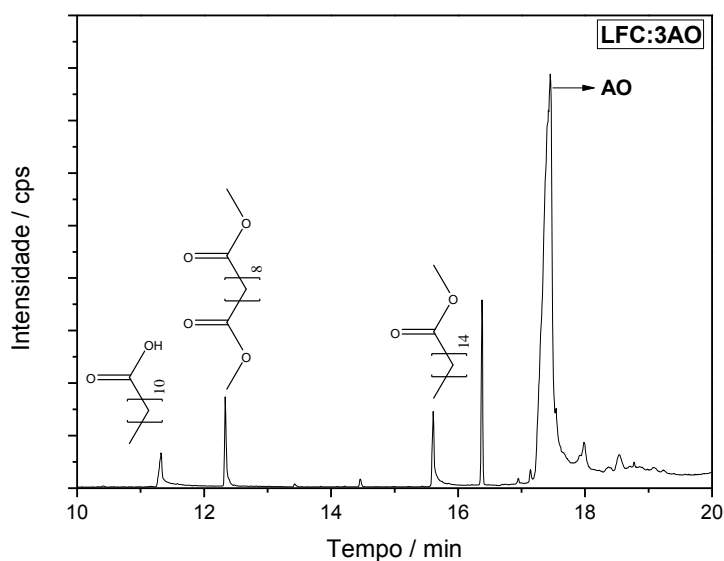
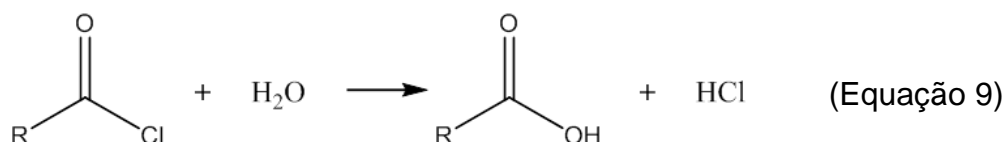
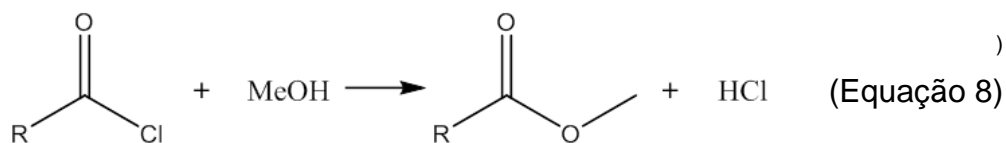


Figura 57 – Cromatograma obtido da análise de CG-EM para o produto líquido LFC:3AO, mostrando os produtos sugeridos de acordo com o padrão de quebra no espectrômetro de massas.

Os resultados obtidos mostraram que a fração metanólica contém metil ésteres, fatos não observado na fração clorofórmica. Além disso, para a formação de éster a partir de moléculas de ácidos orgânicos, deve ocorrer a entrada de um grupo metila na molécula e a perda de um próton desse ácido. Não foi encontrada na literatura a formação de ésteres a partir do tratamento térmico de ácidos graxos; Geralmente, durante o processo de desoxigenação de óleos vegetais, as ligações ésteres dos triglicerídeos são as primeiras a sofrer hidrólise e formar os respectivos ácidos graxos [33]. Dessa forma, considerando o importante efeito do íon nitrato na obtenção das nitrilas, o produto da decomposição térmica dos precursores FC:1AO e FC:3AO pode ter sido um cloreto de acila, formado após a desidratação do ácido oleico e entrada de um íon cloreto. Estes produtos (cloreto de acila) são muito reativos e podem reagir com metanol para a produção dos ésteres (Equação 8), explicando assim a ocorrência deste produto apenas na fração metanoica, e até mesmo com água, regenerando assim o AO (Equação 9), o que corrobora com a ocorrência do ácido no produto LFC:3AO, mesmo na fração dissolvida com álcool metílico. Em ambos os casos onde clorofórmio foi usado, apenas

AO foi detectado, pois qualquer cloreto de acila formado teve tempo para reagir com água e regenerar o ácido de partida.

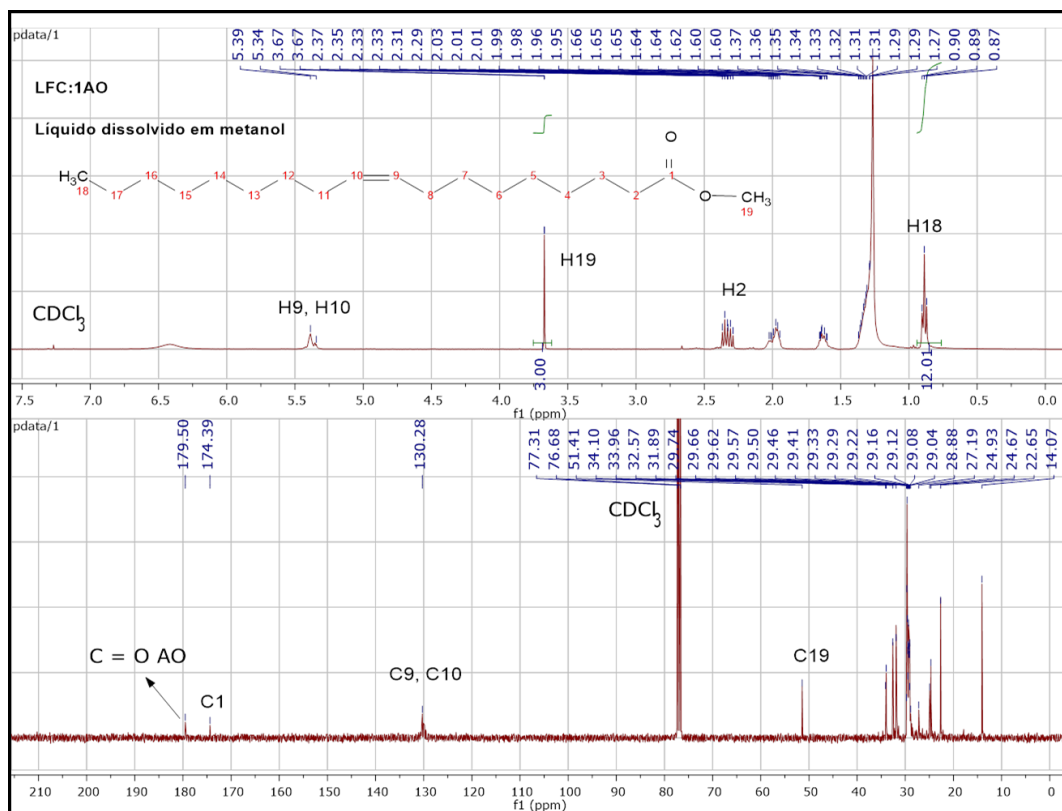


A Tabela 8 apresenta os resultados de análise elementar CHN para os produtos líquidos LFC:1AO e LFC:3AO. A proporção de carbono em relação ao hidrogênio e oxigênio (outros) está em acordo com o esperado para moléculas de cadeia longa, como já indicado pelas análises de CG-EM e RMN.

Tabela 8 - Teores, em % de C, H e N, obtidos por análise elementar para os produtos LFC:1AO e LFC:3AO.

Produto:	%C	%H	%N	%Outros
LFC:1AO	78,2	10,6	0,2	11,0
LFC:3AO	72,7	11,2	0,4	15,7

A fim de confirmar a formação de cloretos de acila, como um dos produtos da decomposição térmica dos precursores, ao final do experimento o produto líquido foi dissolvido diretamente em metanol, diminuindo assim seu contato com moléculas de água presentes no ar e conseqüente regeneração do ácido graxo de partida. Os espectros ^1H e ^{13}C são exibidos na Figura 58.



**Figura 58 – Espectro ¹H e ¹³C de RMN para o produto LFC:1AO ,
dissolvido em metanol, obtido após decomposição térmica do precursor a
550°C.**

O espectro de ¹³C, como esperado, apresenta dois sinais de carbonila, referentes ao AO (179 ppm) e ao éster metílico formado (174 ppm). Em 51 ppm é possível observar o sinal referente ao grupo metila do éster metílico. Para calcular a conversão do AO em cloreto de acila, podemos utilizar a integração dos sinais no espectro de ¹H, considerando para tal o sinal em 3,6 ppm (H19 – ver estrutura molecular na Figura 58) e os sinais centrados em 0,88 ppm (H18). O primeiro refere-se aos hidrogênios do grupo metila do éster metílico, enquanto os outros são os hidrogênios do final de cadeia comuns ao produto éster e também ao AO. Desta forma, o rendimento para cloreto de acila nos produtos líquidos é de 25% (3/12).

Esse baixo rendimento pode estar relacionado à contaminação por água no precursor devida à alta higroscopia do cloreto de ferro(III), o que favoreceria a reação com o cloreto de acila e consequente regeneração do AO. Além disso, o FeCl₂ foi a fase de ferro encontrada majoritariamente no produto sólido, Figuras 49 e 50, logo, para cada mol de FeCl₃ usado na síntese do

precursor, apenas um mol de cloreto ficou disponível para a formação dessa molécula. Considerando também que durante a preparação do precursor uma molécula de ácido clorídrico é formada para cada molécula de complexo, a quantidade de cloreto disponível para a reação pode ter sido o limitante, explicando assim o baixo rendimento para esse produto.

De forma a confirmar o efeito limitante de íons cloreto para formação dos cloretos de acila, a quantidade molar de FeCl_3 no precursor foi aumentada para 2:1 Fe:AO (nomeado precursor FC:0,5AO). Novamente o líquido foi dissolvido após o final da reação em metanol para a formação do éster metílico. A Figura 59 apresenta os resultados de ^1H e ^{13}C obtidos para esse novo experimento.

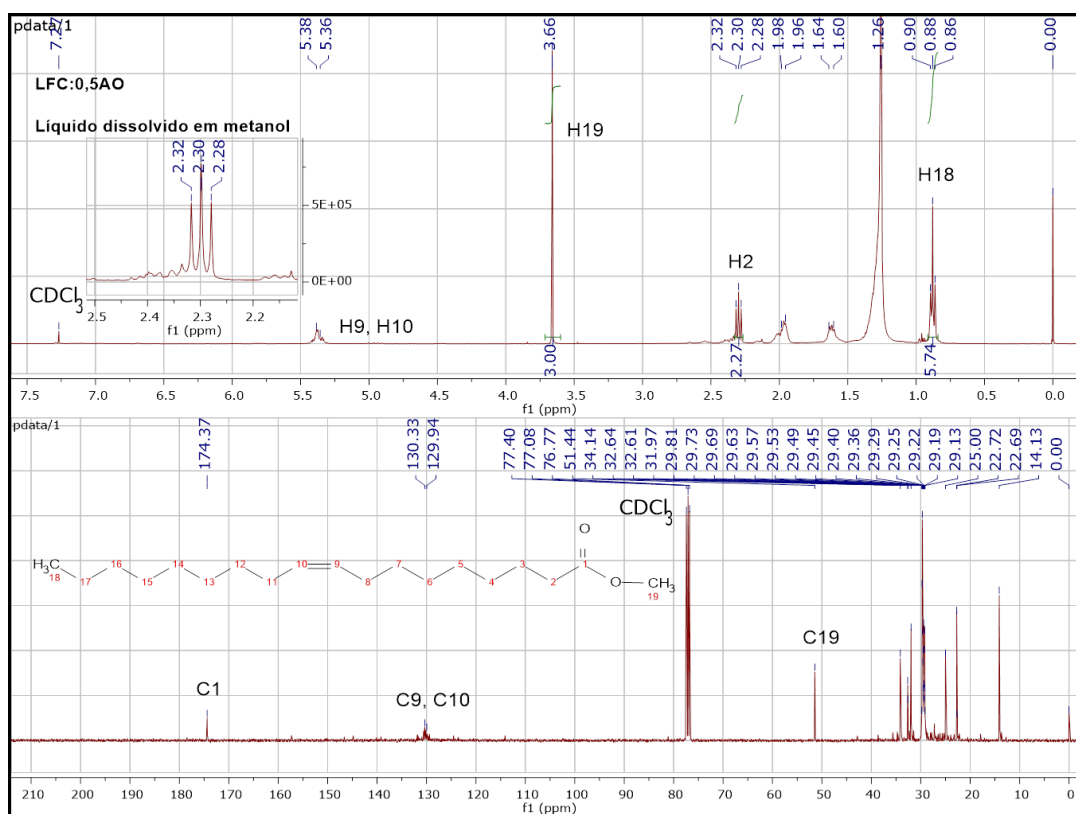


Figura 59 – Espectro ^1H e ^{13}C de RMN para o produto LFC:0,5AO obtido após decomposição térmica do precursor FC:0,5AO a 550°C dissolvido em metanol.

Os espectros obtidos sugerem conversão completa do AO, uma vez que o sinal da carbonila do ácido (179 ppm) está ausente, bem como a presença de um tripleto bem definido em 2,3 ppm no espectro de ^1H (ver ampliação na Figura 59). Os valores das integrais sugerem a presença de pequenas

quantidades de outras funções orgânicas ou impurezas, uma vez que o valor encontrado para o tripleto em 2,3 ppm foi de 2,27 (100% éster metílico apresentaria integral igual a 2,0), em relação aos 3 hidrogênios metílicos do éster em 3,66 ppm. Esses resultados mostram que havendo mais cloretos disponíveis, o rendimento da reação pode alcançar 100% para formação de cloretos de acila.

Como já discutido anteriormente, os cloretos de acila são compostos extremamente reativos e por isso são utilizados como intermediários na obtenção de diferentes funções orgânicas, como álcoois, aminas, amidas, anidridos e ésteres (Equação 12) [100]. Por exemplo, ao final da decomposição térmica foi adicionado metanol, desta forma formando éster metílico como produto. A variedade de estruturas que podem ser obtidas a partir dos cloretos de acila o torna uma importante molécula para síntese e obtenção de diferentes produtos [100]. Não foram encontrados outros trabalhos que produzem cloretos de acila a partir de ácidos graxos ou biomassa de forma geral.

Para demonstrar a importância e utilidade dos cloretos de acila como intermediários, foi então trocado o metanol por propanol como solvente para dissolver o produto líquido após decomposição térmica. A Figura 60 apresenta os espectros ^1H e ^{13}C quando o produto líquido da decomposição do precursor FC:0,5AO foi dissolvido em propanol após o fim da decomposição térmica.

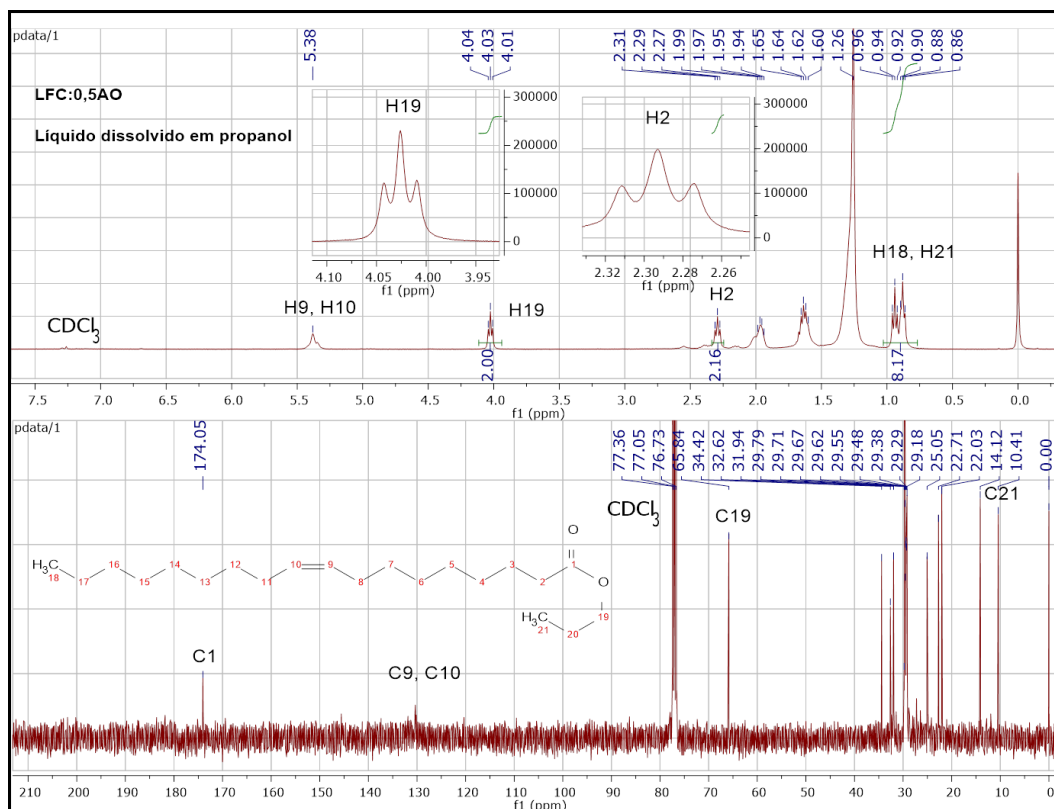


Figura 60 – Espectro ¹H e ¹³C de RMN para o produto LFC:0,5AO obtido após decomposição térmica do precursor FC:0,5AO a 550°C dissolvido em propanol.

Ao observar o espectro de ¹H RMM, é possível observar um tripleto centrado em 4,03 ppm referente aos hidrogênios vizinhos ao grupo carbonila do propil éster. Esse sinal é uma evidência da formação deste produto como proposta no esquema mostrado na Figura 60. Ademais, como já verificado anteriormente para esse precursor (FC:0,5AO), nenhum ácido oleico foi observado nos espectros (tripleto bem formado em 2,3 ppm e ausência da carbonila em 179 ppm), o que evidencia conversão total do ácido de partida.

Os valores de integral, considerando o tripleto centrado em 4,03 ppm (relacionado aos hidrogênios H19) e o tripleto centrado em 2,3 ppm (relacionado aos hidrogênios alfa à carbonila H2), foram próximos do ideal 2:2, o que sugere que o éster propílico como único produto oxigenado presente na fração líquida desta reação. Em relação aos sinais H18 e H21, o fato da integral ter apresentado valor acima do esperado, 6, pode significar a formação de hidrocarbonetos ou um erro devido a sobreposição dos sinais H18 e H21.

A Figura 61 mostra uma síntese dos resultados obtidos para os produtos líquidos provenientes dos precursores FC:1AO, FC:3AO e FC:0,5AO. Os resultados mostram a formação de cloretos de acila, compostos muito reativos que, ao entrar em contato com o solvente, favoreceu a reação de esterificação e obtenção do metil éster (ou propil éster), identificado no CG-EM e RMN.

A presença de AO nos produtos LFC:1AO e LFC:3AO pode estar relacionada à reação dos cloretos de acila com água, devido à sua alta reatividade, e também à quantidade limitante de íons cloretos. Essa última hipótese foi comprovado após aumentar a quantidade de íons cloreto (precursor FC:0,5AO) onde apenas traços de AO podem estar presentes, ainda que não foram detectados diretamente no espectro de RMN.

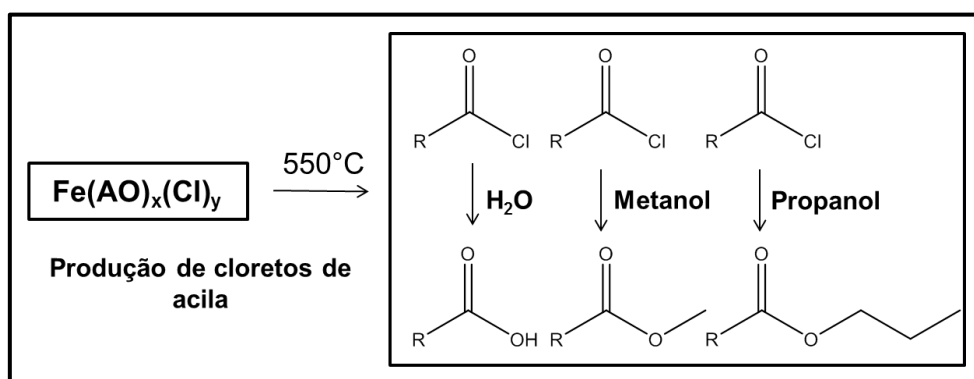


Figura 61 – Representação dos produtos líquidos obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{Cl})_y$.

Caracterização dos produtos gasosos

Os produtos gasosos produzidos durante a decomposição térmica dos precursores a base de sais cloreto foram caracterizados por cromatografia gasosa (CG). Como apresentado no gráfico da Figura 62, é possível verificar a formação de hidrocarbonetos como produtos majoritários (~60%) seguido de hidrogênio (42%) para os precursores FC:1AO e FC:3AO. A exceção foi o precursor FC:0,5AO onde um excesso do metal favoreceu maior formação de hidrogênio (56%), resultado esperado devido ao efeito positivo do Fe na produção deste gás [95]. A alta concentração de hidrogênio nos produtos pode estar relacionada à formação de carbono, como verificado nos produtos sólidos. Durante a carbonização da cadeia do ácido, há consecutivas perdas de

hidrogênio durante os processos de aromatização e formação dos produtos carbonáceos.

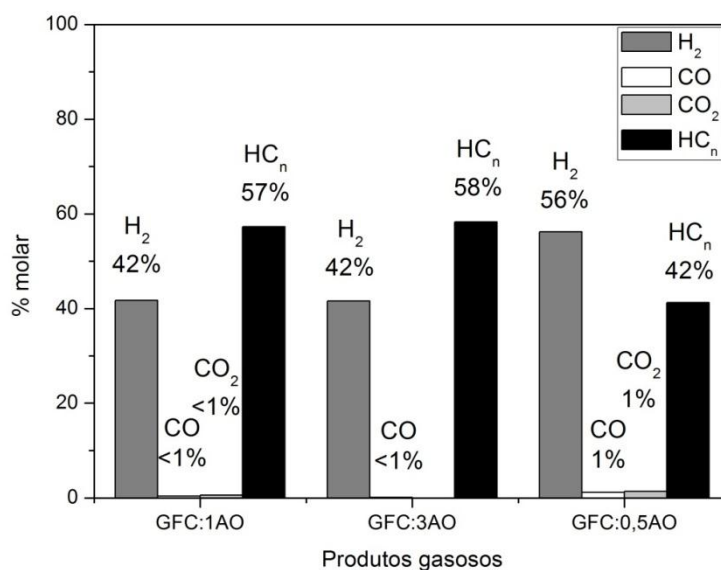


Figura 62 – Seletividade dos compostos gasosos presentes nos produtos GFC:1AO, GFC:3AO e GFC:0,5AO.

Dentre os hidrocarbonetos formados, assim como os produtos da decomposição dos precursores a base de nitrato, houve uma seletividade para isômeros C₃, mostrado na Figura 63. Para os precursores FC:1AO e FC:3AO, os valores de porcentagem molar encontrado foi de 87% para esses compostos, para ambos os casos. O aumento na concentração de ferro (FC:0,5AO) favoreceu um aumento na formação de metano (8%), contudo o produto C₃, assim como para os outros precursores, ainda foi o produto majoritário (78%).

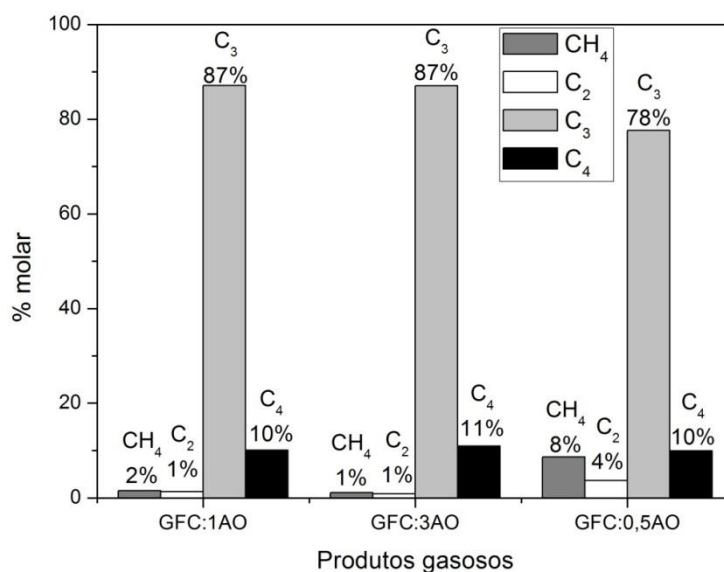


Figura 63 – Seletividade dos hidrocarbonetos presentes nos produtos GFC:1AO, GFC:3AO e GFC:0,5AO.

4.4. Conclusões parciais

Os resultados mostram que os precursores à base de cloreto favoreceram a formação de produtos líquidos (64% para FC:1AO). Inicialmente, as análises de CG-EM e RMN mostraram a formação de hidrocarbonetos e ésteres (quando metanol foi utilizado para solubilizar o produto líquido), mas uma grande quantidade de AO não foi convertida em produtos. A formação dos ésteres indicou que houve uma reação entre o produto líquido e o álcool utilizado, e a causa mais provável seria a formação de cloretos de acila durante a decomposição térmica do precursor. De fato, após aumentar a quantidade de cloreto de ferro(III) na preparação do precursor (FC:0,5AO), conversão completa de AO em cloreto de acila foi obtida no produto líquido. Também foi trocado o álcool utilizado na dissolução (propanol ao invés de metanol) e outra vez conversão total, mas dessa vez para éster propil esteárico foi formado, mostrando assim a diversidade de produtos que podem ser obtidos a partir dos cloretos de acila.

Os produtos gasosos obtidos da reação foram formados majoritariamente por hidrogênio e hidrocarbonetos leves (seletividade de 87% para C₃).

CAPÍTULO 5

*Síntese e decomposição térmica
do complexo modelo*



5. SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO COMPLEXO $\text{Fe}(\text{OOC}_{18}\text{H}_{33})_3$

5.1. Introdução

Nos capítulos anteriores verificamos que a decomposição térmica de precursores $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{NO}_3)_y$ e $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{Cl})_y$ pode ser considerada uma rota potencial para obtenção de produtos de interesse, como nitrilas, cloretos de acila, H_2 e hidrocarbonetos leves. Em ambos os casos, o efeito do ânion foi determinante nos produtos obtidos na fração líquida, seja na forma de nitrilas (quando ânion nitrato estava presente) ou cloretos de acila (ânion cloreto presente).

Neste capítulo queremos estudar a decomposição térmica sem influência de ânions; para isso, o complexo oleato de ferro(III) foi sintetizado e usado como molécula modelo.

Uma vez verificada a eficiência do ferro em promover a decomposição térmica de ácidos graxos em produtos de interesse, pode-se pensar na utilização de resíduos ricos nesse metal, o que, além do viés ambiental, pode viabiliza economicamente o processo. Nos dois primeiros casos, precursores $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{NO}_3)_y$ e $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{Cl})_y$, um tratamento ácido (nitríco ou clorídrico) de um resíduo rico em ferro, pode formar os sais nitrato e cloreto *in-situ* [54]. O estudo da molécula modelo neste capítulo pretende responder se o ferro, reagido com ácido graxo, na ausência de ânions, poderia também formar produtos de interesse após uma decomposição térmica.

5.2. Síntese do complexo modelo oleato de ferro (III).

Os produtos líquidos obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{NO}_3)_y$ e $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{Cl})_y$ mostraram uma grande influência dos ânions utilizados em suas preparações, havendo a formação de nitrilas e cloretos de acila. Além disso, os espectros na região do infravermelho de ambos os precursores apresentaram uma banda em 1708 cm^{-1} , relacionada ao ácido graxo livre, indicando que não houve uma complexação total entre o Fe e o AO, independente do sal utilizado.

A partir dessas considerações, foi sintetizado o complexo oleato de ferro, utilizando a síntese descrita por Yaolin Xu *et al.* [47]. O complexo produzido, denominado FAO, foi caracterizado por espectroscopia na região do IV e sua decomposição térmica foi estudada preliminarmente por TG, em atmosfera inerte.

O espectro na região do IV, Figura 64, mostra três bandas, em 1576, 1560 e 1523 cm^{-1} , relacionada a ligação Fe-carboxilato bidentada [45, 46].

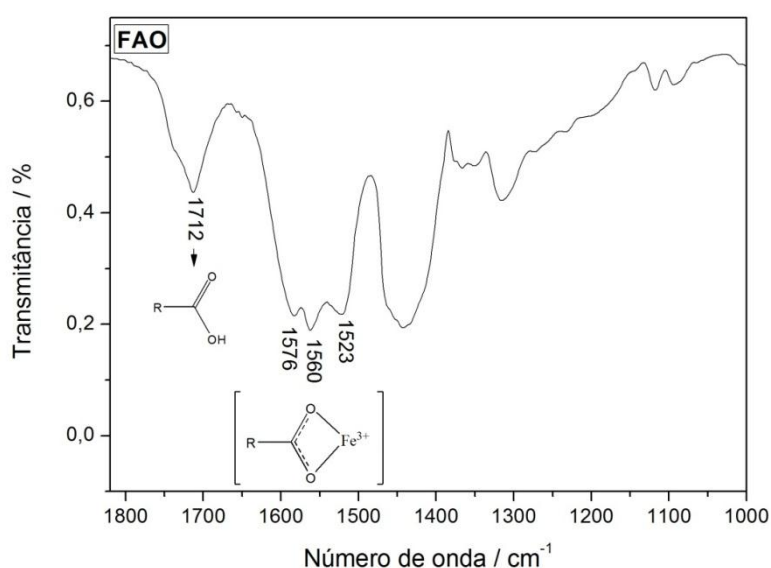


Figura 64 – Espectro na região do IV para o complexo FAO.

Ao final da síntese, o complexo foi lavado com etanol e acetona para purificação do material obtido de possível contaminação com AO não reagido. Entretanto, ainda é possível verificar a banda em 1712 cm^{-1} , relacionada ao estiramento C-O do ácido graxo livre, embora essa esteja em uma intensidade mais baixa, em relação às bandas relacionadas à formação do complexo, indicando assim uma menor concentração do ácido de partida. O resultado pode indicar a formação de ligações intermoleculares entre a cadeia do AO, o que dificulta o processo de purificação.

A curva TG, em atmosfera de N_2 , obtida para o complexo FAO apresenta uma perda de massa entre 200-570 $^{\circ}\text{C}$, relacionada à decomposição térmica do complexo, e, ao final do experimento, foi obtido 15% de massa residual (Figura 65). Diferentemente dos precursores à base de cloreto e nitrato, para o complexo, não foi observada nenhuma perda significativa

anterior a 200 °C, o que confirma a ausência do contra-íon Cl^- , presente no sal precursor da síntese cloreto de ferro(III), devido aos processos de purificação ao qual o complexo foi submetido.

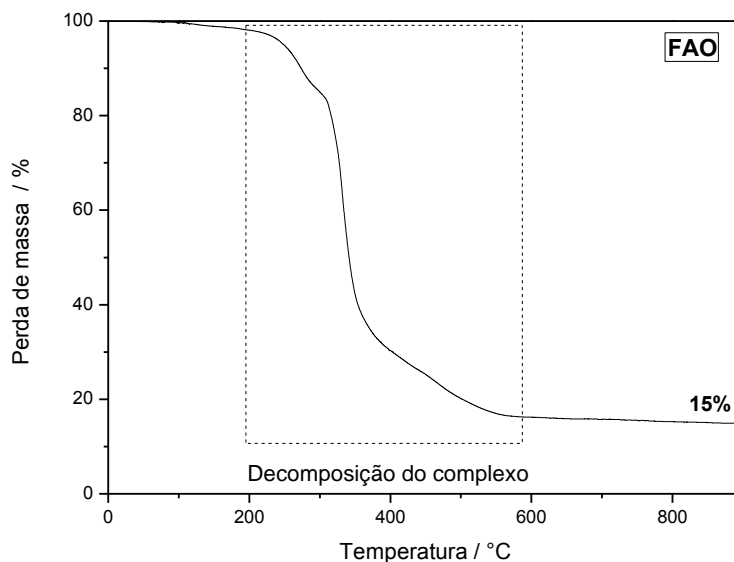


Figura 65 – Curva termogravimétrica (TG) do complexo FAO, em atmosfera inerte de N_2 .

Os experimentos de decomposição térmica foram realizados nas mesmas condições dos precursores à base de nitrato e cloreto, ou seja, aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 550°C e mantido a essa temperatura por 1h, em atmosfera de Ar. Os resultados preliminares serão discutidos a seguir.

5.3. Decomposição térmica do complexo FAO.

Ao final da decomposição térmica, foi realizado um balanço de massa. A média obtida para a distribuição dos produtos, em função de seu estado físico, está exibida na Figura 66.

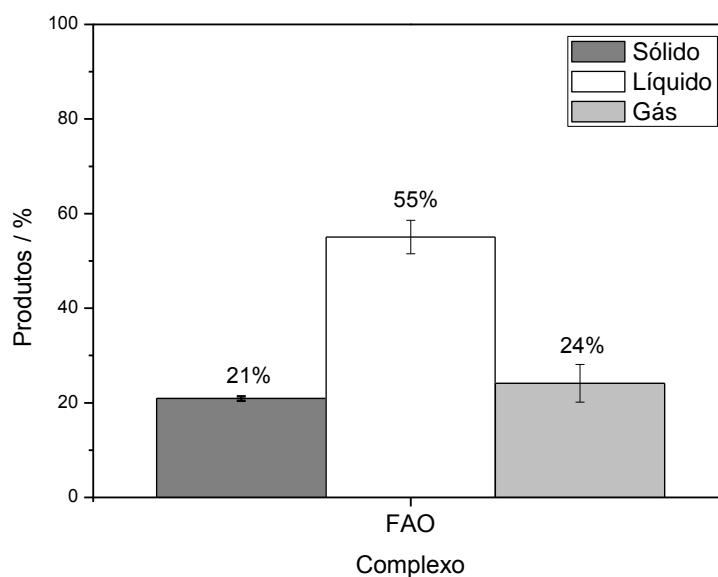


Figura 66 – Distribuição dos produtos da decomposição térmica do complexo FAO.

Os produtos sólidos são responsáveis por 21% dos produtos formados, valor próximo foi encontrado para os produtos gasosos (24%). A fração majoritária produzida foi de produtos líquidos, com valor de 55%. Além disso, essas frações foram nomeadas da mesma forma que o precursor de partida, porém antecedido pela letra S ou L, para indicar a formação de produtos sólidos ou líquidos, respectivamente.

Caracterização dos produtos sólidos

Os produtos sólidos obtidos da reação de decomposição do complexo FAO foram caracterizados por análise elementar, TG(ar), DRX e MEV. A Tabela 9 apresenta os teores de C, H e N obtidos para esse material.

Tabela 9 - Teores, em % de C, H e N, obtidos por análise elementar para o produto SFAO.

Produto:	%C	%H	%Outros
SFAO	28,6	0,4	71,0

Para o complexo, o teor de carbono formado durante a decomposição térmica foi de, aproximadamente 30%. O teor encontrado de H foi próximo de zero, o que pode indicar baixa funcionalização deste material por grupos hidrogenados como, por exemplo, hidroxilas. A coluna “outros”, com teor de 71%, correspondem à presença de O e Fe, provavelmente na forma de óxidos. A porcentagem de carbono encontrada por CHN está próxima à obtida por TG em fluxo de ar, 26%, como mostrado na Figura 67.

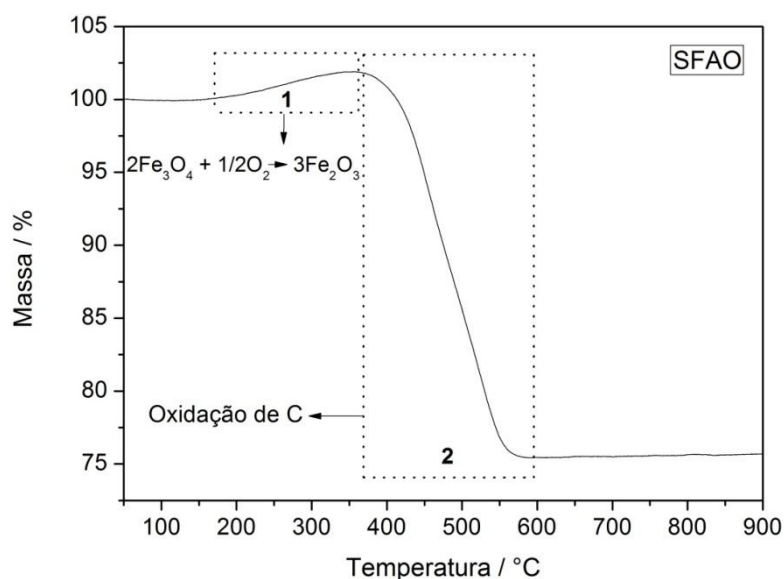


Figura 67 – TG (ar) do produto sólido obtido da decomposição térmica do complexo FAO.

Na curva TG também é possível observar um ganho de massa característico da oxidação da magnetita (indicado por 1) em hematita [103].

. As fases de ferro formadas foram determinadas por DRX, Figura 68, onde o padrão de difração obtido está relacionado à presença de magnetita (Fe_3O_4 , JCDPS 1-1111) e ferro metálico (Fe, JCDPS 1-1262). Assim como nos produtos à base de nitrato e cloreto, houve uma redução parcial dos íons de ferro pelo ligante carboxilato, ou seus produtos, durante sua decomposição térmica. A formação de magnetita demonstra que os oxigênios do ácido graxo estão permanecendo ligados ao metal, esse resultado é um indicador que houve descarboxilação/descarbonilação do ácido graxo de partida.

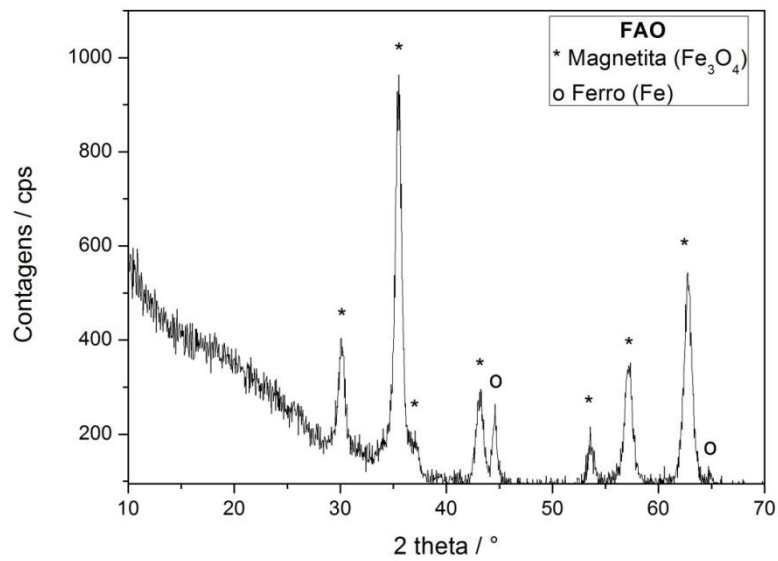


Figura 68 – Difratoograma de raios X obtido para o produto SFAO.

As imagens de MEV, mostradas na Figura 69, apresenta a morfologia dos materiais, onde são observadas lâminas de carbono impregnadas com óxido de ferro em uma de suas faces, padrão semelhante ao encontrado para os produtos SFN:1AO e SFN:3AO.

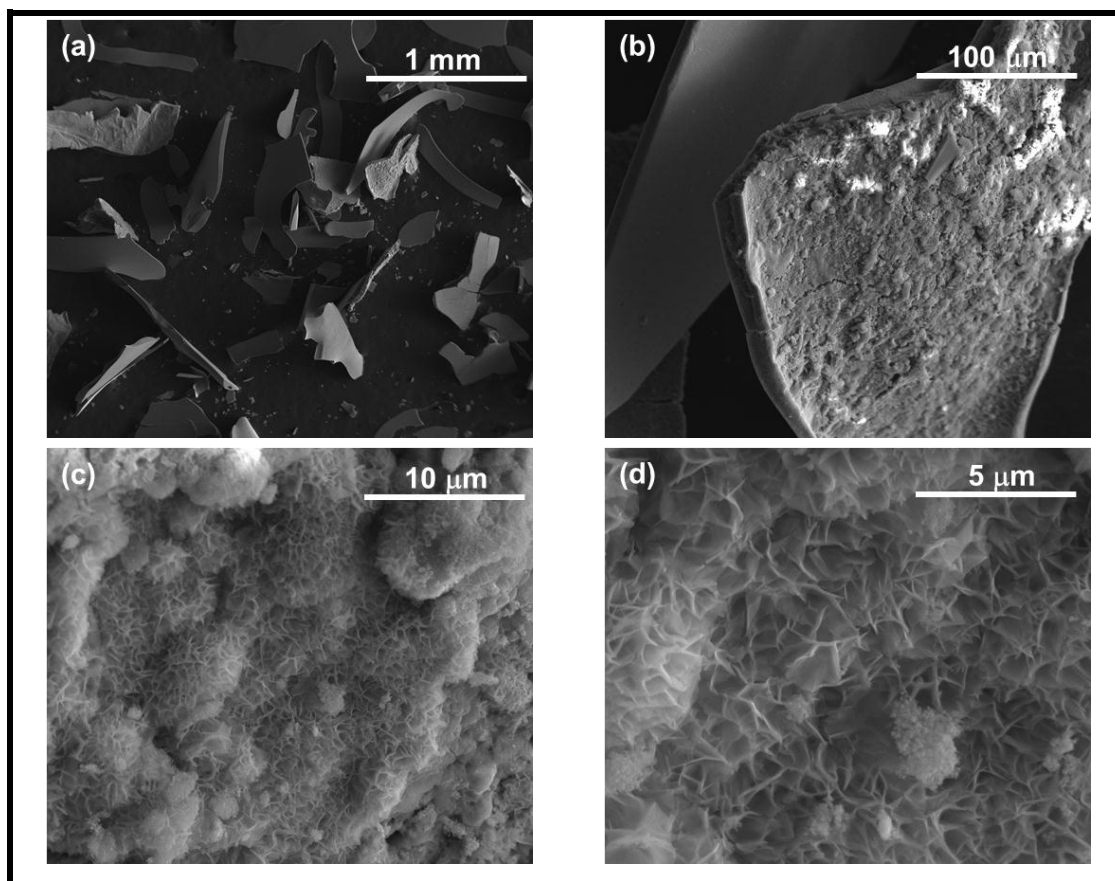


Figura 69 – Imagens de MEV do produto SFAO.

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que houve formação de carbono na fração sólida, fato já evidenciado durante a decomposição térmica dos outros precursores, além da redução do íon Fe^{3+} , utilizado na preparação do complexo. Diferentemente dos outros precursores, neste caso, o ambiente redutor favoreceu a formação de ferro metálico. A síntese dos produtos sólidos obtidos da decomposição térmica do complexo FAO é exibida na Figura 70.

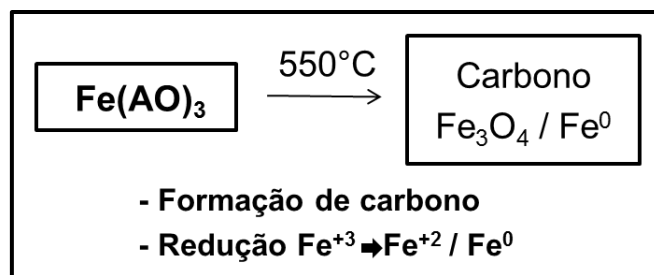


Figura 70 – Produtos sólidos obtidos a partir da decomposição térmica do complexo FAO.

Caracterização dos produtos líquidos

Os produtos líquidos, formados em maior quantidade na decomposição térmica do carboxilato, 55%, foram caracterizados por CG-EM e RMN. Os cromatogramas obtidos mostraram a formação de produtos com diferentes tamanhos de cadeia. Além disso, os principais produtos encontrados foram hidrocarbonetos e cetonas (Figura 71). Dentre as possíveis estruturas moleculares, algumas são metil cetonas que, por sua vez, corroboram que a principal via de obtenção dessas cetonas é pelo mecanismo de descarboxilação cetônica, discutido anteriormente [89, 91]. Provavelmente os óxidos de ferro formados durante a reação favoreceram esse mecanismo [90, 91]. O mecanismo de cetonização produz um hidrocarboneto (alceno) para cada metil cetona formada. Apesar disso, não foram observados hidrocarbonetos durante a análise de CG-EM. Uma possível explicação seria a quebra desses alcenos em hidrocarbonetos menores (gases) devido ao efeito do Fe [75, 77]. Essa atividade do Fe em clivar as duplas ligações também explica a não detecção de produtos superiores como o produto principal das reações de cetonização, que seria uma cetona simétrica formada por dois grupos C_{18} (proveniente do AO). Provavelmente essa e outras cetonas são formadas, mas, devido ao alto peso molecular, continuam na zona quente do forno (devido ao alto ponto de ebulição) até que haja clivagem de suas ligações $\text{C}=\text{C}$.

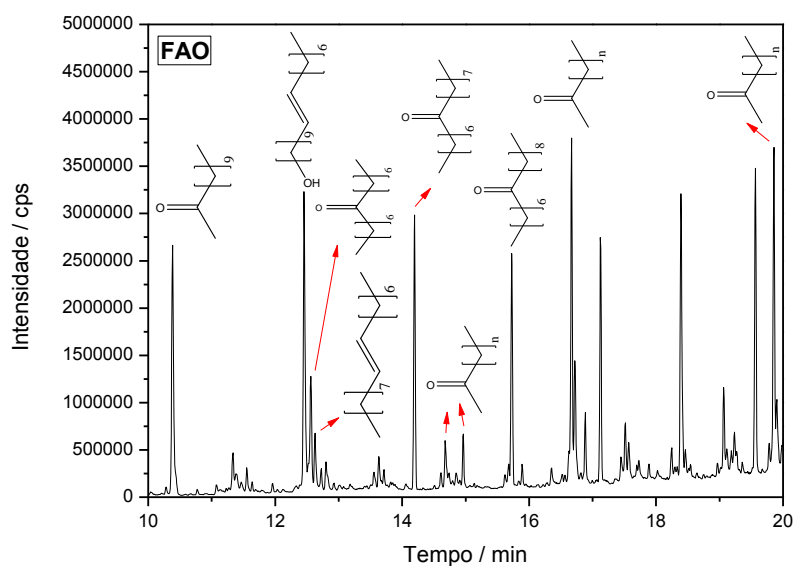


Figura 71 – Cromatograma obtido da análise de CG-EM para o produto líquido LFAO, mostrando os produtos sugeridos de acordo com o padrão de quebra no espectrômetro de massas.

A formação destes produtos foi confirmada por ^1H e ^{13}C RMN, onde os espectros são exibidos na Figura 72. No espectro de ^{13}C é possível verificar a carbonila de cetona C9, em 211 ppm, e também o pico relacionado aos carbonos alfa a carbonila, C8 e C10, em 42 ppm.

Além disso, não foi possível observar picos relativos ao AO, em 180 ppm (carbonila do ácido) e 34 ppm (carbono alfa a carbonila), o que mostra uma conversão completa do ácido graxo.

As estruturas representadas nos espectros são meramente ilustrativas, uma vez que é possível a ocorrência de fragmentações e produtos de diferente número de carbonos. Entretanto, não haveria mudança na interpretação dos sinais.

Os picos em 130 ppm estão relacionados às duplas ligações C9* e C10*. Os picos sem legenda são relacionados aos carbonos do meio da cadeia alifática dos produtos (-CH₂).

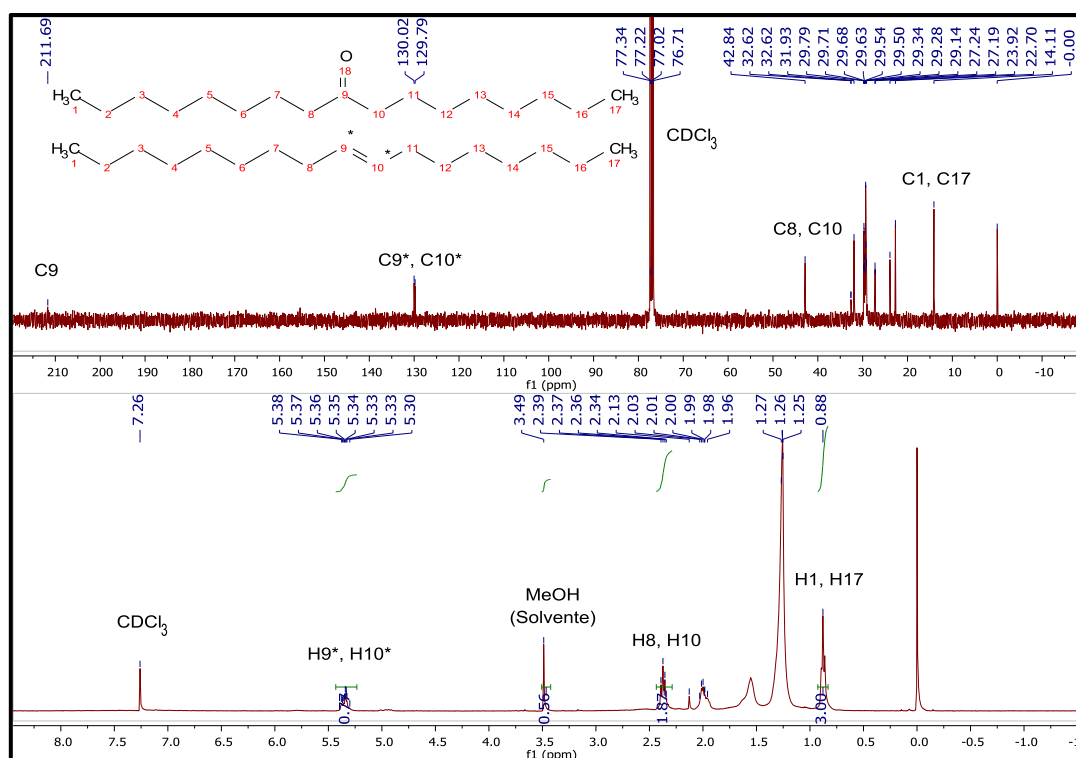


Figura 72 – Espectro ¹H e ¹³C de RMN para o produto LFAO.

No espectro de ¹H, houve o aparecimento de um pico característico de contaminação pelo solvente metanol, em 3,49 ppm. É possível que o solvente não tenha evaporado completamente antes da preparação da amostra de RMN.

Em 5,3 ppm têm-se os picos referentes aos hidrogênios das duplas ligações H9* e H10*, cujo valor de integral (0,77) mostrou uma diminuição de 33% do valor esperado (1,00), em relação ao valor de integração dos picos em 0,88 ppm (3,00), relativo aos hidrogênios terminais H1 e H17 (-CH₃).

Os picos em 2,3 ppm estão relacionados aos hidrogênios dos carbonos alfa ao grupo funcional cetona. Uma vez que não foi verificada a ocorrência de outros grupos funcionais, podemos considerar que o tripleto presente nessa região represente apenas os hidrogênios dos produtos com o grupo funcional cetona. Dessa forma, a partir da integração dos picos, é possível inferir sobre o rendimento para formação destes compostos. O valor encontrado (1,87) representa 93,5% do valor esperado (2,00) caso todo ácido oleico tivesse sido convertido a cetonas, em relação ao valor de integral dos hidrogênios H1 e H17 (3,00). Os outros 6,5% são hidrocarbonetos cujos picos possuem deslocamento químico similar aos da cadeia das cetonas graxas.

Essas cetonas graxas poderiam ser utilizadas diretamente como biocombustíveis, pois o grupo cetona é mais estável, por exemplo, que o grupo éster do biodiesel que é extremamente suscetível a reações de hidrólise [104]. Entretanto, devido ao teor de oxigênio, essas moléculas não possuem as mesmas características do petro-diesel. Por isso, o maior potencial de emprego dessas moléculas consiste no seu refinamento a diesel (diesel verde) através do processo de hidrocraqueamento nas biorefinarias [105], em que sua maior estabilidade (em relação aos óleos vegetais ou ácidos graxos) contribui para uma maior seletividade para hidrocarbonetos. Além disso, o tamanho de cadeia (na faixa da gasolina ou diesel) pode ser controlado uma vez que cetonas são suscetíveis às reações de condensação aldólica [89, 105].

A Figura 73 mostra uma síntese dos produtos líquidos obtidos da decomposição térmica do complexo FAO. Como discutido, a conversão de AO em cetonas foi de aproximadamente 94% na fração líquida da reação. Uma vez que o ácido de partida não foi detectado, os outros produtos líquidos obtidos consistem de hidrocarbonetos.

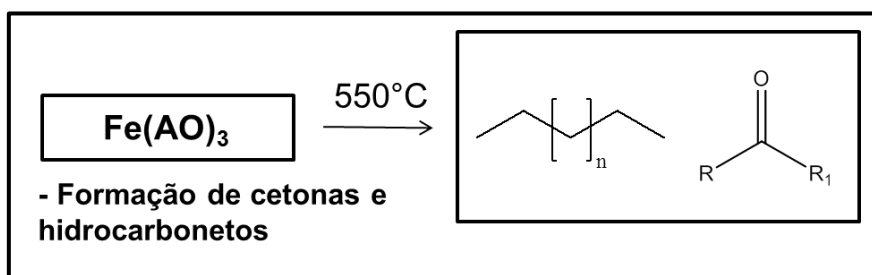


Figura 73 – Representação dos produtos líquidos obtidos a partir da decomposição térmica do complexo FAO.

Caracterização dos produtos gasosos

Os produtos gasosos produzidos durante a decomposição térmica do complexo FAO apresentou formação considerável de hidrogênio (47%) e hidrocarbonetos (52%), resultado similar aos obtidos para os precursores a base de nitrato e cloreto (Figura 74).

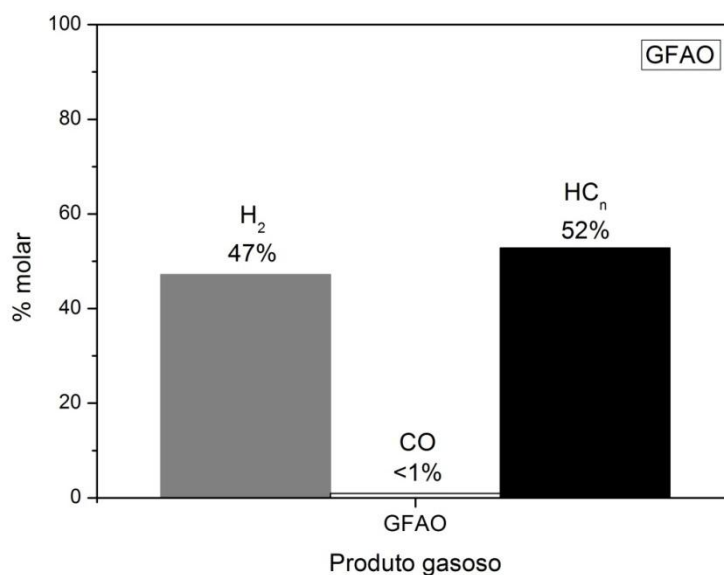


Figura 74 – Seletividade molar dos gases obtidos após decomposição térmica do complexo FAO.

A seletividade dos hidrocarbonetos, Figura 75, também seguiu o padrão obtido pelos outros precursores sendo os isômeros C₃ apresentando maior seletividade (79%), seguido dos isômeros C₄ (18%) e C₂ (2%). Não foram encontrados na literatura trabalhos que expliquem essa seletividade para os isômeros C₃. Muitos autores classificam esses hidrocarbonetos a apenas uma categoria de “hidrocarbonetos leves” e talvez por não haver essa discriminação, não foi possível comparar e inferir a razão dessa seletividade [53, 87, 106].

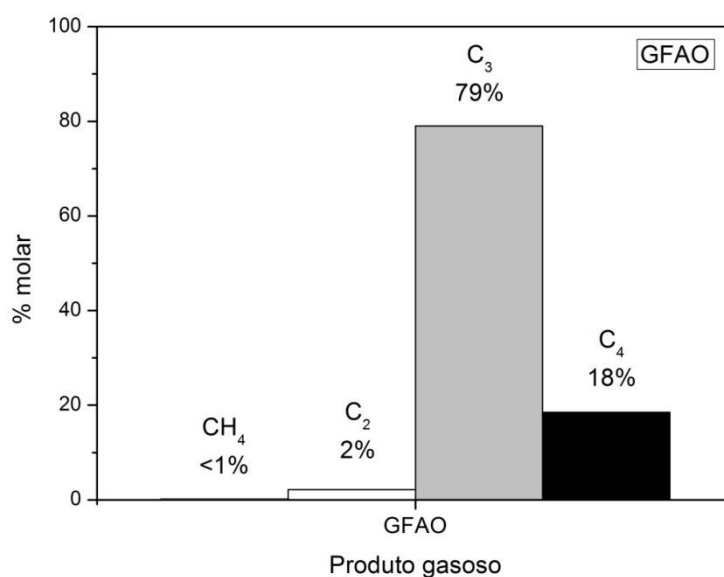


Figura 75 – Seletividade dos hidrocarbonetos obtidos após decomposição térmica do complexo FAO.

Testes preliminares de utilização de resíduo da mineração de ferro (lama)

Neste capítulo foi mostrado que a partir da decomposição do oleato de ferro (III) é possível obter produtos líquidos (cetonas graxas) e gasosos (H₂ e hidrocarbonetos) com potencial para utilizações como biocombustíveis. Dessa forma, essa é uma potencial rota para utilização de resíduos com alta concentração de ferro, como a lama obtida durante a mineração de ferro. Esse resíduo possui cerca de 40% de ferro (na forma de Fe₂O₃), como mostrado na Tabela 10, 14% de SiO₂, cerca de 6% Al₂O₃ e outros componentes em menores proporções.

Tabela 10 – Principais componentes do resíduo da mineração de ferro.

% Fe	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Outros
40	14	6	40

A dificuldade na utilização do resíduo consiste na baixa reatividade da hematita e possível interferência com outros componentes presentes na

matéria. Inicialmente, as mesmas condições (550°C, 1h e atmosfera de Ar) foram utilizadas. A quantidade de resíduo em relação ao AO foi de 1:1 m/m. Ao final da reação, os produtos líquidos foram majoritários (91% m/m), mas análises de RMN mostraram que se tratava apenas de ácido oleico. Como esperado, o resíduo apresenta baixa reatividade não ocorrendo assim a formação do complexo $\text{Fe}(\text{oleato})_3$ e, conseqüentemente, apenas evaporação do AO é observada. Esse resultado sugere que para formação dos produtos (nitrilas, cloretos de acila e cetonas graxas) deve ocorrer a formação da espécie oleato, capaz então de interagir com o Fe.

De forma a aumentar o tempo de contato entre o metal e o ácido graxo, uma nova reação foi realizada, desta vez a 350°C, sob pressão de Ar de 15 bar e por 3 horas. A mesma proporção 1:1 m/m de resíduo:AO foi utilizada. O balanço de massa obtido para essa reação, em comparação com o primeiro teste descrito acima, está exibido na Figura 76.

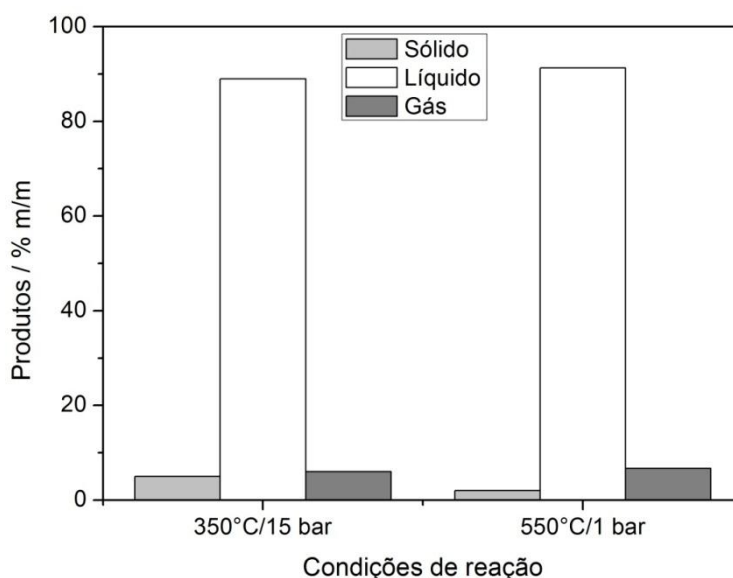


Figura 76 – Balanço de massa obtido após decomposição térmica da mistura resíduo:AO na proporção 1:1 m/m

Em ambos os casos, os produtos líquidos foram favorecidos e sua formação foi próxima de 90% m/m. A alta pressão desfavoreceu a formação de produtos de carbonização (5% m/m) e reações de craqueamento e formação de hidrocarbonetos leves (6% m/m).

O espectro de ^{13}C RMN do produto líquido está mostrado na Figura 77.

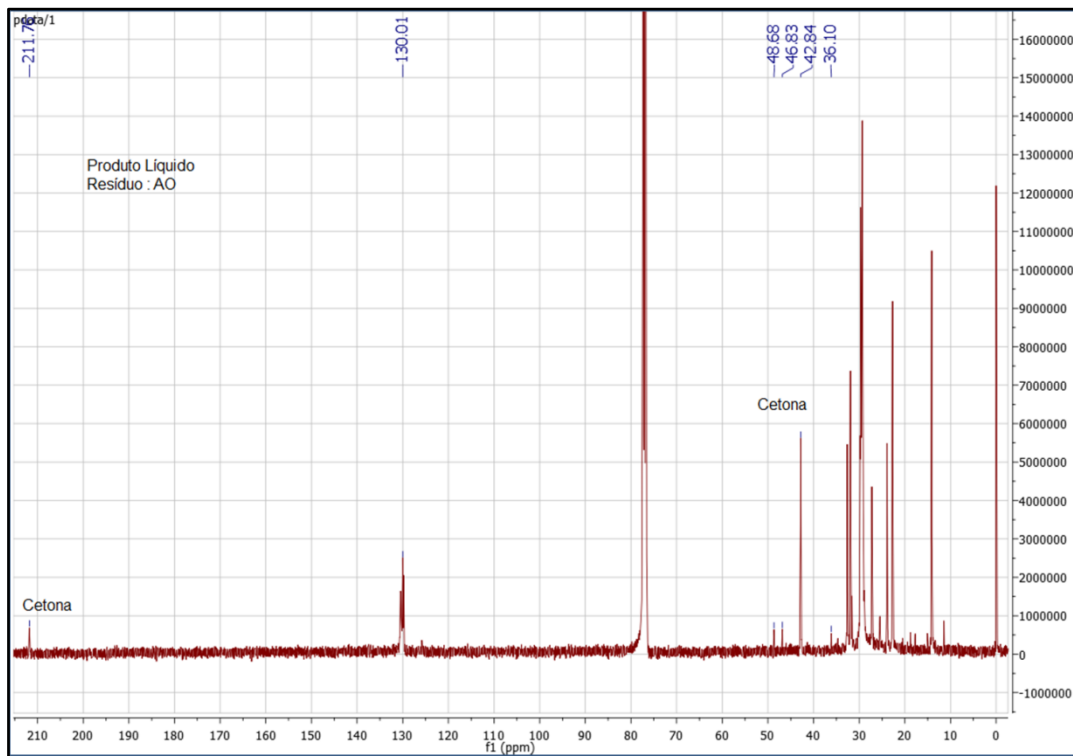


Figura 77 – ^{13}C RMN do produto líquido obtido após decomposição térmica da mistura resíduo:AO a 350°C, 15 bar de Ar por 3 h.

Assim como o complexo FAO, a decomposição térmica da mistura resíduo:lama favoreceu a formação de cetonas graxas, como indicado no espectro. Alguns outros sinais entre 40 e 50 ppm podem indicar a formação de cetonas com ambientes químicos diferentes (grupo cetona em diferentes posições da cadeia). Os sinais do AO, como a carbonila em 179 ppm, não foi detectado indicando assim uma conversão total do ácido graxo.

Essas reações com o resíduo estão em andamento no nosso grupo de pesquisa, mas esse resultado inicial é promissor na obtenção de produtos de interesse a partir de ácidos graxos podendo utilizar resíduos ricos em ferro como precursores.

5.4. Conclusões parciais

A decomposição térmica do complexo FAO formou produtos sólidos (responsáveis por 21% m/m do complexo após decomposição térmica) que foram identificados como compostos carbonáceos (28%) e fases de ferro – magnetita e ferro(0). Os produtos líquidos (55% m/m) foram caracterizados por CG-EM e RMN e sua composição foi determinada como 93,5% de cetonas graxas, provavelmente formadas após reações de cetonização, os outros 6,5% representam a formação de hidrocarbonetos. Os gases (24% m/m) são compostos por H₂ (47%) e hidrocarbonetos (52%), sendo C₃ apresentado maior seletividade (79%).

A partir desses resultados, foi realizado um teste preliminar utilizando resíduo da mineração de ferro, que contém cerca de 40% desse metal na forma de hematita. Devido à baixa reatividade da hematita, a reação nas mesmas condições (550°C/1 atm) não formou quantidades relevantes de produtos, sendo AO o produto majoritário. Entretanto, ao mudar as condições da reação para 350°C, 15 bar de Ar por 3h, os produtos líquidos foram formados em maior proporção (~90 % m/m) e as análises de ¹³C RMN mostraram se tratar novamente de cetonas graxas, e a ausência de AO mostra conversão total do ácido graxo de partida.

CAPÍTULO 6

Conclusões

6. CONCLUSÕES E PRÓXIMAS ETAPAS

Neste trabalho, ácidos graxos foram modificados para obtenção de produtos de interesse industrial, como nitrilas, cloretos de acila e cetonas graxas. Precusores Fe:AO foram produzidos usando diferentes ânions, como Cl^- e NO_3^- , e métodos de síntese.

Na primeira parte do trabalho, foram estudadas a decomposição térmica a $550\text{ }^\circ\text{C}$ de precusores $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{NO}_3)_y$ e $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{Cl})_y$, nas proporções molares 1:1 e 1:3, preparados a partir da reação do ácido oleico com os sais $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e FeCl_3 , respectivamente.

Para o precursor $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{NO}_3)_y$, o produto sólido era composto de óxidos de ferro, entre eles magnetita, maghemita e wüstita, e de materiais de carbono. A presença dos íons NO_3^- favoreceram a formação de nitrilas, com seletividade de até 80%. Hidrocarbonetos e cetonas também foram formados. A fração gasosa foi composta de H_2 (65-73%) e hidrocarbonetos leves (22-31%) e CO/CO_2 . Os dois primeiros são combustíveis usuais em diferentes tipos de indústrias.

O efeito do ânion utilizado ficou evidente nos produtos líquidos formados para o precursor $\text{Fe}(\text{AO})_x(\text{Cl})_y$. Os resultados demonstram a formação de cloretos de acila, moléculas muito reativas e interessantes como intermediários na obtenção de moléculas com diferentes grupos funcionais. Devido à alta reatividade desse composto, foi possível reagi-lo com metanol para obtenção de éster metílico (Biodiesel). Devido ao baixo rendimento da reação (<30%), outro precursor com excesso de FeCl_3 foi preparado e foi possível obter conversão total do ácido de partida. Os produtos sólidos da reação eram formados por carbono e cloreto de ferro(II). Os gases obtidos apresentaram seletividade de 42% para H_2 e 57-58% para hidrocarbonetos leves.

A segunda parte do trabalho foi dedicada ao estudo da decomposição térmica de um complexo modelo oleato de ferro(III). Os resultados preliminares obtidos mostram que, na ausência de contra íons, os produtos líquidos formados são, principalmente, cetonas graxas. Essas cetonas podem ser utilizadas como intermediárias na produção de biocombustíveis. Além disso, sua formação se deu pela reação de descarboxilação cetônica catalisada por óxidos de Fe. O produto sólido da reação é composto de carbono, magnetita e

ferro metálico. Assim como para os outros precursores, H₂ (47%) e hidrocarbonetos (52%) foram os produtos gasosos majoritários.

Desta forma, uma nova rota, de uma única etapa, é proposta para obtenção de produtos de interesse a partir da modificação de ácidos graxos. Esses produtos podem ter ampla variedade química dependendo do método de preparação do precursor antes da decomposição térmica. Testes preliminares mostraram também o potencial destas reações na utilização de resíduos ricos em ferro. Foi mostrado que conversão total do ácido graxo pôde ser obtida de uma mistura 1:1 m/m de resíduo (40% de ferro) e AO a 350°C por 3 horas e pressão de 15 bar. Os produtos líquidos majoritários (90% m/m) foram cetonas graxas, identificadas por RMN.

As próximas etapas deste trabalho consistem na otimização da reação utilizando os resíduos ricos em ferro, que podem viabilizar economicamente esta reação, produzindo produtos de interesse industrial (como cetonas graxas), além do viés ambiental na utilização de um rejeito.

CAPÍTULO 7

Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Demirbas, A., *Importance of biodiesel as transportation fuel*. Energy Policy, 2007. **35**(9): p. 4661-4670.
2. ANP. *Produção de biodiesel - B100 por produtor - 2005-2015 (m³)*. www.anp.gov.br/?dw=8740 acessado em 2015.
3. Srivastava, A. and R. Prasad, *Triglycerides-based diesel fuels*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000. **4**(2): p. 111-133.
4. Shahidi, F., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6 Volume Set*. 2005: Wiley.
5. FÁRIA, E.A.d., et al., *Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA*. Eclética Química, 2002. **27**: p. 00-00.
6. Benson, T.J., et al., *Heterogeneous Cracking of an Unsaturated Fatty Acid and Reaction Intermediates on H⁺ZSM-5 Catalyst*. CLEAN – Soil, Air, Water, 2008. **36**(8): p. 652-656.
7. Leung, D.Y.C., X. Wu, and M.K.H. Leung, *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy, 2010. **87**(4): p. 1083-1095.
8. Marchetti, J.M., V.U. Miguel, and A.F. Errazu, *Possible methods for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(6): p. 1300-1311.
9. Meher, L.C., D. Vidya Sagar, and S.N. Naik, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. **10**(3): p. 248-268.
10. Tang, Z.-E., et al., *Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **92**: p. 235-253.
11. Prado, R.G., et al., *H₃PMo₁₂O₄₀/Agroindustry Waste Activated Carbon-Catalyzed Esterification of Lauric Acid with Methanol: A Renewable Catalytic Support*. Waste and Biomass Valorization, 2018. **9**(4): p. 669-679.
12. Sharma, Y.C., B. Singh, and J. Korstad, *Advancements in solid acid catalysts for ecofriendly and economically viable synthesis of biodiesel*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2011. **5**(1): p. 69-92.
13. Pan, H., et al., *Acidic ionic liquid-functionalized mesoporous melamine-formaldehyde polymer as heterogeneous catalyst for biodiesel production*. Fuel, 2019. **239**: p. 886-895.
14. Zhang, P., et al., *Direct and postsynthesis of tin-incorporated SBA-15 functionalized with sulfonic acid for efficient biodiesel production*. Fuel, 2019. **235**: p. 426-432.
15. Kalla, R.M.N., M.-R. Kim, and I. Kim, *Sulfonic Acid-Functionalized, Hyper-Cross-Linked Porous Polyphenols as Recyclable Solid Acid Catalysts for Esterification and Transesterification Reactions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. **57**(34): p. 11583-11591.
16. Wang, T., et al., *Fabrication of sulphonated hollow porous nanospheres and their remarkably improved catalytic performance for biodiesel synthesis*. Reactive and Functional Polymers, 2018. **132**: p. 98-103.

17. Gardy, J., et al., *A magnetically separable SO₄/Fe-Al-TiO₂ solid acid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **234**: p. 268-278.
18. Poonjarernsilp, C., N. Sano, and H. Tamon, *Simultaneous esterification and transesterification for biodiesel synthesis by a catalyst consisting of sulfonated single-walled carbon nanohorn dispersed with Fe/Fe₂O₃ nanoparticles*. Applied Catalysis A: General, 2015. **497**: p. 145-152.
19. Wan Omar, W.N.N. and N.A.S. Amin, *Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(12): p. 2397-2405.
20. Deng, Y., et al., *Zirconocene-catalysed biodiesel synthesis from vegetable oil with high free fatty acid contents*. Journal of Organometallic Chemistry, 2018. **870**: p. 116-120.
21. Ali, B., et al., *Synthesis of novel graphene oxide/bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification reactions*. Energy Conversion and Management, 2018. **171**: p. 1801-1812.
22. Murray, R.E., E.L. Walter, and K.M. Doll, *Tandem Isomerization-Decarboxylation for Converting Alkenoic Fatty Acids into Alkenes*. ACS Catalysis, 2014. **4**(10): p. 3517-3520.
23. Lin, Y.-C., *Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(6): p. 2678-2700.
24. Asomaning, J., P. Mussone, and D.C. Bressler, *Thermal cracking of free fatty acids in inert and light hydrocarbon gas atmospheres*. Fuel, 2014. **126**: p. 250-255.
25. Bielansky, P., et al., *Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2012. **2**(1): p. 53-61.
26. Asomaning, J., P. Mussone, and D.C. Bressler, *Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014. **105**: p. 1-7.
27. Immer, J.G., M.J. Kelly, and H.H. Lamb, *Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids*. Applied Catalysis A: General, 2010. **375**(1): p. 134-139.
28. Ahmadi, M., et al., *Decarboxylation and further transformation of oleic acid over bifunctional, Pt/SAPO-11 catalyst and Pt/chloride Al₂O₃ catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014. **386**: p. 14-19.
29. Arend, M., et al., *Catalytic deoxygenation of oleic acid in continuous gas flow for the production of diesel-like hydrocarbons*. Applied Catalysis A: General, 2011. **399**(1): p. 198-204.
30. Kubátová, A., et al., *New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil)*. Fuel, 2011. **90**(8): p. 2598-2608.
31. Shim, J.-O., et al., *Facile production of biofuel via solvent-free deoxygenation of oleic acid using a CoMo catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **239**: p. 644-653.
32. del Río, J.I., et al., *Catalytic hydrotreating of jatropha oil into non-isomerized renewable diesel: Effect of catalyst type and process conditions*. Chemical Engineering Journal, 2018. **352**: p. 232-240.

33. Gosselink, R.W., et al., *Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds*. ChemSusChem, 2013. **6**(9): p. 1576-1594.
34. Sonthalia, A. and N. Kumar, *Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review*. Journal of the Energy Institute, 2019. **92**(1): p. 1-17.
35. Černý, R., M. Kubů, and D. Kubička, *The effect of oxygenates structure on their deoxygenation over USY zeolite*. Catalysis Today, 2013. **204**: p. 46-53.
36. Zhang, Z., et al., *Catalytic Decarboxylation and Aromatization of Oleic Acid over Ni/AC without an Added Hydrogen Donor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. **57**(25): p. 8443-8448.
37. Sembiring, K.C., et al., *Renewable gasoline production from oleic acid by oxidative cleavage followed by decarboxylation*. Renewable Energy, 2018. **122**: p. 602-607.
38. Kim, T.-H., et al., *Effects of Fatty Acid Compositions on Heavy Oligomer Formation and Catalyst Deactivation during Deoxygenation of Triglycerides*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**(12): p. 17168-17177.
39. Jeon, K.-W., et al., *Effect of calcination temperature on the association between free NiO species and catalytic activity of Ni-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ deoxygenation catalysts for biodiesel production*. Renewable Energy, 2019. **131**: p. 144-151.
40. Fu, J., X. Lu, and P.E. Savage, *Hydrothermal decarboxylation and hydrogenation of fatty acids over Pt/C*. ChemSusChem, 2011. **4**(4): p. 481-6.
41. Fu, J., et al., *Activated Carbons for Hydrothermal Decarboxylation of Fatty Acids*. ACS Catalysis, 2011. **1**(3): p. 227-231.
42. Yeh, T.M., et al., *Hydrothermal decarboxylation of unsaturated fatty acids over PtSn_x/C catalysts*. Fuel, 2015. **156**: p. 219-224.
43. Vardon, D.R., et al., *Hydrothermal catalytic processing of saturated and unsaturated fatty acids to hydrocarbons with glycerol for in situ hydrogen production*. Green Chemistry, 2014. **16**(3): p. 1507-1520.
44. Zhang, B., et al., *Recent Developments in Commercial Processes for Refining Bio-Feedstocks to Renewable Diesel*. BioEnergy Research, 2018. **11**(3): p. 689-702.
45. Bronstein, L.M., et al., *Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(15): p. 3624-3632.
46. Palchoudhury, S., et al., *Synthesis and Growth Mechanism of Iron Oxide Nanowhiskers*. Nano Letters, 2011. **11**(3): p. 1141-1146.
47. Xu, Y., et al., *Water-Soluble Iron Oxide Nanoparticles with High Stability and Selective Surface Functionality*. Langmuir, 2011. **27**(14): p. 8990-8997.
48. Perigolo, D.M., et al., *Conversion of fatty acids into hydrocarbon fuels based on a sodium carboxylate intermediate*. Catalysis Today, 2017. **279, Part 2**: p. 260-266.
49. Paramguru, R.K., P.C. Rath, and V.N. Misra, *Trends In Red Mud Utilization – A Review*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2004. **26**(1): p. 1-29.

50. www.redmud.org. Acessado em 2019.
51. <https://www.samarco.com/rompimento-de-fundao/>. Acessado em 2019.
52. <http://brumadinho.vale.com/>. Acessado em 2019.
53. Snåre, M., et al., *Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons*. Fuel, 2008. **87**(6): p. 933-945.
54. Darezereshki, E., et al., *The leachability study of iron-oxides from mine tailings in a hybrid of sulfate-chloride lixiviant*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(4): p. 5167-5176.
55. Ralston, A.W., W.O. Pool, and H. James, *Process of preparing nitriles*. US2033536A. 1935.
56. Arno, B. and G.J. Pérez, *The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010. **112**(1): p. 31-50.
57. Stempfle, F., P. Ortmann, and S. Mecking, *Long-Chain Aliphatic Polymers To Bridge the Gap between Semicrystalline Polyolefins and Traditional Polycondensates*. Chemical Reviews, 2016. **116**(7): p. 4597-4641.
58. Zhu, Y., C. Romain, and C.K. Williams, *Sustainable polymers from renewable resources*. Nature, 2016. **540**: p. 354.
59. Adrien, M.-B., et al., *Ammoniation–Dehydration of Fatty Acids into Nitriles: Heterogeneous or Homogeneous Catalysis?* ChemSusChem, 2013. **6**(8): p. 1478-1489.
60. Jerome, J.B., *The role of fats and oils in pharmaceuticals*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1972. **49**(7): p. 403-405.
61. Foley, P., et al., *Derivation and synthesis of renewable surfactants*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(4): p. 1499-1518.
62. Shirazi, Y., et al., *High-Yield Production of Fatty Nitriles by One-Step Vapor-Phase Thermocatalysis of Triglycerides*. ACS Omega, 2017. **2**(12): p. 9013-9020.
63. Corma, A., S. Iborra, and A. Velty, *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chemical Reviews, 2007. **107**(6): p. 2411-2502.
64. Otto, N. and W. Otto, *Process of producing nitriles*. US2177619A. 1935.
65. Hofmann, P., *Process for producing aliphatic nitriles*. US4482503A. 1981.
66. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. J Inc., Hoboken, NJ, USA. 2009: John Wiley & Sons Inc. Hoboken, NJ, USA. 3.
67. Abrahamson, H.B. and H.C. Lukaski, *Synthesis and characterization of iron stearate compounds*. 1994. **v. 54**.
68. Lu, Y. and J.D. Miller, *Carboxyl Stretching Vibrations of Spontaneously Adsorbed and LB-Transferred Calcium Carboxylates as Determined by FTIR Internal Reflection Spectroscopy*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **256**(1): p. 41-52.
69. Thistlethwaite, P.J. and M.S. Hook, *Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Study of the Adsorption of Oleate/Oleic Acid onto Titania*. Langmuir, 2000. **16**(11): p. 4993-4998.

70. Soderlind, F., et al., *Synthesis and characterisation of Gd₂O₃ nanocrystals functionalised by organic acids*. J Colloid Interface Sci, 2005. **288**(1): p. 140-8.
71. Park, J., et al., *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*. Nat Mater, 2004. **3**(12): p. 891-895.
72. Wieczorek-Ciurowa, K. and A.J. Kozak, *The Thermal Decomposition of Fe(NO₃)₃·9H₂O*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999. **58**(3): p. 647-651.
73. Hermann, G. and K.J. Hüttinger, *Mechanism of iron-catalyzed water vapour gasification of carbon*. Carbon, 1986. **24**(4): p. 429-435.
74. Ohtsuka, Y., et al., *Chemical form of iron catalysts during the CO₂-gasification of carbon*. Fuel, 1986. **65**(10): p. 1476-1478.
75. Alipour Moghadam, R., et al., *Investigation on syngas production via biomass conversion through the integration of pyrolysis and air–steam gasification processes*. Energy Conversion and Management, 2014. **87**: p. 670-675.
76. Cahyono, R.B., et al., *Tar Decomposition over a Porous Iron Ore Catalyst: Experiment and Kinetic Analysis*. Energy & Fuels, 2018. **32**(6): p. 7046-7053.
77. Kandel, K., et al., *Supported iron nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgal oil to green diesel*. Journal of Catalysis, 2014. **314**: p. 142-148.
78. Nguyen, H.N.T., N. Berguerand, and H. Thunman, *Mechanism and Kinetic Modeling of Catalytic Upgrading of a Biomass-Derived Raw Gas: An Application with Ilmenite as Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(20): p. 5843-5853.
79. Trigueiro, J.P., et al., *Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods*. J Nanosci Nanotechnol, 2007. **7**(10): p. 3477-86.
80. Ferrari, A.C. and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.
81. Ferrari, A.C., et al., *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004. **362**(1824): p. 2477-2512.
82. Jawhari, T., A. Roid, and J. Casado, *Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials*. Carbon, 1995. **33**(11): p. 1561-1565.
83. Zhao, J., et al., *Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering*. Carbon, 2009. **47**(3): p. 744-751.
84. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *Synthesis*, in *The Iron Oxides*. 2004, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 525-540.
85. Pavia, D.L., et al., *Introdução à espectroscopia*. 2010: CENGAGE.
86. Yang, S., et al., *Production of syngas from pyrolysis of biomass using Fe/CaO catalysts: Effect of operating conditions on the process*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017. **125**: p. 1-8.
87. Do, P.T., et al., *Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al₂O₃*. Catalysis Letters, 2009. **130**(1): p. 9-18.

88. Kuhn, J.N., et al., *Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **81**(1): p. 14-26.
89. Leung, A., D.G.B. Boocock, and S.K. Konar, *Pathway for the Catalytic Conversion of Carboxylic Acids to Hydrocarbons over Activated Alumina*. Energy & Fuels, 1995. **9**(5): p. 913-920.
90. Billaud, F., et al., *Kinetic studies of catalytic cracking of octanoic acid*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **192**(1): p. 281-288.
91. Kuriacose, J.C. and S.S. Jewur, *Studies on the surface interaction of acetic acid on iron oxide*. Journal of Catalysis, 1977. **50**(2): p. 330-341.
92. Shimada, I., et al., *Catalytic cracking of polycyclic aromatic hydrocarbons with hydrogen transfer reaction*. Fuel, 2015. **161**: p. 207-214.
93. Silverstein, R.M., F.X. Webster, and D.J. Kiemle, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 2006: LTC.
94. Bottalico, D., et al., *Synthesis of Symmetrical Ketones from Grignard Reagents and 1,1'-Carbonyldiimidazole*. Synthesis, 2009. **2009**(14): p. 2316-2318.
95. Miyata, Y., et al., *Fe-Assisted Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass for Producing High-Grade Bio-Oil*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017. **5**(4): p. 3562-3569.
96. Yang, G.C. and H.L. Lee, *Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways*. Water Res, 2005. **39**(5): p. 884-94.
97. Morgan, T., et al., *Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2012. **189-190**: p. 346-355.
98. Bhattacharyya, N.K., et al., *Dehydration of amides to nitriles: a review*. Vol. 4. 2012. 295-304.
99. Zhou, S., et al., *New catalytic properties of iron complexes: dehydration of amides to nitriles*. Chemical Communications, 2009(32): p. 4883-4885.
100. Solomons, T.W.G., C. Fryhle, and S. Snyder, *Organic Chemistry, 11th Edition*. 2012: Wiley.
101. Kanungo, S.B. and S.K. Mishra, *Thermal dehydration and decomposition of $FeCl_3 \cdot xH_2O$* . Journal of thermal analysis, 1996. **46**(5): p. 1487-1500.
102. Müller, M., J.C. Villalba, and F.J. Anaissi, *Thermal decomposition (TG-DTA) of iron salts $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$ and $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ with morphologic and chemical analysis of final product*. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, 2014. **35**(1): p. 6.
103. Diniz, V.C.S., et al., *Avaliação microestrutural e magnética de Fe_3O_4 sintetizada pelo método de reação de combustão*. Cerâmica, 2015. **61**: p. 298-302.
104. Beller, H.R., T.S. Lee, and L. Katz, *Natural products as biofuels and bio-based chemicals: fatty acids and isoprenoids*. Natural Product Reports, 2015. **32**(10): p. 1508-1526.
105. Pham, T.N., et al., *Ketonization of Carboxylic Acids: Mechanisms, Catalysts, and Implications for Biomass Conversion*. ACS Catalysis, 2013. **3**(11): p. 2456-2473.
106. Mäki-Arvela, P., et al., *Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives*. Energy & Fuels, 2007. **21**(1): p. 30-41.