

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituto de Química



**SÍNTESE DE DERIVADOS OXIGENADOS DE BIODIESEL E SUA  
AVALIAÇÃO NO CONTROLE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA**

Nikolas Bezerra Lima dos Santos



Rio de Janeiro

2019

# SÍNTESE DE DERIVADOS OXIGENADOS DE BIODIESEL E SUA AVALIAÇÃO NO CONTROLE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

Nikolas Bezerra Lima dos Santos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Dra. Michelle Jakeline Cunha Rezende

Rio de Janeiro

2019

SÍNTESE DE DERIVADOS OXIGENADOS DE BIODIESEL E SUA AVALIAÇÃO NO  
CONTROLE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de Bacharel em Química com  
Atribuições Tecnológicas.

Aprovado em: 07 / 08 / 2019

COMISSÃO EXAMINADORA



Profa. Dra. Michelle Jakeline Cunha Rezende (IQ/UFRJ)



Profa. Dra. Daniella Rodrigues Fernandes Noronha (IQ/UFRJ)



Dra. Bianca Peres Pinto (IQ/UFRJ)

## FICHA CATALOGRÁFICA

### CIP - Catalogação na Publicação

BD722s Bezerra Lima dos Santos, Nikolas  
Síntese de derivados oxigenados de biodiesel e  
sua avaliação no controle da estabilidade oxidativa  
/ Nikolas Bezerra Lima dos Santos. -- Rio de  
Janeiro, 2019.  
58 f.

Orientador: Michelle Jakeline Cunha Rezende.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto  
de Química, Bacharel em Química, 2019.

1. Biodiesel. 2. antioxidantes. 3. derivados  
oxigenados. 4. cardanol. 5. rancimat. I. Jakeline  
Cunha Rezende, Michelle, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

*Dedico este trabalho à minha mãe, que me ensinou a empatia, a ser um indivíduo justo, a lutar por aquilo em que acredito e todos os outros valores que me tornaram o que sou hoje. Dedico também à minha orientadora Michelle Rezende, pela fé depositada em mim e por sempre me fazer acreditar no meu potencial.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Cinthia Maria, por ter me provido uma excelente educação, ter me apoiado em todos os momentos, tanto nas vitórias quanto nas derrotas e por ter feito tudo ao seu alcance para que eu e meus irmãos alcançássemos nossos objetivos na vida.

Agradeço aos meus irmãos, Beatryz e Gabryel, por serem meus melhores amigos e terem me apoiado e apoiado uns aos outros nos momentos de dificuldade.

Às minhas avós, Sophia e Nilza, e às minhas tias, Ana, Ana Carolina, Sandra, Eliara e Eliane e ao meu tio Acácio por terem me ajudado, cada um de seu modo, a conquistar o meu sonho e por fornecerem os meios necessários para concluir o curso de graduação.

Aos amigos e colegas, ex e atuais integrantes do LEMAE, Nayane, Kênia, Stella, Paula, Agostinho, Rodrigo, Brenno, Robson e Amanda pela boa convivência, pelos momentos de descontração, pelos ensinamentos e principalmente pela motivação quando as coisas não saíam como planejadas.

À minha orientadora Dra. Michelle Rezende por todos os ensinamentos, tanto de química quanto da vida, por ser sempre solícita e ter me apoiado no estágio mais difícil pelo qual tive que passar. Serei eternamente grato por tudo.

Agradeço ao Laboratório de Análise de Biocombustíveis e Derivados de Petróleo (LABIPETRO), em especial à técnica Aline Machado por me auxiliar a realizar as análises de estabilidade oxidativa por Rancimat.

À minha orientadora acadêmica, Dra. Jussara de Miranda, pela preocupação e por todo auxílio nesses últimos 2 anos para que eu concluísse essa etapa na minha vida acadêmica.

Ao Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear de Líquidos (LABRMN-2) e ao Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química da UFRJ pelas análises dos produtos sintetizados.

À empresa Granol Indústria, Comércio e Exportação S/A, por ceder o biodiesel utilizado nesse trabalho.

À todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para o meu desenvolvimento como indivíduo, em particular ao Rogério Gerson, por estar ao meu lado nos últimos 3 anos, apoiando, criticando e sempre me fazendo progredir.

Aos amigos da graduação que fizeram este percurso ser mais prazeroso, pelas risadas, pelas aflições compartilhadas e pelo companheirismo.

À banca, Dra. Daniella e Dra. Bianca por terem aceitado participar, mesmo sabendo do curto prazo.

E por último, mas não menos importante, ao meu padroeiro São José por ter me dado fé, força de vontade, resiliência e perseverança.

A todos o meu mais sincero obrigado!

*“Amar muitas coisas, por aí que reside a verdadeira força, e quem ama muito executa muito, e pode realizar muito mais, e aquilo que é feito com amor é bem feito”.*

Vicent Van Gogh



## **RESUMO**

### **PROJETO DE CURSO**

**TÍTULO:** SÍNTESE DE DERIVADOS OXIGENADOS DE BIODIESEL E SUA AVALIAÇÃO NO CONTROLE DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

**ALUNO:** Nikolas Bezerra Lima dos Santos

**ORIENTADORA:** Michelle Jakeline Cunha Rezende

**DATA DA DEFESA:** 07/08/2019

**PALAVRAS-CHAVE:** Biodiesel, Antioxidantes, Derivados oxigenados, Cardanol, Rancimat.

Devido a diversidade na composição de ésteres graxos, o biodiesel é um biocombustível suscetível a processos oxidativos. Para garantir que o mesmo esteja dentro dos parâmetros mínimos estipulados pela ANP, faz-se necessário a adição de antioxidantes. Estes aditivos são capazes de retardar as reações radicalares que promovem a deterioração deste biocombustível por mecanismos diversos. Sob esta ótica, o presente trabalho estudou o efeito de derivados oxigenados de biodiesel no controle da estabilidade oxidativa. Para tal, as ligações duplas presentes na cadeia hidrocarbônica dos ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação do óleo de soja com metanol foram funcionalizadas. Após epoxidação, a abertura dos anéis por reações de hidrólise e solvólise com metanol levaram à formação de ésteres poli-hidroxilados e metoxilados, respectivamente. Por fim, as hidroxilas livres destes produtos foram submetidas a condições de nitratação, obtendo-se os respectivos compostos O-nitrados. Em todos os casos, rendimentos acima de 50 % foram obtidos e os produtos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas usuais. Para análise da atividade antioxidante, fez-se uso do método Rancimat. Além dos compostos sintetizados, também foram testados produtos de referência, tanto aditivo comercial (3,5-diterc-butil-4-hidroxitolueno, BHT) quanto do próprio grupo de pesquisa (mistura de cardanóis e cardanóis poli-hidroxilados) para fins de comparação. Nenhum dos produtos sintetizados nesse trabalho foi capaz de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel comercial, indicando que a presença de grupos oxigenados não promove a estabilização dos radicais peróxido e hidroperóxido por interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio. E a clivagem homolítica da ligação H-C de álcoois parece não ser favorecida, em outras palavras, não contribui para formação de um radical mais estável. Além disso, não foi observado um sinergismo entre os ésteres poli-hidroxilados e os anéis fenólicos presentes na mistura de cardanóis no sentido de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel comercial.

Autorizamos a divulgação no Repositório Institucional da UFRJ-Pantheon

Aluno: \_\_\_\_\_

Orientador: \_\_\_\_\_

## SUMÁRIO

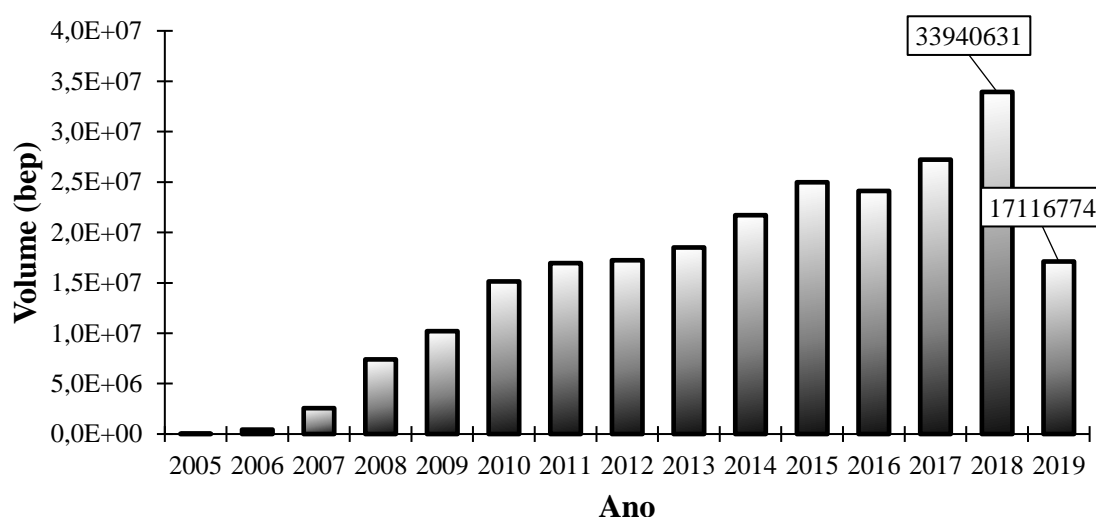
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1	BIODIESEL.....	14
1.1.1	<b>Síntese de alquil ésteres</b> .....	15
1.1.2	<b>Estabilidade do biodiesel</b> .....	15
1.2	ANTIOXIDANTES PARA BIODIESEL.....	21
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	23
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	24
3.1	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	24
3.1.1	<b>Espectroscopia na região do infravermelho</b> .....	24
3.1.2	<b>Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono</b> .....	24
3.2	ORIGEM E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL .....	24
3.3	SÍNTESE DOS PRODUTOS .....	25
3.3.1	<b>Síntese do biodiesel de laboratório</b> .....	25
3.3.2	<b>Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja</b> .....	25
3.3.3	<b>Hidrólise da mistura de epóxidos dos ésteres metílicos de óleo de soja</b> .....	26
3.3.4	<b>Solvólise da mistura de epóxidos dos ésteres metílicos de óleo de soja</b> .....	26
3.3.5	<b>Nitração dos compostos hidroxilado e metoxilado do óleo de soja</b> .....	27
3.4	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE.....	27
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	29
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CANDIDATOS A ADITIVOS.....	29
4.1.1	<b>Biodiesel produzido a partir do óleo de soja e metanol</b> .....	30
4.1.2	<b>Mistura de epóxidos produzidos a partir do biodiesel</b> .....	30
4.1.3	<b>Produto de hidrólise da mistura de epóxidos</b> .....	33
4.1.4	<b>Produto de solvólise da mistura de epóxidos com metanol</b> .....	35
4.1.5	<b>Nitração dos produtos de hidrólise e solvólise</b> .....	38
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL COMERCIAL .....	40
4.3	AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS QUANTO À CAPACIDADE ANTIOXIDANTE.....	41

5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	45
6	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	46
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	47
	<b>APÊNDICES.....</b>	51

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo de biocombustíveis nos últimos anos tem aumentado gradativamente ao redor do mundo. Este aumento tem sido, entre outras razões, liderado pelo rápido crescimento populacional nos países em desenvolvimento juntamente com a implementação de novas políticas de incentivo ao uso de combustíveis de origem renovável. Como resultado, em 2017 foi observado um acréscimo superior a 5 % no consumo global de biocombustíveis no setor de transportes. Além disso, projeções em cenários onde tais políticas de incentivo são de fato estimuladas indicam que, até 2025, a taxa de consumo permanecerá em 5 % com posterior redução a 3,5 % entre 2025 e 2040 (IEA, 2018).

No contexto geral, o etanol e o biodiesel são, dentre os biocombustíveis líquidos, os de maior produção e consumo. Em 2016, o Brasil foi o segundo maior produtor e consumidor dos combustíveis supracitados, ficando atrás apenas dos Estados Unidos da América (KNOEMA, 2016). Pesquisas recentes mostram que o Brasil permaneceu nesta posição em 2017 e deve continuar até 2040 (IEA, 2018; BP, 2018). Em relação ao biodiesel, a produção nacional tem batido recorde ano após ano. De acordo com o **Gráfico 1**, o volume produzido no país em 2018 excedeu 33 milhões de barris equivalentes de petróleo, existindo um grande indicativo que este volume será ainda maior ao final de 2019 (ANP, 2019a).



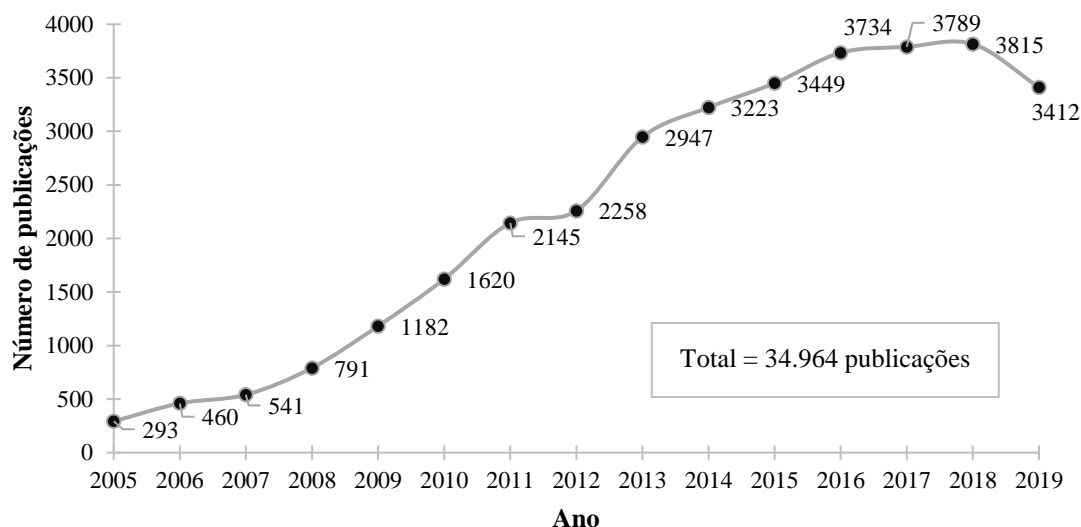
**Gráfico 1.** Produção nacional de biodiesel em barris equivalentes de petróleo de 2005 a 2019. (Fonte: Adaptado de ANP, 2019a).

O aumento gradativo da oferta de biodiesel no país possui diversos agentes. Além do fato deste comportamento estar diretamente ligado ao aumento do consumo, este último é impulsionado, dentre outros motivos, por uma nova política pública conhecida como RenovaBio. Visando a segurança energética e a redução da emissão de gases de efeito estufa, esta política procura reconhecer o papel estratégico de todos os tipos de biocombustíveis na matriz energética brasileira (BRASIL, 2017).

Outra política pública que está vigente desde 2004 sendo, portanto, o grande responsável pelo rápido crescimento da indústria de biodiesel no país é o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, PNPB. Com diretrizes bem mais abrangentes, o desenvolvimento tecnológico foi atingido em tempo recorde e em poucos anos, o Brasil ultrapassou países com programas consolidados a mais tempo, alcançando o topo dos *rankings* globais. Após 4 anos de programa, a mistura de 2 % em volume de biodiesel em diesel fóssil (B2) tornou-se obrigatória de acordo com a lei nº 11.097, com posterior transição para 5 % (B5) em janeiro de 2013 (PARENTE JR., 2017). Desde 2018, a mistura vigente é de 10 % (B10) (ANP, 2019b).

Acompanhando a tendência exposta nos parágrafos anteriores, o interesse por biodiesel também cresceu dentro da comunidade científica. Na realidade, Parente JR. (2017) aponta que foi graças a academia que o tema biodiesel voltou à discussão de uma política de estado no Brasil no final dos anos 90. Hoje, é inquestionável o fato de que em quase todas as universidades brasileiras existam grupos ou projetos de pesquisa abordando este tema. Este comportamento também é observado no exterior se for feita uma correlação entre o número de publicações por ano nas principais revistas científicas com o tema em questão. Ao fazer essa busca na base de dados *Sciencedirect*, o resultado encontrado é representado por uma curva crescente, como mostra o **Gráfico 2**. É possível inferir a partir do resultado que ainda existem diversos desafios tecnológicos a serem superados.

É possível afirmar, considerando-se os dados apresentados até o presente momento, que o biodiesel se tornou uma *commodity* de grande importância social, política, econômica e científica tanto para a sociedade brasileira quanto para as nações exteriores. Tendo em vista sua crescente relevância, as subseções deste capítulo abordarão de forma sucinta as propriedades do biodiesel assim como sua composição química, síntese, matérias-primas, além dos problemas inerentes a estrutura química dos seus constituintes. A estabilidade será abordada com enfoque na oxidação e no seu controle através da adição de aditivos com capacidade antioxidante.



**Gráfico 2.** Número de publicações com o tema biodiesel na base de dados *Sciencedirect* entre os anos 2005 e 2019. Busca realizada em 12/07/2019.

## 1.1 BIODIESEL

Antes de dar prosseguimento, é necessária uma prévia definição do que se entende por biodiesel, seguindo a resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão responsável pelas regulamentações e leilões deste biocombustível no Brasil. De acordo com a Resolução ANP nº 30 de 23 de junho de 2016, define-se biodiesel como:

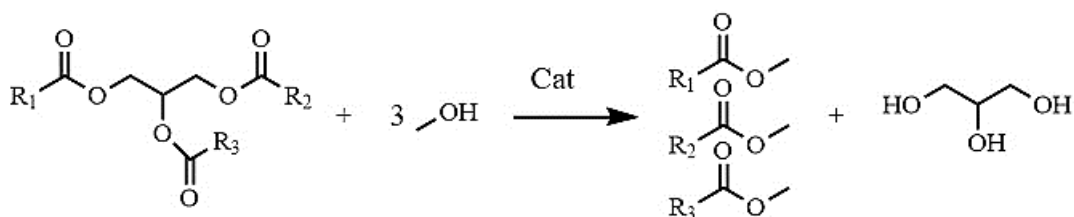
Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 3/2014, parte integrante da Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014, ou outra que venha substituí-la. (ANP, 2016).

O biodiesel ganha notoriedade quando comparado aos outros biocombustíveis líquidos devido a pluralidade de matérias-primas que podem ser utilizadas em sua produção. As principais fontes são óleos vegetais e gordura animal, ou seja, fontes de triglicerídeos. Recentemente, uma nova matéria-prima tem ganhado destaque na literatura, as algas (SCOTS et al, 2010; KLEINOVÁ et al, 2017; KHAN et al., 2019). Entretanto, a sua descrição bem como os desafios tecnológicos inerentes à produção e extração de seu óleo vão além do escopo deste trabalho.

No Brasil, segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética, EPE (2018), o biodiesel é produzido majoritariamente a partir de óleo de soja (65 %) e sebo bovino (12 %). Dependendo da matéria-prima com a qual o biodiesel foi produzido, o produto final poderá apresentar grau de pureza, composição e rendimento distintos. Portanto, a sua correta escolha é de extrema importância uma vez que esta tem impactos diretos nas propriedades físico-químicas e no custo final do biocombustível (AMBAT; SRIVASTAVA e SILLANPAA, 2018).

### 1.1.1 Síntese de alquil ésteres

Existem diversas condições reacionais e catalisadores que podem ser empregados na produção do biodiesel. A mais comum utiliza álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), um catalisar básico homogêneo e temperatura ligeiramente abaixo do ponto de ebulição do álcool utilizado (**Esquema 1**). Segundo Knothe e Razon (2017), as condições ótimas para a transesterificação de óleos e gorduras com metanol são: razão molar álcool/óleo de 6:1, 1 % de hidróxido de sódio, aquecimento a 60 °C e 1 hora de reação. Apesar da elevada conversão e rendimento, a produção por catálise básica homogênea apresenta diversos desafios como a recuperação do catalisador, a necessidade da secagem do álcool e purificação do óleo no intuito de se diminuir a quantidade de ácidos graxos livres. Com isso, as pesquisas na área de produção focam no desenvolvimento de catalisadores, reatores ou rotas de síntese que sejam menos sensíveis a estes interferentes (SUAREZ; CRUZ; MENEGHETTI, 2016).



**Esquema 1.** Equação geral e simplificada da reação de transesterificação dos triacilgliceróis presentes nos óleos e gorduras para obtenção do biodiesel.

### 1.1.2 Estabilidade do biodiesel

O biodiesel é usualmente caracterizado a partir de suas propriedades físico-químicas. De fato, o termo *biodiesel* só pode ser utilizado para designação do biocombustível quando a mistura de alquil ésteres é submetida a testes que verifiquem tais propriedades bem como a sua qualidade. No Brasil, estes parâmetros são estipulados pela ANP e foram definidos com base nas normas americana ASTM D6751 e europeia EN 14214 (LÔBO; FERREIRA, 2009). Alguns dos critérios publicados pela Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014 encontram-se sumarizados na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Parâmetros de qualidade do biodiesel estipulados pela ANP. (Fonte: Adaptado de ANP, 2014).

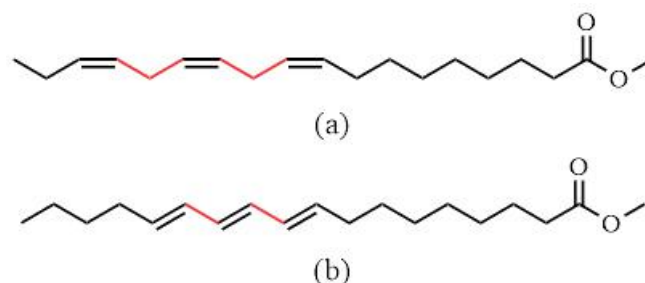
CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	ANP 45/2014
Massa específica	kg/m <sup>3</sup>	850-900 a 20 °C
Ponto de fulgor	°C	100
Destilação	°C	-
Resíduo de Carbono, máx.	% massa	0,05 em 100 % da amostra
Enxofre total	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx	-	1
Ponto de entupimento a frio, máx.	°C	9
Teor de éster, mín	% massa	96,5
índice de acidez	mg KOH/g	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02
Monoglicerídeos	% massa	0,7
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	6
água, máx.	mg/kg	500

Globalmente, existem mais de 350 oleaginosas identificadas que podem ser utilizadas na produção de biodiesel (SUNDUS; FAZAL; MASJUKI, 2017). E como dito anteriormente, cada fonte produz um combustível com propriedades físico-químicas diferentes e que refletem as propriedades do óleo ou gordura que o gerou. Consequentemente, é fundamental que existam testes analíticos que garantam a qualidade do produto final comercializado, isto é, faz-se necessário testar a estabilidade deste biocombustível.



Para iniciar a discussão sobre estabilidade do biodiesel, é necessária uma breve definição. De acordo com Westbrook (2003), “Estabilidade do biodiesel é a sua habilidade de resistir às mudanças físicas e químicas causadas pela interação com o ambiente”. Assim, estas mudanças podem ser provocadas pela temperatura, tempo de estocagem, contato com o ar, contaminantes, água, luz, entre outros (JAKERIA; FAZAL; HASEEB, 2014). Quanto à classificação, a estabilidade é categorizada em três tipos: oxidativa, térmica e de estocagem (SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016). Como o objeto de estudo deste trabalho é a estabilidade oxidativa, somente esta será discutida em detalhe.

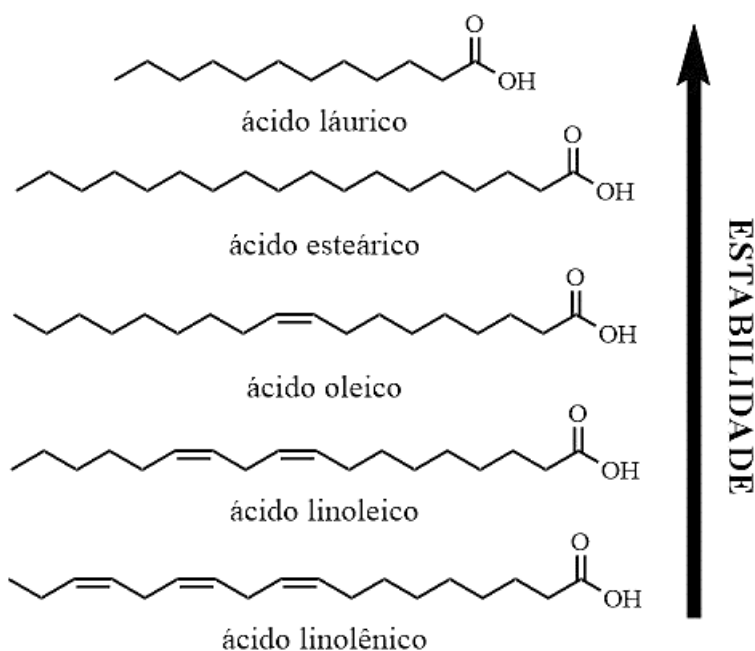
É atribuída às propriedades estruturais das moléculas que compõem o biodiesel sua resistência a modificações por agentes externos. A maioria dos ácidos graxos naturais presentes nas oleaginosas precursoras do biocombustível apresenta mais de uma ligação dupla *cis* separada por um grupo metileno em sua cadeia hidrocarbônica, como ilustrado na **Figura 1a** (SALUJA; KUMAR; SHAM, 2016). Esta peculiaridade favorece os processos oxidativos por causa da não-conjugação das insaturações. Um exemplo de ligação conjugada é dado na **Figura 1b**. Além disso, a alta higroscopicidade deste biocombustível favorece a degradação microbiana assim como os processos de corrosão dos tanques aos quais ficam armazenados.



**Figura 1.** (a) Éster metílico contendo insaturações separadas por um grupo metileno; (b) Éster metílico contendo insaturações conjugadas.

Os principais fatores que determinam a estabilidade à oxidação são o tamanho da cadeia hidrocarbônica e o número de insaturações presentes na estrutura. O comportamento que será abordado a seguir é decorrente de uma série de investigações documentadas na literatura (SHARMA et al., 2006; SHARMA; DOLL; ERHAN, 2008; RAMOS et al., 2009; KARAVALAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010; SHAHABUDDIN et al., 2012; PANTOJA et al. 2013; KUMAR, 2017). A estabilidade oxidativa aumenta com a diminuição da cadeia hidrocarbônica e do número de insaturações. Portanto, dentro da série de ácidos graxos contendo 18 carbonos, o esteárico é o que apresenta a maior resistência à oxidação e o ácido

linolênico o de menor resistência. Quando comparado ao ácido láurico (C12, saturado), este último apresenta a maior estabilidade devido ao menor número de carbonos (**Figura 2**).

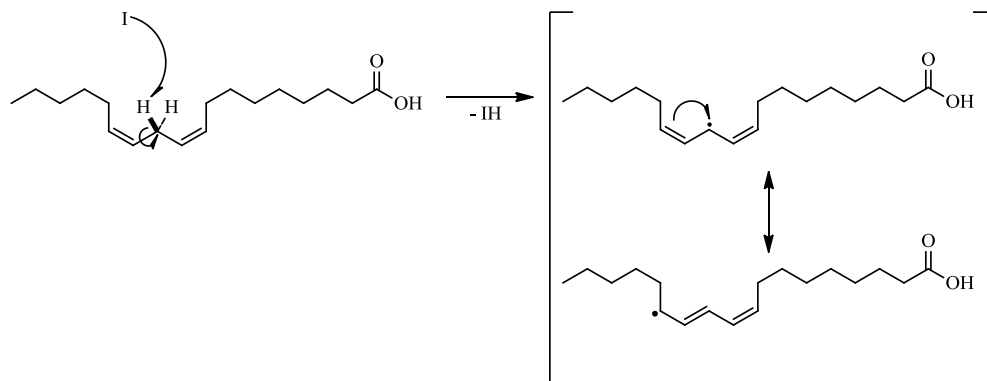


**Figura 2.** Estabilidade oxidativa para a série de ácidos graxos contendo 18 em comparação ao ácido láurico.

Para a correta racionalização das afirmações apresentadas no parágrafo anterior, é necessária a compreensão do mecanismo de oxidação. Os processos oxidativos são reações que acontecem em várias etapas sequenciais, formando inicialmente os chamados produtos primários. Tais produtos interagem entre si levando a geração de produtos secundários, produtos estes responsáveis pelas alterações físicas e químicas do combustível (KUMAR, 2017). Estas reações ocorrem em três estágios: (1) **iniciação**; (2) **propagação** e (3) **terminação**. Cada estágio possui produtos de oxidação característicos e, portanto, será descrito brevemente a seguir:

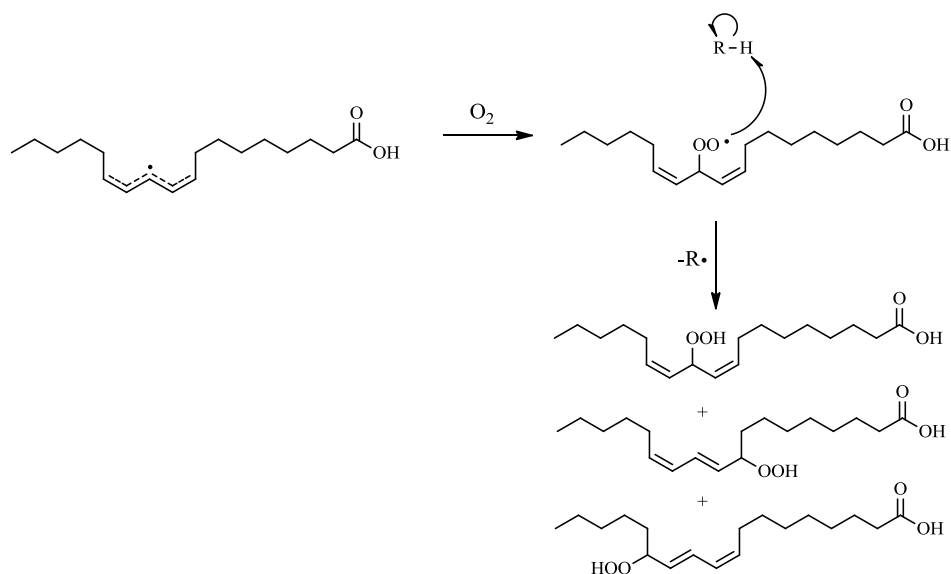
- (1) **Iniciação**: É a etapa lenta da reação onde a oxidação inicial ocasiona a abstração de um hidrogênio da cadeia hidrocarbônica por um iniciador. Na presença de insaturações, a abstração ocorre preferencialmente nos hidrogênios alílicos ou bis-alílicos. Isto se deve a deslocalização do radical formado, como mostram as estruturas canônicas de ressonância no **Esquema 2**. Segundo Kumar (2017), a polarização dos elétrons na direção das ligações duplas aumenta a acidez dos

hidrogênios do grupo metileno, sendo assim, facilmente removidos quando expostos à um iniciador de cadeia;



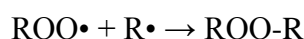
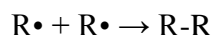
**Esquema 2.** Estágio de iniciação na oxidação do ácido linoleico.

- (2) **Propagação:** Também chamada de fase de peroxidação, esta etapa é caracterizada pelo rápido consumo de oxigênio e formação de peróxidos e hidroperóxidos (**Esquema 3**);



**Esquema 3.** Estágio de propagação com formação de hidroperóxidos.

- (3) **Terminação:** A etapa final, que também possui rápida cinética de reação, acontece quando a concentração de radicais alquila ( $R\bullet$ ) e de radicais peróxido ( $ROO\bullet$ ) aumenta drasticamente no meio, favorecendo as reações entre si (**Esquema 4**). Como consequência, são observadas nítidas modificações na qualidade do biocombustível como a formação de lodo, aumento da acidez e da viscosidade.



**Esquema 4.** Estágio de terminação com formação de produtos de alta massa molecular.

Retornando a discussão sobre o aumento da estabilidade conforme exemplificado na **Figura 2**, este comportamento é resultado direto de dois fatores. O primeiro está relacionado à quantidade de hidrogênios alílicos e bis-alílicos presentes. Na série de ácidos graxos contendo 18 carbonos, o ácido linolênico possui um total de 4 sítios passíveis de abstração de hidrogênio, sendo 2 alílicos e 2 bis-alílicos, à medida que o ácido oleico possui apenas 2 sítios alílicos (KUMAR, 2017). Quanto à influência do tamanho de cadeia, a explicação aceita na literatura é que com o aumento do número de carbonos, existem mais sítios acessíveis e suscetíveis à oxidação e clivagem quando comparado a estruturas com cadeia hidrocarbônica (saturada) menor (SHARMA; DOLL; ERHAN, 2008).

Apesar da oxidação não depender de iniciação externa para ocorrer, certos fatores favorecem a sua cinética. São descritos na literatura como principais agentes externos: luz (AQUINO et al., 2012; DA SILVA et al., 2017), temperatura (CONCEIÇÃO et al., 2007; KIM et al., 2018), tempo de estocagem (CHRISTENSEN; MCCORMICK, 2014; ALVES; PEREIRA; BICUDO, 2019) e contaminação metálica (JAIN; SHARMA, 2014; KNOTHE; STEIDLEY, 2018). Entretanto, seus impactos somente se tornam relevantes durante longos períodos de exposição (KUMAR, 2017).

Existem estratégias com efeitos opostos àqueles discutidos até o presente momento, ou seja, capazes de retardar os processos oxidativos. Uma delas é o uso de antioxidantes, podendo

estar naturalmente presentes ou serem adicionados ao final do processo de produção. Os antioxidantes serão discutidos na próxima subseção.

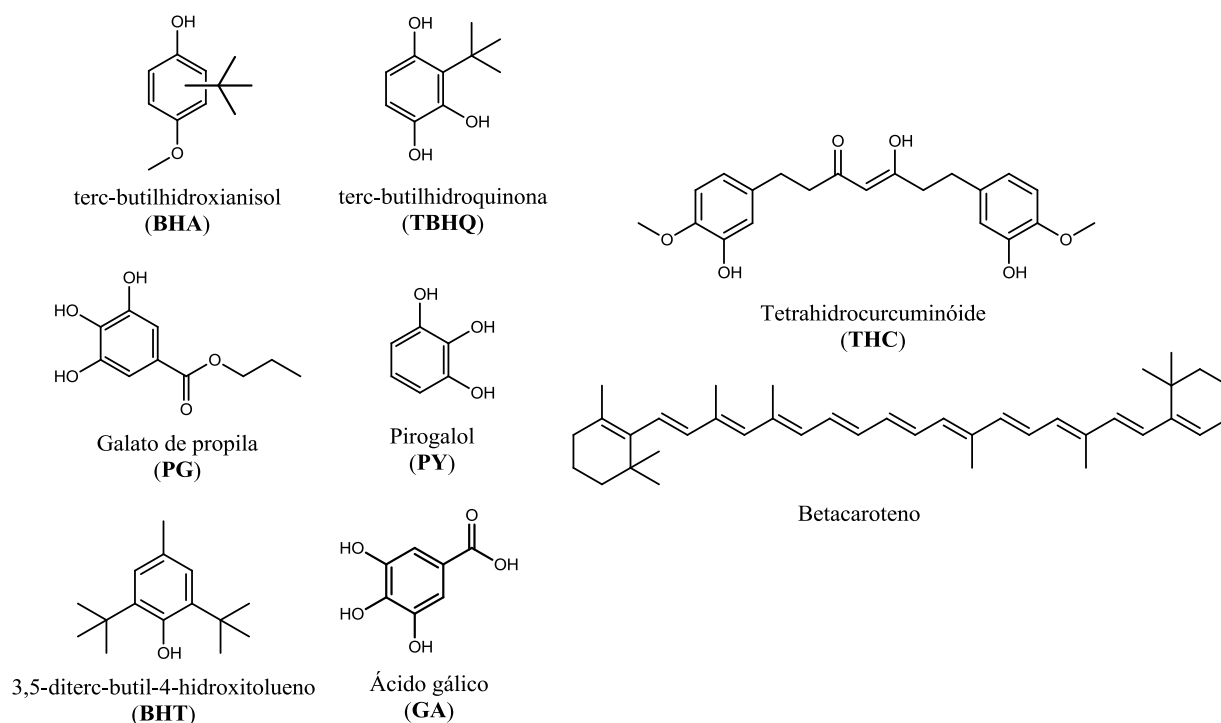
## 1.2 ANTIOXIDANTES PARA BIODIESEL

Como colocado por Halliwell e Gutteridge (1999 apud ROSS; BARCLAY, 2003), antioxidantes são “quaisquer substâncias que, quando presentes em baixas concentrações comparado a um substrato oxidável, retardam significativamente ou previnem a oxidação daquele substrato”. Ainda, tais substâncias podem ser classificadas quanto ao mecanismo de atuação: terminadores de radicais livres, quelantes de metais ou depletors de oxigênio (FATTAH et al., 2014). Por fim, os antioxidantes também podem ser categorizados quanto a sua origem, sendo ela sintética ou natural.

A estrutura do antioxidante determina o tipo de ação. *Bloqueadores de cadeia* (antioxidantes primários) possuem usualmente hidroxilas fenólicas e grupamentos amina uma vez que estas classes de compostos possuem hidrogênios lábeis, podendo ser estáveis ou convertidos em moléculas estáveis. Como resultado, há a interrupção da reação em cadeia e o aumento da estabilidade oxidativa do biocombustível (KUMAR, 2017). Já os *decompositores de hidroperóxidos* (antioxidantes secundários) podem interagir diretamente com os produtos primários de oxidação, repor hidrogênio dos antioxidantes bloqueadores de cadeia ou então remover oxigênio singlete, íons metálicos e enzimas pró-oxidativas do meio (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018). Portanto, é habitual utilizar uma mistura de ambos os tipos de antioxidantes.

Para atender ao requerimento de estabilidade oxidativa mínima imposta pelos órgãos fiscalizadores, faz-se necessária a adição de antioxidantes ao biodiesel. Comercialmente, os mais comuns são fenóis com anéis aromáticos substituídos e de origem sintética, como mostra a **Figura 3**. Estas moléculas são capazes de estabilizar o radical formado após abstração do hidrogênio fenólico por ressonância no anel e, consecutivamente, interromper as reações radicalares subsequentes. Ademais, suas performances como antioxidantes para biodiesel são bem documentadas na literatura (DOMINGOS et al., 2007; SARIN et al., 2010; FOCKE et al., 2012; DWIVEDI; SHARMA, 2014; SUPRIYONO et al., 2015; SHAMEER; NISHATH, 2018). Além dos antioxidantes sintéticos, as pesquisas atuais envolvendo esta classe de aditivos

focam na busca e desenvolvimento de antioxidantes de origem natural. Como exemplo, pode-se citar a utilização de tetrahidrocurcuminóides (SERQUEIRA et al. 2015), betacaroteno (DE SOUZA et al., 2014), extrato de gengibre (DEVI; DAS; DEKA, 2017), extrato da casca da laranja (OZTURK; PARKINSON; GONZALEZ-MIQUEL, 2018), bio-óleo lignocelulósico (GIL-LAGUNA et al., 2017) e líquido da casca da castanha de caju (COSTA et al., 2019).



**Figura 3.** Estruturas químicas de alguns dos antioxidantes sintéticos e naturais citados.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é inserir grupos oxigenados na estrutura química de ésteres metílicos sintetizados a partir da transesterificação de óleo de soja com metanol e avaliar o efeito desses derivados oxigenados no controle da estabilidade oxidativa de biodiesel.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir o biodiesel em laboratório a partir de óleo de soja e metanol, o qual servirá de material de partida para obtenção dos derivados oxigenados;
- Funcionalizar as ligações duplas naturalmente presentes nos ésteres metílicos via reação de epoxidação, seguida de hidrólise e solvólise com metanol, e nitração;
- Caracterizar os produtos por ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e espectroscopia na região do infravermelho;
- Avaliar a capacidade antioxidante dos produtos sintetizados em biodiesel comercial utilizando o método do Rancimat;
- Comparar os resultados dos produtos com antioxidantes de referência (antioxidante comercial BHT e antioxidante previamente desenvolvido pelo grupo de pesquisa).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

##### 3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier (FT-IR) da ThermoScientific, modelo Nicolet 6700, com intervalo de comprimento de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e média de 16 scans por espectro.

##### 3.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) foram realizados a 298 K utilizando equipamentos DPX-400 e Avance III 500 MHz operando a 400 e 500 MHz, respectivamente, para os núcleos de  $^1\text{H}$  e 100 e 125 MHz para os núcleos de  $^{13}\text{C}$ . Para a análise, o produto foi solubilizado em 0,6 mL de clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

#### 3.2 ORIGEM E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel puro utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido pela empresa Granol Indústria, Comércio e Exportação S/A, uma grande produtora brasileira de biodiesel, localizada na cidade de Anápolis, no estado de Goiás. O teor de ésteres metílicos foi determinado por RMN  $^1\text{H}$  pelo método descrito por Gelbard et al. (1995), utilizando a integral normalizada do sinal referente aos hidrogênios do grupo metoxila,  $I(\text{OCH}_3)$ , e a integral normalizada do sinal referente aos hidrogênios do grupo metileno  $\alpha$ -carbonila,  $I(\text{CH}_2)$ , segundo a equação:

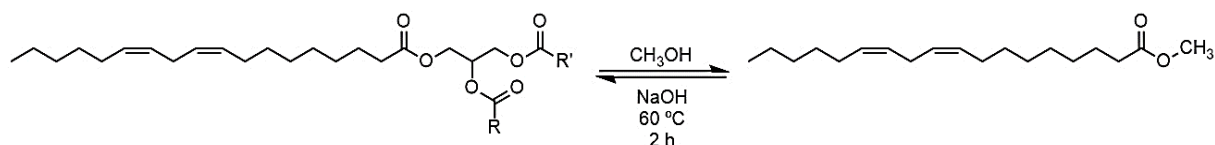
$$TE(\%) = 100 \times \left[ \frac{2 \times I(\text{OCH}_3)}{3 \times I(\text{CH}_2)} \right]$$

**Equação 1.** Equação para o cálculo do teor de ésteres metílicos.



### 3.3 SÍNTESE DOS PRODUTOS

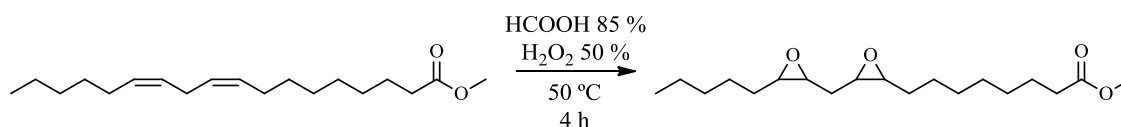
#### 3.3.1 Síntese do biodiesel de laboratório



**Esquema 5.** Transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando NaOH como catalisador.

Em um bécher foram solubilizados 0,3300 g (8,25 mmol) de NaOH na forma de micropérolas em 12,0 mL (0,297 mol) de MeOH seco previamente em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. Após completa solubilização, esta solução foi transferida para um balão de fundo redondo de 100 mL contendo 33,0 mL (33,72 mmol) de óleo de soja da marca Liza. A razão molar dos reagentes foi de 0,25: 8,8: 1 (NaOH/ MeOH/ óleo). Um condensador de bolas foi conectado ao balão e o meio reacional foi aquecido a 60 °C por 2 horas. Ao final da reação, o produto foi transferido à um funil de separação onde foi deixado em repouso por aproximadamente 12 horas. Por fim, a fase inferior foi descartada e a fase contendo os ésteres metílicos foi lavada com solução de HCl diluída até que o pH ficasse próximo de 7, sendo em seguida lavada com 3 x 40 mL de solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi recolhida e tratada com sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) anidro até limpidez, obtendo-se o produto desejado.

#### 3.3.2 Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja

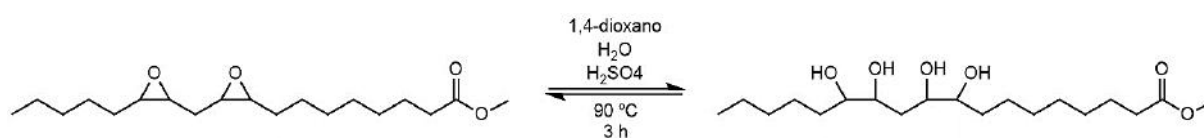


**Esquema 6.** Epoxidação dos ésteres metílicos do óleo de soja.

Foram pesados diretamente no balão de reação de 250 mL aproximadamente 5,0 g (17,05 mmol) do biodiesel preparado no laboratório, com posterior adição de 1012 µL (23,62 mmol) de ácido fórmico a 85 % e um bastão magnético. Em seguida, foram adicionados, gota a gota, por intermédio de um funil de adição 3652 µL (64,45 mmols) de peróxido de hidrogênio a 50 % durante um período de 30 minutos sob agitação constante e temperatura ambiente. Após

1 hora nessas condições, o balão foi aquecido até 50 °C e a reação foi monitorada por cromatografia em camada delgada até o desaparecimento completo do material de partida. Ao final de 3 horas sob aquecimento, a reação foi interrompida, o balão resfriado até temperatura ambiente e o seu conteúdo transferido para um funil de separação após solubilização em 25 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A fase orgânica foi lavada 4 x 20 mL com água destilada, seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e o solvente evaporado em rotaevaporador sob pressão reduzida.

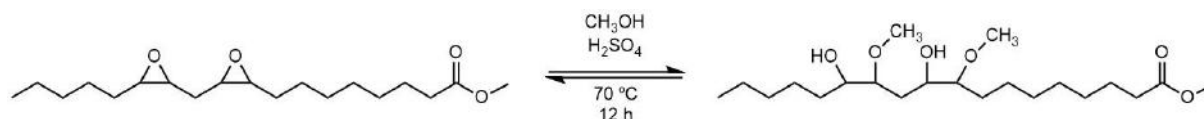
### 3.3.3 Hidrólise da mistura de epóxidos dos ésteres metílicos de óleo de soja



**Esquema 7.** Hidrólise dos epóxidos utilizando ácido sulfúrico como catalisador e dioxano como solvente.

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, provido de um agitador magnético, foram adicionados aproximadamente 2,0 g (6,17 mmol) da mistura de epóxidos, 6,7 mL (0,37 mol) de água destilada, 0,0640 g (0,62 mmol) de ácido sulfúrico concentrado e 21,3 mL (0,25 mol) de dioxano. O meio de reação foi mantido sob agitação à temperatura de 90 °C por 3 horas e monitorado por cromatografia em camada delgada. Após o término da reação, a mistura foi vertida em 40 mL de acetato de etila, lavada com 3 x 30 mL de solução de bicarbonato de sódio a 2 % (m/v), e em seguida 2 x 40 mL de água destilada. A fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e o solvente foi removido à pressão reduzida obtendo-se o produto desejado.

### 3.3.4 Solvólise da mistura de epóxidos dos ésteres metílicos de óleo de soja

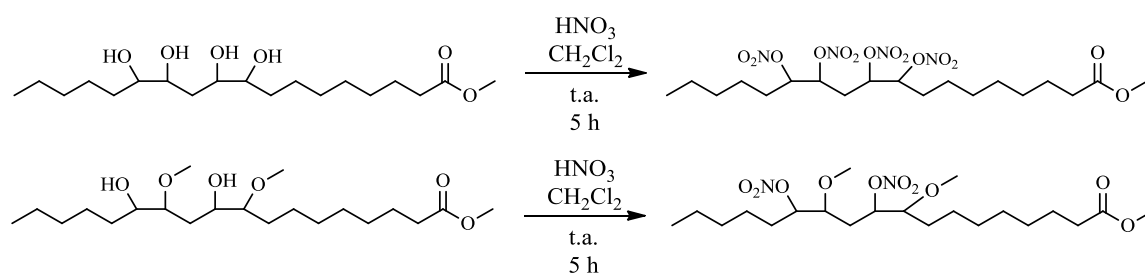


**Esquema 8.** Solvólise dos epóxidos com metanol utilizando ácido sulfúrico como catalisador.

Em balão de fundo redondo de 25 mL, provido de agitador magnético, foram adicionados 1,8 g (5,56 mmol) da mistura de epóxidos e 20,3 mL (0,25 mol) de metanol

previamente seco em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. Sob agitação à temperatura ambiente, foram adicionados lentamente solução previamente preparada contendo 0,287 g (2,78 mmol) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado em 10,0 mL de metanol seco. Ao término da adição a mistura reacional foi agitada e aquecida à 70 °C durante 12 horas. Após o término da reação a mistura reacional foi concentrada em rotaevaporador, adicionou-se 20 mL de acetato de etila e lavou-se a fase orgânica com solução a 20 % de bicarbonato de sódio (2 x 25 mL) e solução saturada de cloreto de sódio (2 x 25 mL). A fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o solvente foi removido à pressão reduzida obtendo-se o produto metoxilado.

### 3.3.5 Nitração dos compostos hidroxilado e metoxilado do óleo de soja

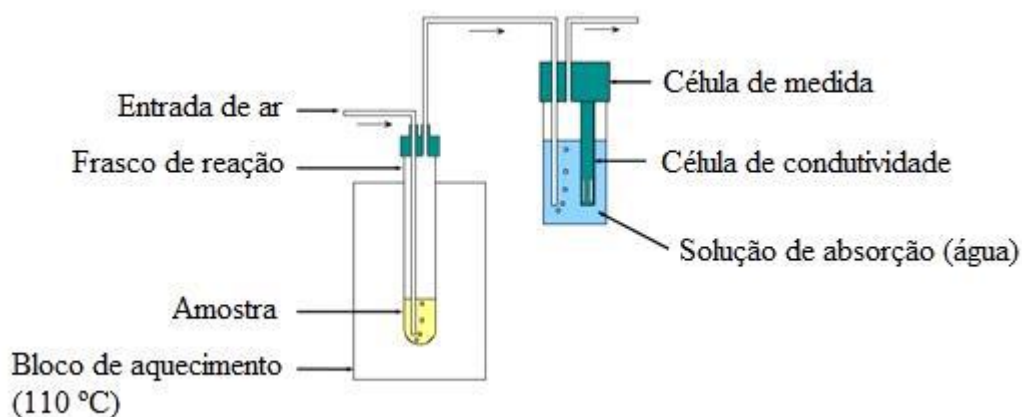


**Esquema 9.** Nitração dos produtos de hidrólise e solvólise com ácido nítrico fumegante.

A um balão de fundo redondo de 50 mL, provido de um agitador magnético, foram adicionados 1,0240 g/0,8227 g (2,84 mmols/2,12 mmols) do produto hidroxilado/metoxilado e 5,0 mL (77,3 mmol) de diclorometano seco. A mistura foi agitada em banho de gelo durante a adição lenta de 2,3 eq. de anidrido acético. Em seguida foram adicionados, gota a gota, 2,3 eq. do ácido nítrico fumegante. A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 5 horas. Após o término da reação a mistura reacional foi diluída com 40 mL de diclorometano, lavada com água destilada (4 x 50 mL), lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio (1 x 50 mL) e lavada mais uma vez com água destilada (1 x 50 mL). A fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e em seguida o solvente foi removido à pressão reduzida obtendo-se o produto nitrado final desejado.

## 3.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

De acordo com a resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014, recomenda-se a norma europeia para avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel. Esta norma, EN 14112, foi desenvolvida utilizando-se de aparelhagem Biodiesel Rancimat. O equipamento promove a oxidação do biodiesel de forma acelerada, borbulhando ar comprimido em uma vazão de 10 L/h em 3 g da amostra, que é aquecida a 110 °C, como ilustrado na **Figura 4**. O ar segue para uma célula de medida contendo 50,0 mL de água deionizada e eletrodos que medem a condutividade da água. Conforme os produtos (voláteis) de oxidação são carregados e borbulhados na água deionizada, os eletrodos identificam uma alteração na condutividade da água. Ao ser atingido 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , a análise é finalizada e obtém-se um gráfico de condutividade elétrica por tempo como resposta. Há na curva um ponto de inflexão. Este ponto representa o tempo total para a amostra oxidar, sendo este ponto chamado de tempo de indução.



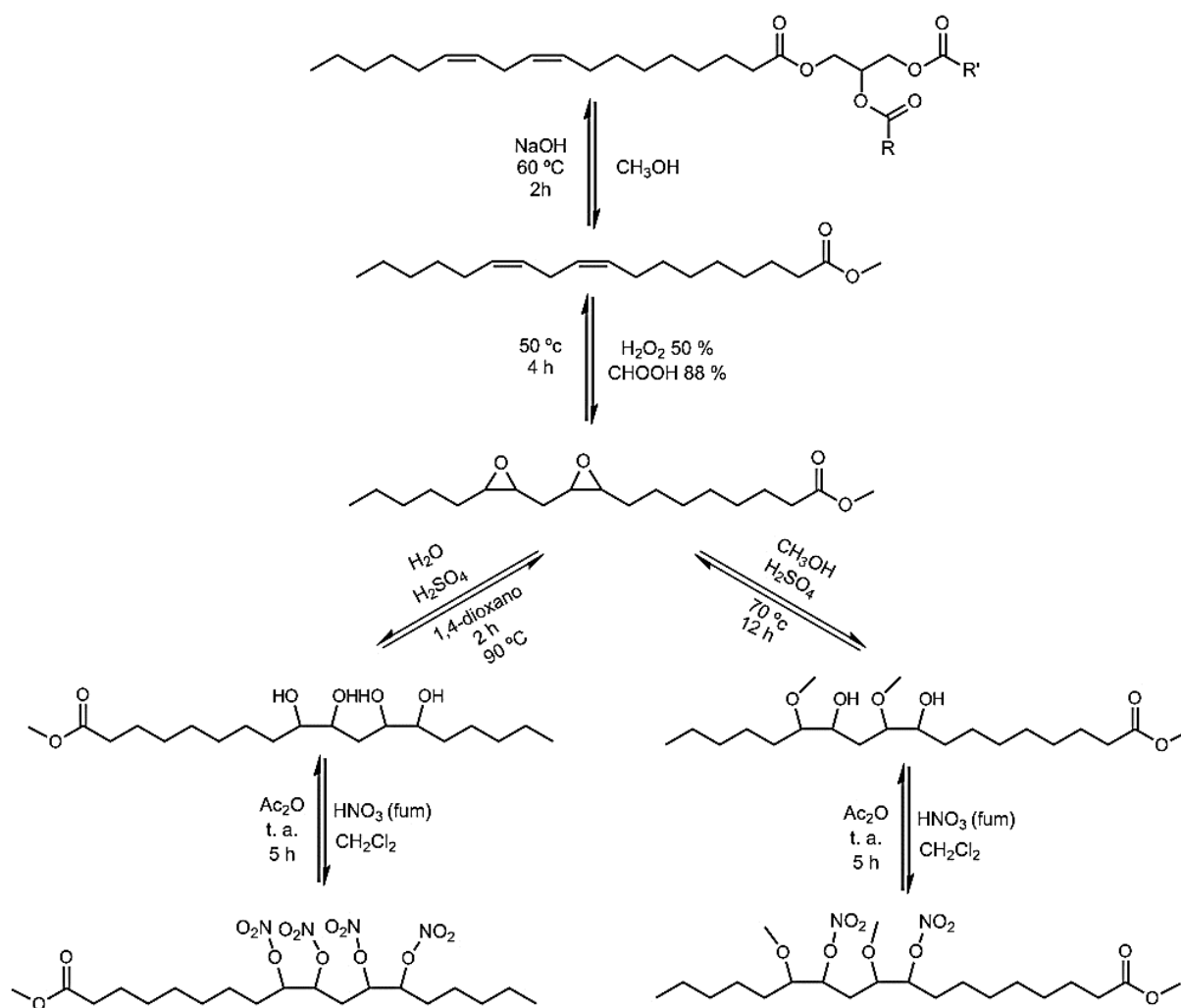
**Figura 4.** Esquema de um aparelho Rancimat. (Fonte: Adaptado de LOYALL; ZUMBRAGEL; KALCHER. Disponível em: <[https://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get\\_dms\\_document&docid=701069](https://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get_dms_document&docid=701069)>. Acesso em: 15 jul. 2019).

Para as análises foram pesados 0,0350 g do candidato a aditivo, completados até 7,0000 g com biodiesel comercial, o que representa uma concentração de 0,5 % (m/m) de aditivo em biodiesel. Além dos produtos sintetizados, amostras de biodiesel aditivado com o antioxidante comercial BHT, com uma mistura de cardanóis e com o produto da hidrólise de epóxidos de cardanóis foram preparadas na mesma concentração. Após homogeneização, foram pesados 3,0000 g da mistura em dois frascos do próprio equipamento. A análise foi realizada em duplicata nas condições da norma EN 14112. O biodiesel comercial puro foi usado como branco.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CANDIDATOS A ADITIVOS

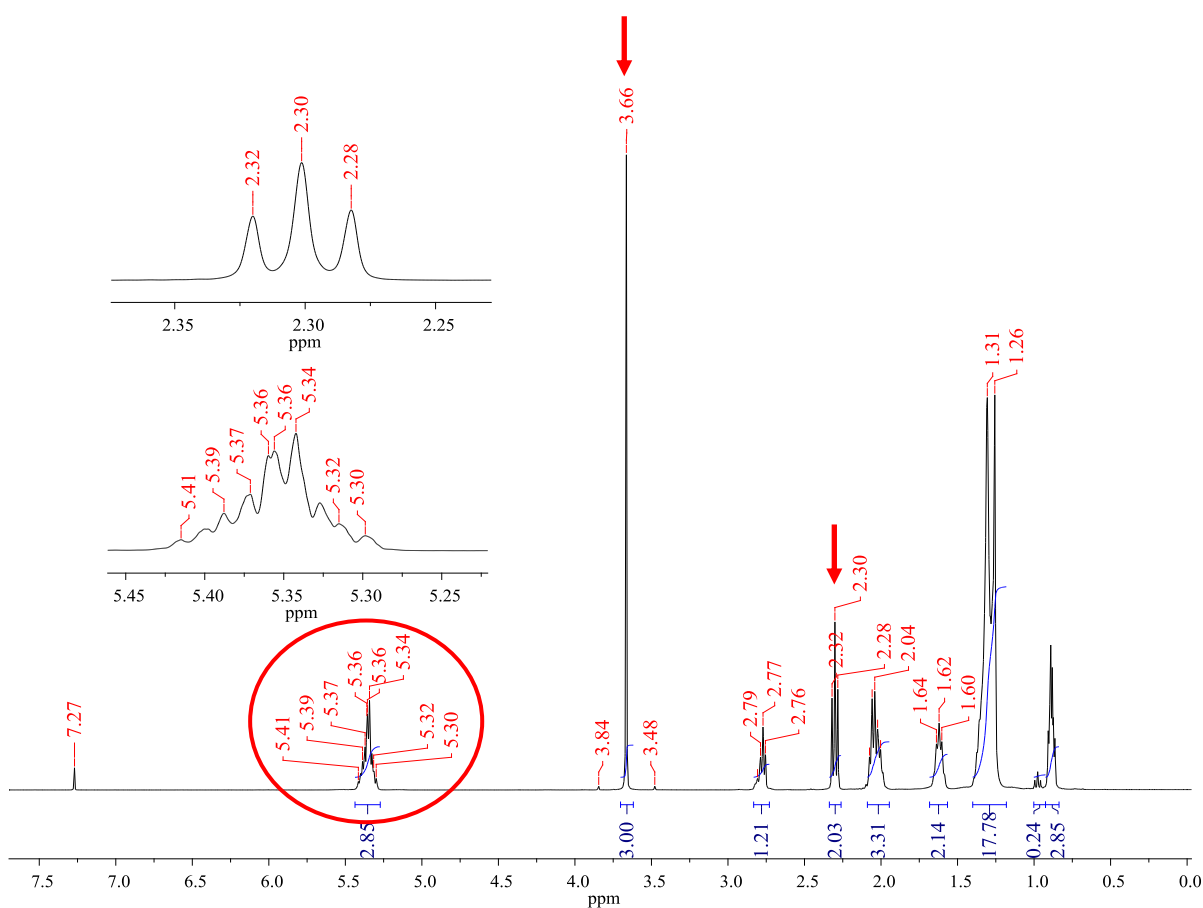
A rota de síntese proposta e executada neste trabalho encontra-se sumarizada no **Esquema 8**. É importante ressaltar que as reações foram realizadas a partir de uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos naturalmente presentes no óleo de soja. Para ilustração, entretanto, as modificações foram representadas pelo ácido graxo majoritário deste óleo vegetal, o ácido linoleico. Além disso, serão apresentados ao longo do texto apenas os espectros essenciais para a caracterização e identificação das moléculas-alvo.



**Esquema 10.** Rota sintética geral dos candidatos a aditivos antioxidantes.

#### 4.1.1 Biodiesel produzido a partir do óleo de soja e metanol

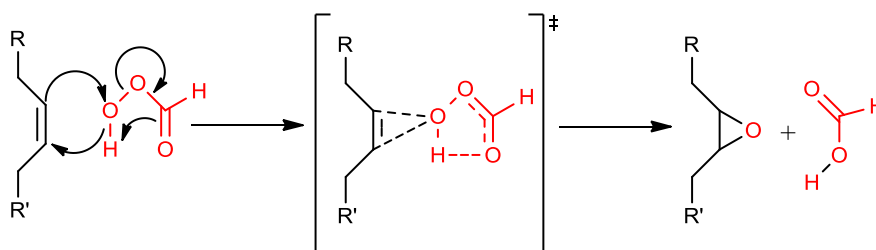
A primeira etapa consistiu na transesterificação do óleo de soja com metanol para obtenção do material de partida. É possível observar no espectro de RMN  $^1\text{H}$  presente na **Figura 5** a formação do produto desejado devido ao aparecimento de um singlete em 3,66 ppm, sinal referente aos hidrogênios do grupo  $-\text{OCH}_3$ . A intensidade do multipletto centrado em 5,35 ppm também indica que as insaturações permaneceram inalteradas durante a reação. O produto foi obtido com 90 % de rendimento e a conversão em ésteres metílicos calculada foi de 98,5 %.



**Figura 5.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado a partir do óleo de soja com metanol.

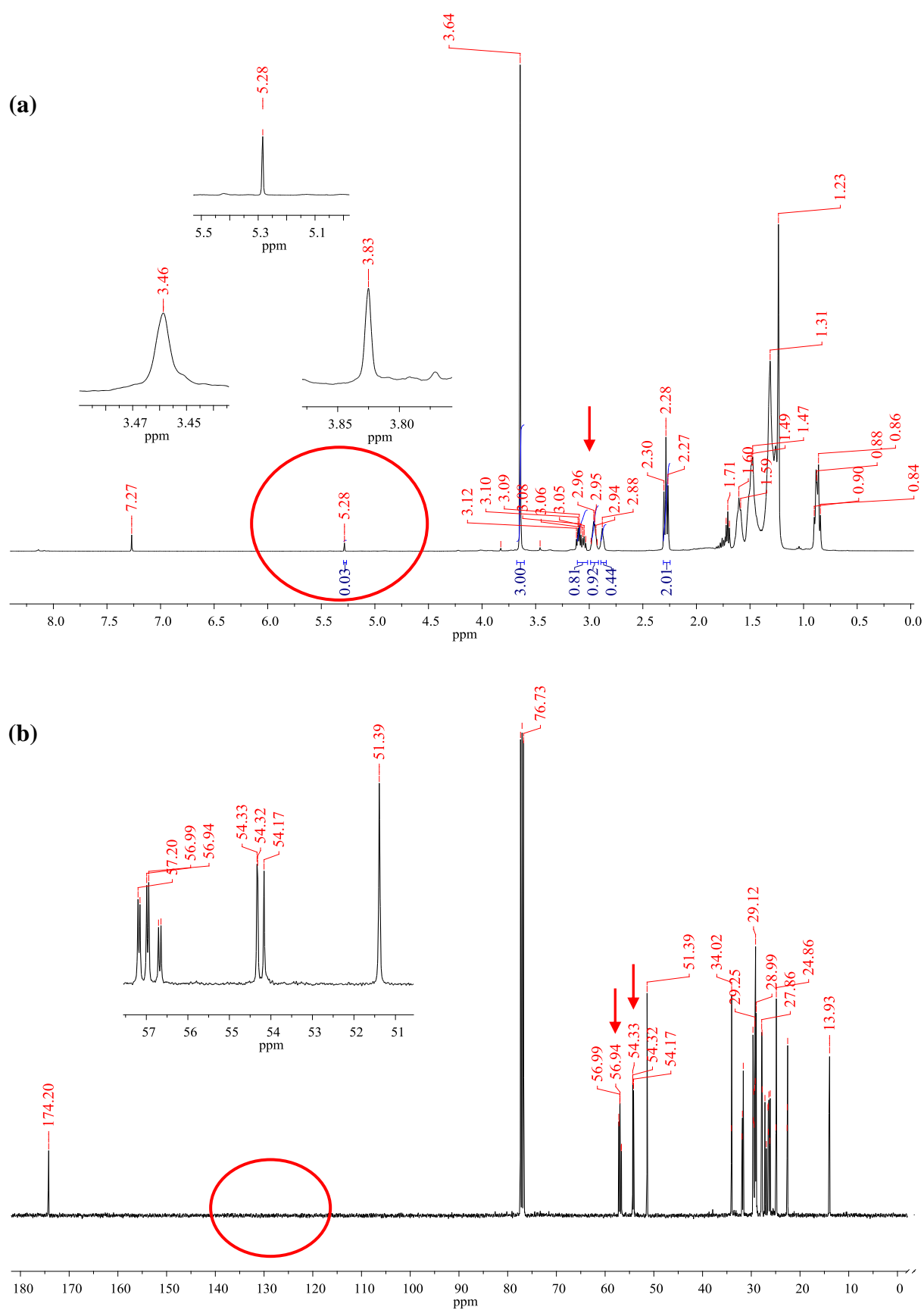
#### 4.1.2 Mistura de epóxidos produzidos a partir do biodiesel

Existem na literatura diversas metodologias que podem ser empregadas na síntese de epóxidos a partir de óleos vegetais. Entretanto, o método mais usual (e também o mais custo-efetivo) utiliza peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio e um ácido orgânico como carreador e catalisador da reação (KIM; LI; SUN, 2015). Na metodologia descrita na subseção 3.3.2 (p. 26) e aplicada neste trabalho, há a formação de ácido perfórmico *in situ* após a reação entre o ácido fórmico e o peróxido de hidrogênio. Esta espécie é, portanto, a responsável pela formação do anel oxirano, como mostra o **Esquema 11**. Neste esquema há a representação de um estado de transição cíclico em que o oxigênio eletrofílico se adiciona à ligação  $\pi$  ao mesmo tempo que ocorre transferência do próton do perácido para o grupo carbonila (VOLLHARDT; SCHORE, 2004).



**Esquema 11.** Esquema mecanístico da formação do anel oxirano por ácido perfórmico. (Fonte: Adaptado de VOLLHARDT; SCHORE, 2004).

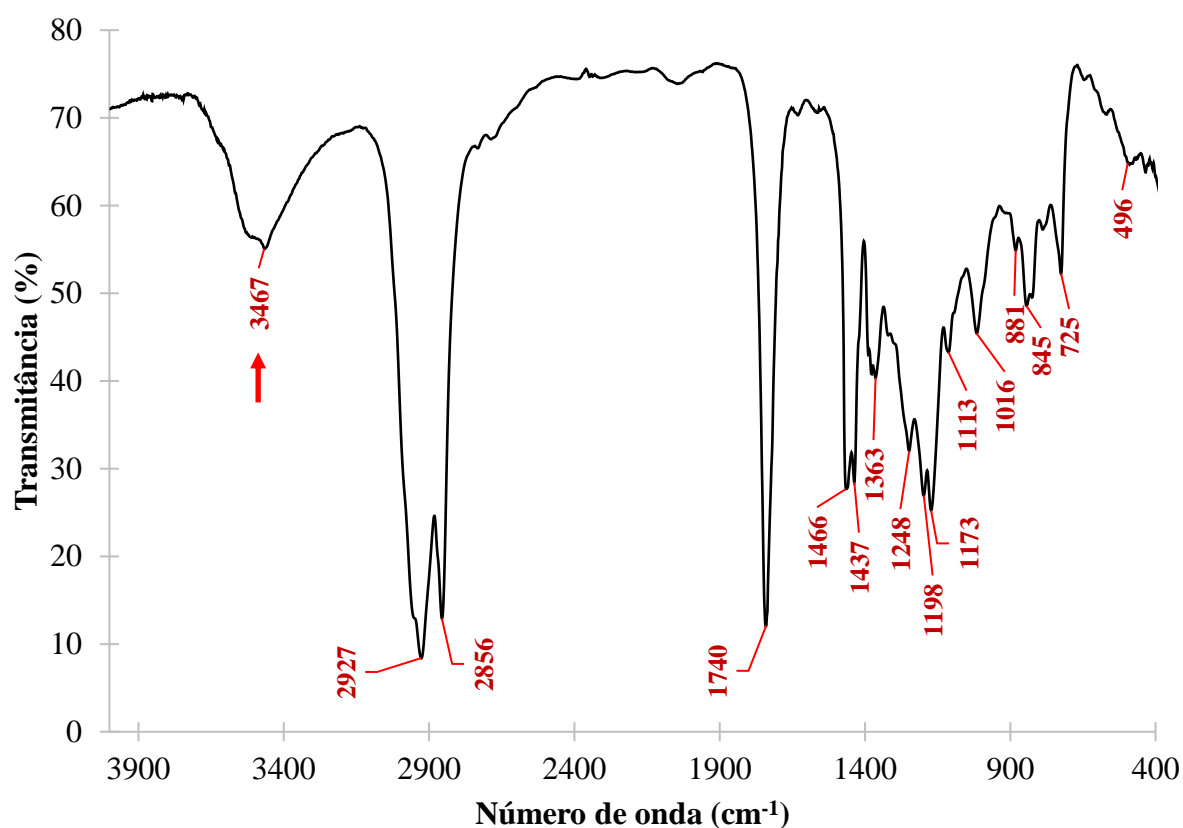
Na caracterização do produto de reação, é observado no espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 6a**) uma drástica diminuição da intensidade do sinal dos hidrogênios olefínicos (5,28 ppm) e o aparecimento de sinais próximos a 3 ppm, relativos aos hidrogênios ligados aos carbonos do anel oxirano. Já no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (**Figura 6b**), a confirmação da formação do epóxido decorre do desaparecimento dos sinais entre 120 e 140 ppm (região de carbonos olefínicos) e o surgimento em 57 e 54 ppm, sinais característicos de carbonos ligados ao oxigênio do anel oxirano. Estes resultados estão de acordo com os resultados relatados por Lehnen et al. (2013) na epoxidação do óleo de fritura com ácido fórmico a 85 % e peróxido de hidrogênio a 30 %.



**Figura 6.** (a) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  e (b) espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto de epoxidação do biodiesel de óleo de soja.



Outra característica importante do espectro de RMN  $^1\text{H}$  são os sinais em 3,46 e 3,83 ppm. Estes sinais indicam hidrólise parcial dos epóxidos formados durante a reação, sendo confirmada pelo surgimento de uma banda larga em  $3467\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho do produto de reação (**Figura 7**). Esta banda é característica do estiramento da ligação O–H de álcoois. Entretanto, a baixa intensidade destes sinais aponta que a concentração destas moléculas no produto final é muito inferior a concentração dos epóxidos e, com isso, sua influência pode ser desconsiderada. Por fim, o rendimento do produto de epoxidação do biodiesel sintetizado em laboratório foi de 85 %.

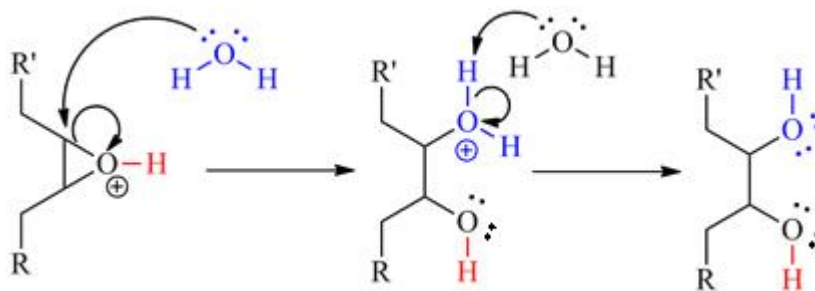


**Figura 7.** Espectro de infravermelho do produto de epoxidação do biodiesel.

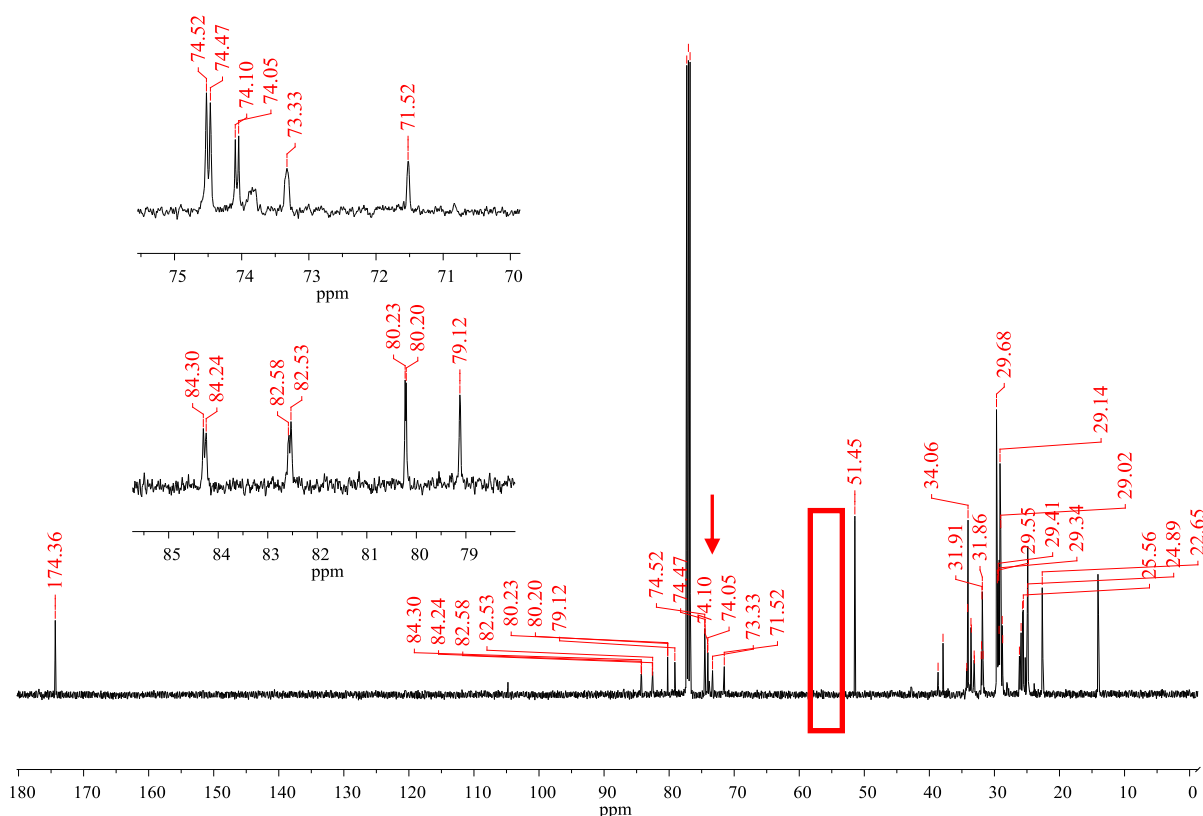
#### 4.1.3 Produto de hidrólise da mistura de epóxidos

A estrutura tensionada do anel oxirano é o motivo pelo qual epóxidos são bons materiais de partida. Esta tensão possibilita a sua abertura por ataque nucleofílico via  $\text{S}_{\text{N}}2$ , onde o oxigênio funciona como grupo de saída intramolecular. Portanto, a abertura do anel é

regioespecífica com inversão de configuração no centro que sofreu ataque, além de poder ser catalisada por ácidos (VOLLHARDT; SCHORE, 2004). O esquema mecanístico da abertura do anel por uma molécula de água catalisada por ácido é mostrado no **Esquema 12**. Neste caso, a reação passa por um íon alquil-oxônio cíclico com posterior abertura por ataque do nucleófilo.

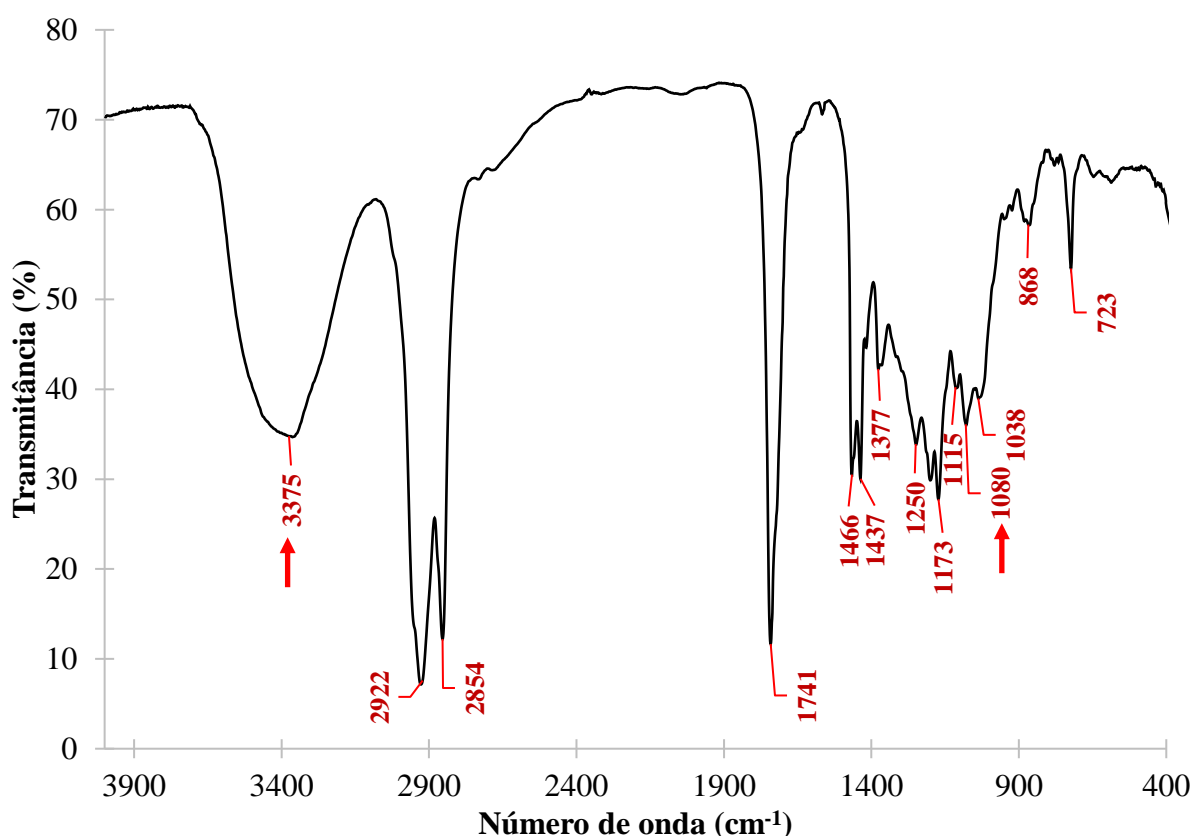


**Esquema 12.** Esquema mecanístico para a hidrólise de epóxidos catalisada por ácido. (Fonte: Adaptado de VOLLHARDT; SCHORE, 2004).



**Figura 8.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto da reação de hidrólise da mistura de epóxidos.

No que diz respeito a caracterização do produto, é possível observar no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (**Figura 8**) o desaparecimento dos sinais em 54 e 57 ppm, característicos dos carbonos do anel oxirano e o aparecimento de sinais entre 71 e 75 ppm, região de carbonos de álcoois secundários. A formação de ésteres metílicos poliidroxiados é confirmada por espectroscopia na região do infravermelho, como mostra a banda larga e intensa em  $3375\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $1080\text{ cm}^{-1}$  na **Figura 9**, referente ao estiramento da ligação O–H e C–O de álcoois, respectivamente. O produto foi obtido com 89 % de rendimento.



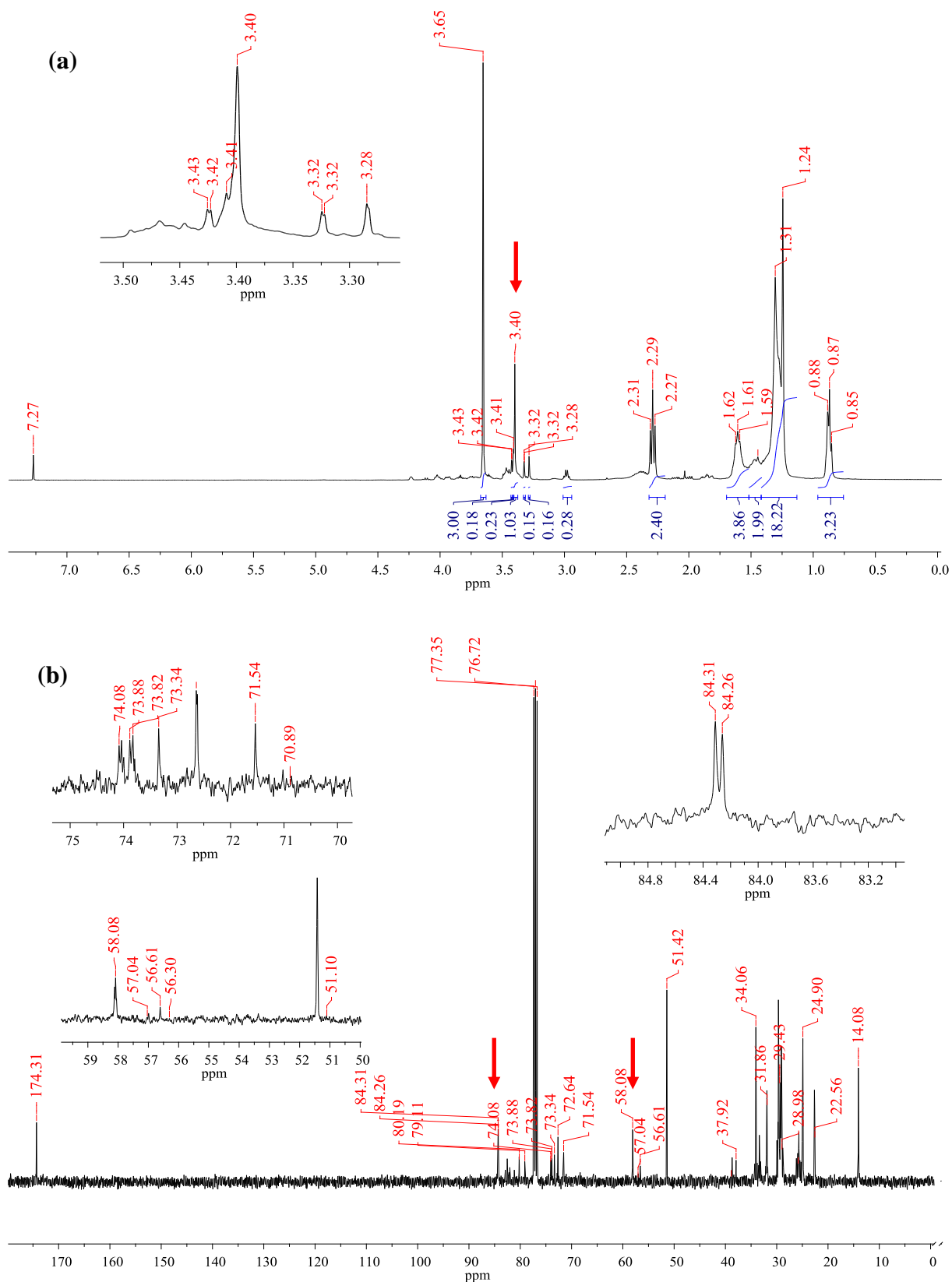
**Figura 9.** Espectro de infravermelho do produto de hidrólise da mistura de epóxidos.

#### 4.1.4 Produto de solvólise da mistura de epóxidos com metanol

A discussão feita na subseção anterior a respeito da abertura do anel oxirano pela ação de um nucleófilo e um catalisador ácido também pode ser aplicada para a reação de solvólise. A principal diferença entre as reações se concentra no nucleófilo onde, neste caso, o metanol desempenha o papel da água (vide **Esquema 10**, p. 35). O termo “solvólise” também indica que

o nucleófilo age como solvente da reação. Além do mais, é necessário que o metanol esteja seco para que não haja reações paralelas, hidrólise por exemplo, com a formação de produtos indesejados.

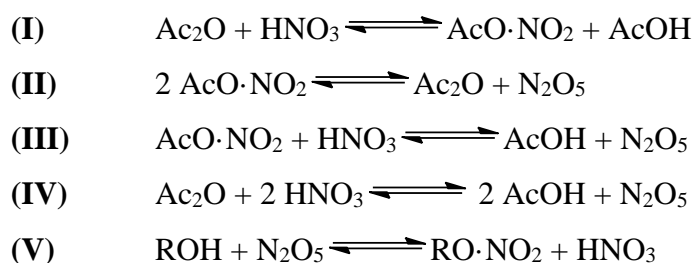
De acordo com os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  apresentados na **Figura 10**, a solvólise da mistura de epóxidos foi bem-sucedida. Essa afirmação pode ser feita devido ao aparecimento do sinal em 3,40 ppm no espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 10a**), característico de hidrogênios pertencentes ao grupo metoxila. A adição deste grupamento também é comprovada pelo surgimento dos sinais no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (**Figura 10b**) em 58 ppm referente ao carbono da metoxila e em 84 ppm relativo ao carbono ligado a metoxila. Os sinais entre 71 e 74 ppm também indicam a presença de carbonos ligados a hidroxilas, como é esperado. O produto de solvólise foi obtido com 78 % de rendimento.



**Figura 10.** (a) Espectro de RMN  $^1\text{H}$  e (b) espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto de solvólise da mistura de epóxidos.

#### 4.1.5 Nitração dos produtos de hidrólise e solvólise

A metodologia utilizada neste trabalho para a nitração de álcoois é diferente da síntese clássica onde é utilizado ácido sulfúrico como catalisador. Além do catalisador, a metodologia clássica é caracterizada pelo equilíbrio de protonação do ácido nítrico com posterior eliminação de água para a formação de íons nitrônio, eletrófilo forte que tem grande parte da carga positiva no átomo de nitrogênio (VOLLHARDT; SCHORE, 2004). A reação quando conduzida em anidrido acético, entretanto, possui uma série de equilíbrios dependentes da concentração dos substratos, como proposto por Bonner (1959) e ilustrado no **Esquema 13**.

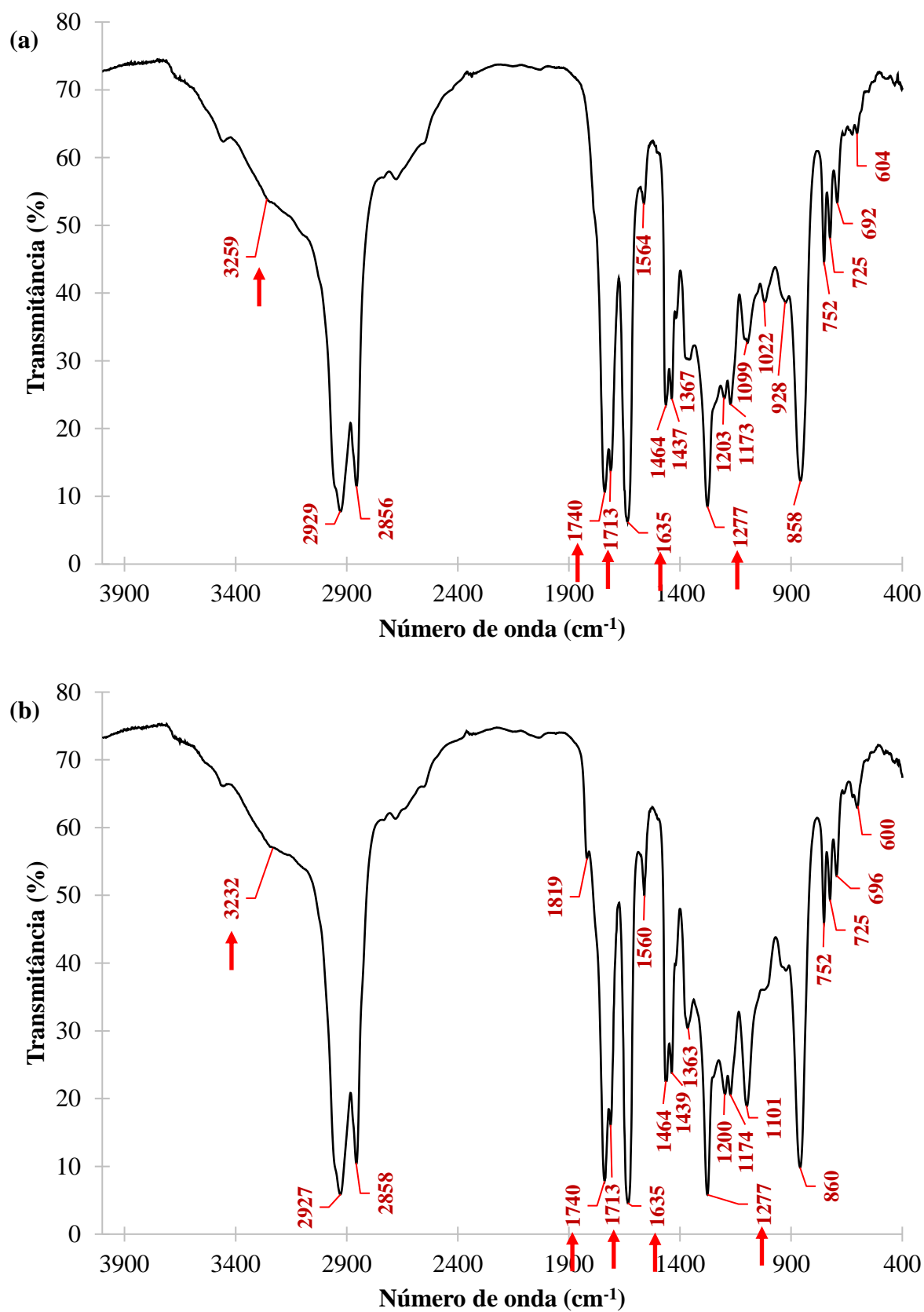


**Esquema 13.** Equilíbrios envolvidos na nitração de álcoois em anidrido acético.

(Fonte: Adaptado de BONNER, 1959).

Ainda segundo o autor, quando o anidrido acético está em excesso ou em proporção 1:1, há completa conversão de ácido nítrico em acetilnitrato (equilíbrio I) seguido do aumento da concentração de  $\text{N}_2\text{O}_5$  no meio decorrente dos equilíbrios subsequentes. Além disso, é esta espécie química a responsável pela nitração de álcoois, como mostra o equilíbrio V.

A nitração das hidroxilas livres das moléculas sintetizadas anteriormente é mais facilmente observada por espectroscopia na região do infravermelho (**Figura 11**). Em ambos os espectros, nota-se a presença de duas bandas características do estiramento assimétrico e simétrico da ligação  $\text{O}=\text{N}-\text{O}$  em  $1635$  e  $1277 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Outra informação obtida pelos espectros de IV decorre das bandas em  $3232$  e  $1713 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento da ligação  $\text{O}-\text{H}$  do grupamento carboxila e da ligação  $\text{C}=\text{O}$  de carbonilas de ácidos carboxílicos), indicando a hidrólise parcial dos ésteres sob a condição de reação utilizada. Entretanto, a baixa intensidade dessas bandas indica que a extensão da reação de hidrólise foi mínima. O rendimento para a nitração dos compostos hidroxilados e metoxilados foram de 54 e 75 %, respectivamente.

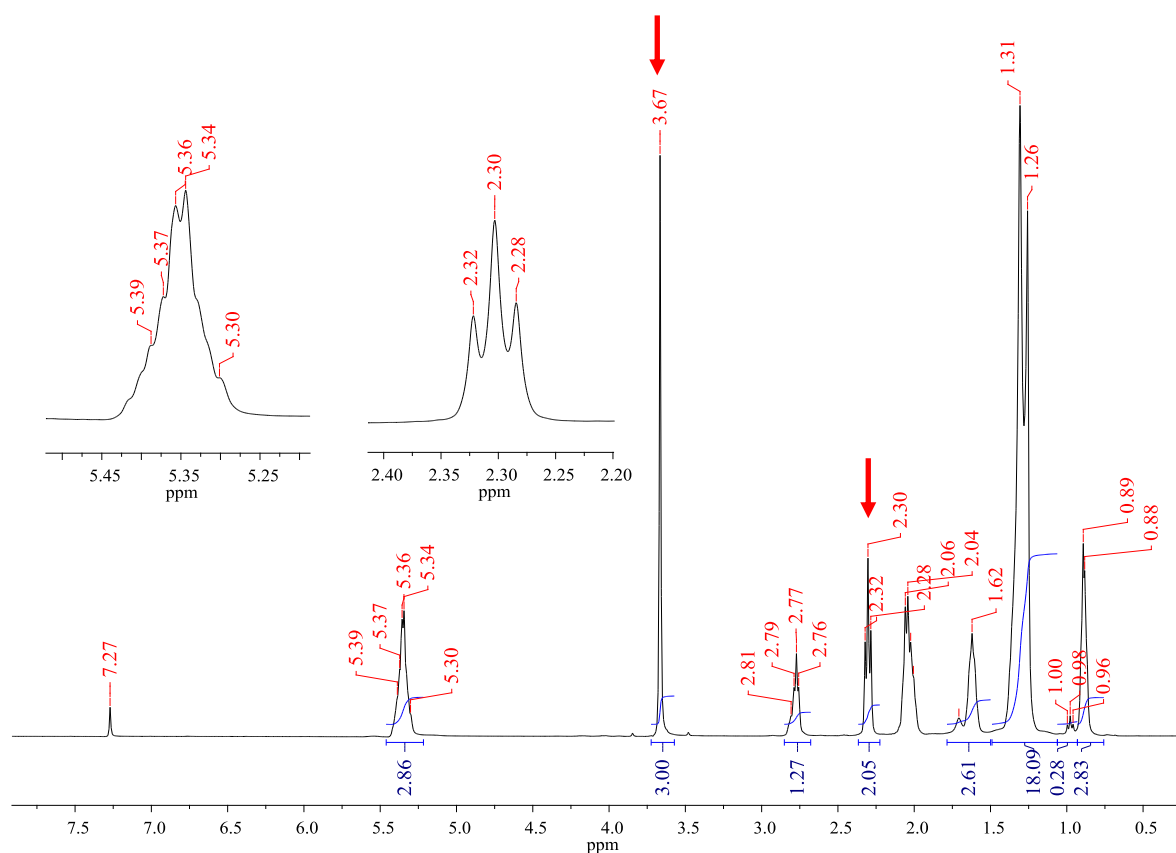


**Figura 11.** Espectros de infravermelho após nitração dos compostos (a) poli-hidroxilados e (b) metoxilados.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL COMERCIAL

Como discutido na parte introdutória deste trabalho, a resposta dos ensaios de estabilidade oxidativa é dependente da estrutura química das moléculas que compõem o biodiesel. Como o biodiesel comercial utilizado nas análises por Rancimat foi cedido pela empresa Granol Indústria, Comércio e Exportação S/A, é importante que este biocombustível seja caracterizado por RMN  $^1\text{H}$  no intuito de se averiguar a presença ou ausência de insaturações assim como o teor de ésteres metílicos.

De acordo com o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel comercial apresentado na **Figura 12**, é possível observar a presença de sinais referentes aos hidrogênios olefínicos em 5,35 ppm. O perfil do espectro indica que o biodiesel doado é proveniente de óleo de soja devido à equivalência dos sinais com aqueles encontrados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  dos ésteres metílicos sintetizados neste trabalho de conclusão de curso, sendo este biocombustível mais suscetível aos processos oxidativos. Ademais, o teor de ésteres calculado foi de 97,6 %, estando, portanto, dentro dos limites estabelecidos pela Resolução ANP nº 45 que é de 96,5 %.

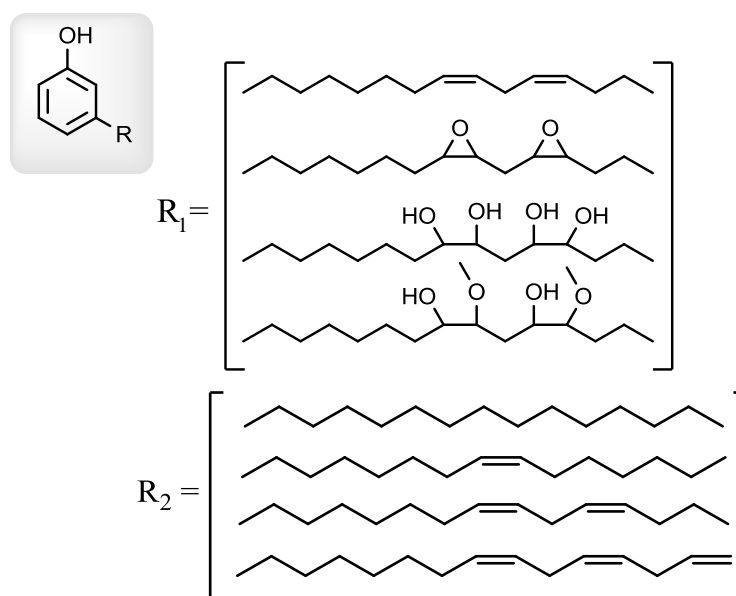


**Figura 12.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel comercial.



### 4.3 AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS QUANTO À CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

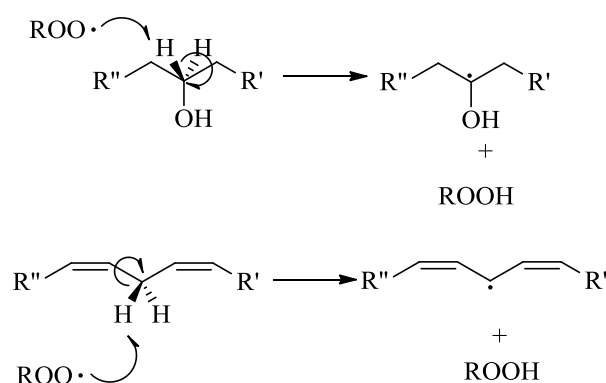
Antes de dar prosseguimento a apresentação e discussão dos resultados, é importante contextualizar os motivos que incentivaram à execução deste trabalho de conclusão de curso, bem como às transformações químicas propostas. Recentemente, o nosso grupo de pesquisa sintetizou derivados oxigenados (**Figura 13**) tanto do líquido da casca da castanha de caju obtido através de processamento térmico da castanha (LCC técnico) quanto da mistura de cardanóis isolados a partir do LCC técnico (COSTA et al., 2019). Estes derivados foram sintetizados de forma semelhante àquela descrita na subseção 3.3 (p. 26) e testados quanto à ação antioxidante em biodiesel comercial.



**Figura 13.** Derivados oxigenados sintetizados ( $R_1$ ) e mistura de cardanóis isolados a partir do LCC técnico ( $R_2$ ) por COSTA et al., 2019.

Segundo os resultados encontrados pelos autores da pesquisa, os produtos derivados da mistura de cardanóis apresentaram melhor capacidade antioxidante quando comparados aos produtos sintetizados a partir do LCC técnico. Além disso, o período de indução observado em ordem decrescente foi de 18,62 h para os cardanóis poli-hidroxiados, 15,05 h para os cardanóis epoxidados, 12,68 h para os cardanóis solvolisados com metanol e 7,37 h para a mistura de cardanóis. Devido à ausência de trabalhos similares na literatura, a explicação proposta foi

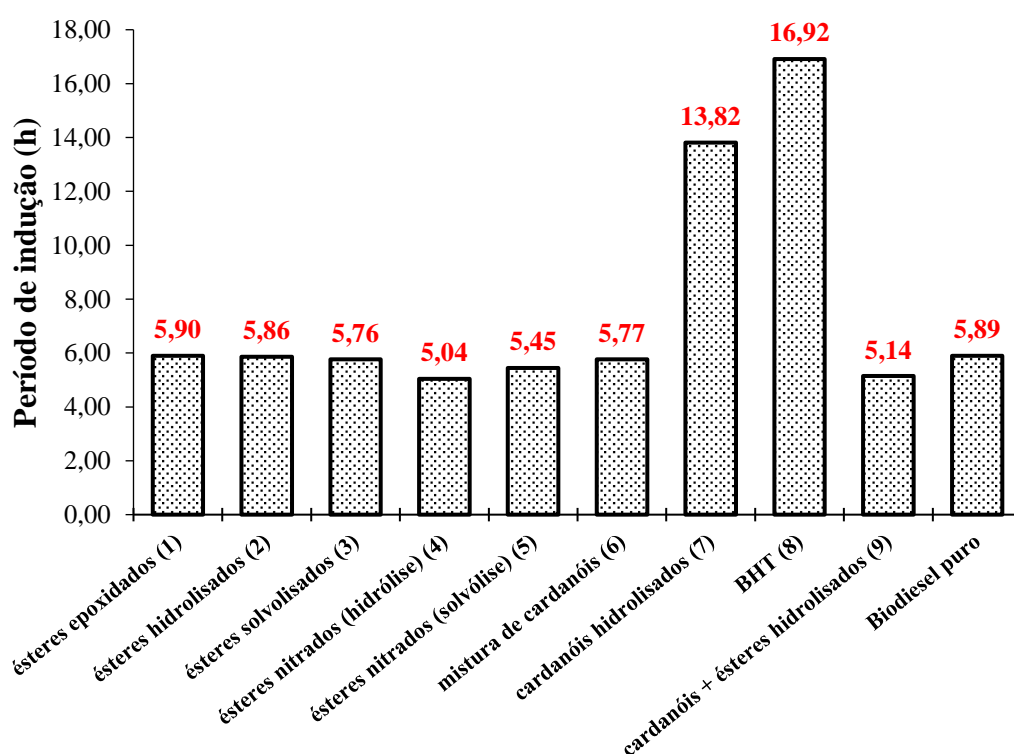
baseada em duas hipóteses. A primeira é a possibilidade da estabilização dos radicais peroxila ( $\text{ROO}\cdot$ ) e hidroperóxido ( $\text{ROOH}$ ) por interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio com os aditivos oxigenados. Dessa forma, essa estabilização retardaria a reação entre os radicais formados com outras moléculas do biocombustível. Já a segunda hipótese utiliza as energias de dissociação de ligação como guia para a discussão. Como a energia necessária para clivagem homolítica da ligação  $\text{H}-\text{C}$  de álcoois ( $96 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) não é tão diferente da energia para homólise da ligação  $\text{H}-\text{C}$  próximo a insaturações ( $89 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), os mecanismos de quebra de cadeia seriam igualmente possíveis para os aditivos oxigenados, resultando no aumento do período de indução (**Esquema 14**).



**Esquema 14.** Esquema mecanístico representando a possibilidade de abstração de hidrogênio em álcoois e em olefinas.

Com o objetivo de verificar as hipóteses apresentadas acima, o presente trabalho realizou as mesmas transformações químicas na mistura de ésteres metílicos provenientes da transesterificação do óleo de soja e avaliou o efeito desses derivados oxigenados na estabilidade oxidativa do biodiesel comercial. Para fins de comparação, realizou-se o isolamento dos cardanóis do LCC técnico com posterior funcionalização das ligações duplas. A mistura de cardanóis foi isolada seguindo metodologia descrita por Costa et al. (2019) sendo posteriormente submetida a reação de epoxidação com ácido fórmico a 85 %, peróxido de hidrogênio a 30 %, ácido p-toluenosulfônico como catalisador e tolueno como solvente. Após purificação, a hidrólise dos epóxidos formados seguiu o procedimento descrito na subseção 3.3.3. Os dados de caracterização tanto para a mistura de cardanóis quanto para os cardanóis poli-hidroxilados foram idênticos aos descritos pelos autores supracitados. Ademais, também foi utilizado o antioxidante BHT adquirido comercialmente para comparação dos resultados.

Os períodos de indução (PI) para as misturas biodiesel/aditivo encontram-se sumarizados na **Figura 14**. É possível observar que, para todos os derivados oxigenados de biodiesel, o PI foi próximo ao PI do biodiesel comercial puro. As moléculas que apresentaram PI ligeiramente inferiores foram os derivados nitrados **4** e **5**, onde nota-se que, quanto maior a quantidade de grupos nitro inseridos na molécula, menor o período de indução. A redução no PI com a aditivação do biodiesel por derivados nitratos da mistura de cardanóis e do LCC técnico também foi relatada por Costa et al. (2019). O BHT foi o aditivo que mais aumentou o PI, totalizando 16,92 h. Sua alta capacidade e eficiência em retardar os processos oxidativos é o que torna esta molécula um dos antioxidantes mais utilizados comercialmente. O aumento da ação antioxidante pela inserção de hidroxilas (produto **7**) na mistura de cardanóis (produto **6**) está de acordo com os resultados encontrados por Costa et al. (2019). Assim, nota-se um aumento de quase 2,5 vezes na estabilidade oxidativa quando os cardanóis poliidroxilados são empregados, tornando-os candidatos promissores para utilização como antioxidantes.



**Figura 14.** Período de indução (PI) em horas para o biodiesel comercial a 110 °C com 0,5 % (m/m) dos candidatos a aditivos e produtos de referência.

Visto que os derivados oxigenados dos ésteres metílicos não apresentaram o resultado esperado, decidiu-se investigar um possível sinergismo entre os anéis fenólicos presentes na

mistura de cardanóis (**6**) e as hidroxilas livres dos ésteres hidrolisados (**2**). Para isso, foi utilizada a mesma massa de cada um dos aditivos no momento do preparo da mistura e o PI encontrado foi de 5,15 h, estando, portanto, abaixo do PI do biodiesel puro (5,89 h).

Desta forma, concluiu-se que a adição de grupos oxigenados passíveis de realizar interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio com os radicais peróxido ou hidroperóxido do biodiesel teve efeitos negligenciáveis na capacidade de retardar os processos oxidativos e aumentar a estabilidade do biodiesel comercial. Este resultado é mantido quando anéis fenólicos são adicionados. Como os cardanóis possuem hidrogênios alílicos e bis-alílicos em sua cadeia alquílica, estes estão sujeitos aos processos oxidativos tanto quanto as moléculas do biocombustível. Consequentemente, não é observado um aumento expressivo no PI mesmo com o anel fenólico presente. É importante ressaltar que os resultados encontrados por Costa et al. (2019) para a mistura de cardanóis com as insaturações funcionalizadas mostram a existência de uma possível interação entre o anel fenólico e as funções oxigenadas na estabilização oxidativa do biodiesel. Essas interações, no entanto, não puderam ser replicadas utilizando derivados oxigenados do biodiesel e a mistura de cardanóis isolados do LCC técnico, sendo necessário um estudo detalhado para a correta elucidação do mecanismo envolvido.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho de conclusão de curso se propôs a investigar o efeito das interações intermoleculares no controle da estabilidade oxidativa do biodiesel comercial. Este biodiesel foi aditivado com derivados oxigenados de ésteres metílicos sintetizados via transesterificação do óleo de soja com metanol. Além disso, os métodos empregados para obtenção destes derivados foram eficientes e não laboriosos, refletindo nos altos rendimentos encontrados.

Além dos derivados oxigenados do biodiesel, foi isolado a partir do LCC técnico a mistura de cardanóis. Esta mistura foi submetida a reações com condições reacionais semelhantes ou idênticas às aquelas utilizadas previamente.

Para as misturas aditivadas com derivados oxigenados do biodiesel, os períodos de indução foram próximos àquele encontrado para o biodiesel comercial puro. Este resultado indica que, sozinhos, estes grupos não são eficientes na retardação dos processos oxidativos. Também não foi observado um possível efeito sinérgico entre o composto poliidroxiado do biodiesel com a mistura de cardanóis. Já para o derivado hidrolisado da mistura de cardanóis, seu efeito em aumentar a estabilidade oxidativa do biocombustível foi equiparável ao resultado encontrado anteriormente pelo grupo de pesquisa e próximo ao aditivo comercial BHT. Isto indica que a aplicação comercial da mistura de cardanóis poliidroxiados é promissora e possui a vantagem de ter origem natural e de baixo custo.

## 6 PERSPECTIVAS

Têm-se como perspectivas do presente trabalho:

- A inserção de um anel fenólico na estrutura dos derivados oxigenados do biodiesel no intuito de se averiguar a possível interação da cadeia alquílica funcionalizada acoplada à um anel aromático passível de estabilização do radical por deslocalização no anel;
- Estudar a estabilidade oxidativa dos compostos sintetizados após inserção de anel fenólico pelas técnicas termogravimétricas como TGA e DSC;
- Realizar novas modificações nos ésteres metílicos visando o aumento da estabilidade oxidativa.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, S. M.; PEREIRA, D.; BICUDO, T. C. Influence of Stainless-Steel Corrosion on Biodiesel Oxidative Stability During Storage. **Fuel**, v. 249, p. 73-79, 2019.
- AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPAA, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356-369, 2018.
- ANP. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 12 jul. 2019b.
- ANP. **Produção de biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 12 jul. 2019a.
- ANP. **Resolução ANP nº 30 de 26.06.2016**, 2016. Acesso em: 12 jul. 2019.
- ANP. **Resolução ANP nº 45 de 25.8.2014**, 2014. Acesso em: 12 jul. 2019.
- AQUINO, I. P. et al. Influence of Light, Temperature and Metallic Ions on Biodiesel Degradation and Corrosiveness to Copper and Brass. **Fuel**, v. 102, p. 795-807, 2012.
- BONNER, T. G. Nitration of Alcohols at Oxygen Centres. Part III. The Reaction of Nitric Acid and 2,4-Dinitrobenzyl Alcohol in Acetic Anhydride-Acetic Acid solvent. **Journal of the Chemical Society**, p. 3908-3913, 1959.
- BP. **BP Energy Outlook 2018**, BP Energy Economics. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2018.pdf>>. Acesso em: 12 jul. 2019.
- BRASIL, Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017. **Dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) e de outras providências**. Brasília, DF, dez. 2017. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2017/lei/L13576.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/L13576.htm)>. Acesso em: 12 jul. 2019.
- CHRISTENSEN, E.; MCCORMICK, R. L. Long-Term Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. **Fuel Processing and Technology**, v. 128, p. 339-348, 2014.
- CONCEIÇÃO, M. M. et al. Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1522-1527, 2007.
- COSTA, K. P. et al. Chemical Transformations in Technical Cashew Nut Shell Liquid and Isolated Mixture of Cardanols, Evaluation of the Antioxidant Activity and Thermal Stability of the Products for Use in Pure Biodiesel. **Fuel**, v. 235, p. 110-1018, 2019.
- DA SILVA, W. L. G. et al. Influence of Water and Ultraviolet Irradiation on the Induction Period of the Oxidation of Biodiesel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 4, p. 676-680, 2017.
- DE SOUZA, L. S. et al. Use of Natural Antioxidants in Soybean Biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420-428, 2014.

DEVI, A.; DAS, V. K.; DEKA, D. Ginger Extract as a Nature Based Robust Additive and its Influence on the Oxidation Stability of Biodiesel Synthesized from Non-Edible Oil. **Fuel**, v. 187, p. 306-314, 2017.

DOMINGOS, A. K. et al. The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, p. 416-423, 2007.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M.P. Impact of Antioxidant and Metals on Biodiesel Stability - A Review. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 1412-1425, 2014.

EPE. **Balanco Energético Nacional 2018: Ano base 2017**, 2018. Disponível em: <<http://epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2018>>. Acesso em 12 jul. 2019.

FATTAH, I. M. R. et al. Effect of Antioxidants on Oxidation Stability of Biodiesel Derived from Vegetable and Animal Based Feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 356–370, 2014.

FOCKE, W. W. et al. The Effect of Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel. **Fuel**, v. 94, p. 227-233, 2012.

GELBARD, G. et al. <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1239–1241, 1995.

GIL-LALAGUNA N. et al. Obtaining Biodiesel Antioxidant Additives by Hydrothermal Treatment of Lignocellulosic Bio-Oil. **Fuel Processing Technology**, v. 166, p. 1-7, 2017.

IEA. **World Energy Outlook 2018**. International Energy Agency, Paris, p. 268, 2018.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Effect of Metal Contents on Oxidation Stability of Biodiesel/Diesel Blends. **Fuel**, v. 116, p. 14-18, 2014.

JAKERIA, M. R; FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A. Influence of Different Factors on the Stability of Biodiesel: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 154-163, 2014.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends. **Fuel**, v. 89, p. 2483-2489, 2010.

KHAN, S. et al. Biodiesel Production from Algae to Overcome the Energy Crisis. **HAYATI Journal of Biosciences**. v. 24, n. 4, p. 163-167, 2017.

KIM, J.K. et al. Effect of Accelerated High Temperature on Oxidation and Polymerization of Biodiesel from Vegetable Oils. **Energies**, v. 11, p. 3514-3525, 2018.

KIM, N.; LI, Y.; SUN, Y. S. Epoxidation of Camelia Sativa Oil and Peel Adhesion Properties. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 1-8, 2015.

KLEINOVÁ, A. et al. Biofuels from Algae. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 231-238, 2012.

KNOEMA. **Consumo total de Biocombustível 2016**. Disponível em: <<https://pt.knoema.com/atlas/topics/Energia/Renov%C3%A1veis/Consumo-de-biocombust%C3%ADvel>>. Acesso em: 11 jul. 2019.



- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. The Effect of Metals and Metal Oxides on Biodiesel Oxidative Stability from Promotion to Inhibition. **Fuel Processing Technology**, v. 177, p. 75-80, 2018.
- KUMAR, N. Oxidative Stability of Biodiesel: Causes, Effects and Prevention. **Fuel**, v. 190, p. 328-350, 2017.
- LEHNEN, D. R. et al. Solvent-Free Biodiesel Epoxidation. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12., n. 2, p. 335-340, 2013.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- LOYALL, U.; ZUMBRAGEL, B.; KALCHER, M. **Determination of the Oxidative Stability of Biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters, FAME)**. Metrohm Ion Analysis. Disponível em: <[https://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get\\_dms\\_document&docid=701069](https://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get_dms_document&docid=701069)>. Acesso em: 15 de jul. 2019.
- OZTURK, B.; PARKINSON, C.; GONZALEZ-MIQUEL, M. Extraction of Polyphenolic Antioxidants from Orange Peel Waste Using Deep Eutetic Solvents. **Separation and Purification Technology**, v. 206, p. 1-13, 2018.
- PANTOJA, S. S. et al. Oxidative Stability of Biodiesels Produced from Vegetable Oils Having Different Degrees of Unsaturation. **Energy Conversion and Management**, v. 74, p. 293-298, 2013.
- PARENTE JR., E. J. S. A Evolução da Indústria do Biodiesel no Brasil. In: MENEZES, R. S. **Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico volume 1**. Lavras-MG: UFLA, p. 19-39, 2016.
- RAMOS, M. J. et al. Influence of Fatty Acid Composition of Raw Materials on Biodiesel Properties. **Bioresource Technology**, v.100, p. 261-268, 2009.
- ROSS, L.; BARCLAY, C. Phenols as Antioxidants. In: RAPPOPORT, Z. **The Chemistry of Phenols**, John Wiley & Sons, Sussex, England, p. 839, 2003.
- SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of Biodiesel - A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866-881, 2016.
- SARIN, A. et al. Natural and Synthetic Antioxidants: Influence on the Oxidative Stability of Biodiesel Synthesized from Non-Edible Oil. **Energy**, v. 32, n. 12, p. 4645-4648, 2010.
- SCOTT, S. A. et al. Biodiesel from Algae: Challenges and Prospects. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 21, n. 3, p. 277-286, 2010.
- SERQUEIRA, D. S. et al. Tetrahydrocurcuminoids as Potential Antioxidants for Biodiesels. **Fuel**, v. 160, p. 4920-494, 2015.
- SHAHABUDDIN, M. et al. An Experimental Investigation into Biodiesel Stability by Means of Oxidation and Property Determination. **Energy**, v. 44, p. 616-622, 2012.
- SHAMEER, P. M.; NISHATH, P. M. Investigation and Enhancement of Fuel Stability Characteristics of Biodiesel Dosed with Various Synthetic Antioxidants. **Energy & Environment**, v. 29, n. 7, p. 1-19, 2018.
- SHARMA et al. Chemical Modification of Vegetable Oils for Lubricant Applications. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 129-136, 2006.

SHARMA, B. K.; DOLL, K. M. e ERHAN, S. Z. Ester Hydroxy Derivatives of Methyl Oleate: Tribological, Oxidation and Low Temperature Properties. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7333-7340, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; CRUZ, R. S. E MENEGHETTI, S. M. P. Tecnologias de Produção de Biodiesel. In: MENEZES, R. S. **Biodiesel no Brasil: Impulso Tecnológico volume 1**. Lavras-MG: UFLA, p. 63-79, 2016.

SUNDUS, F.; FAZAL, M. A. e MASJUKI, H. H. Tribology with Biodiesel: A Study on Enhancing Biodiesel Stability and its Fuel Properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 399-412, 2017.

SUPRIYONO et al. Influence of Synthetic Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel Produced from Acid Raw Jatropha Curcas Oil, **Fuel Processing Technology**, v. 132, p. 133-138, 2015.

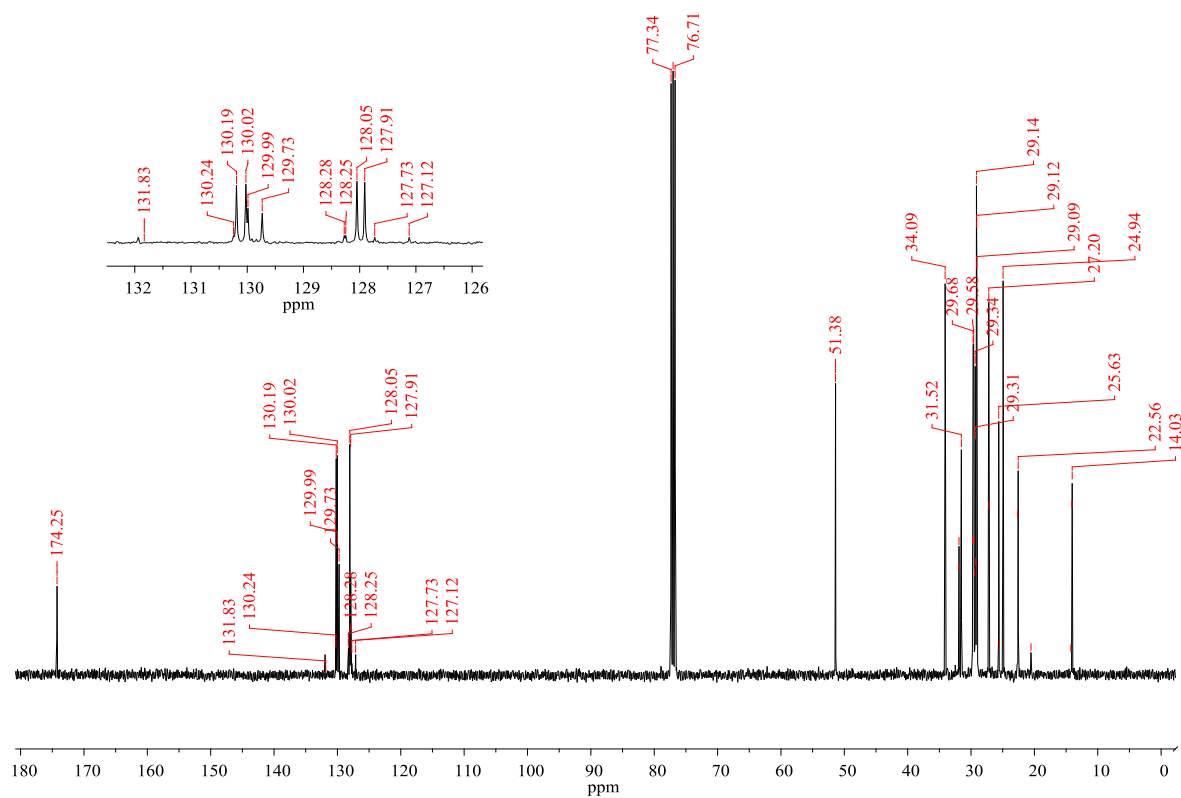
VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of Antioxidant Additives for Biodiesel Buels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. July, p. 2017–2028, 2018.

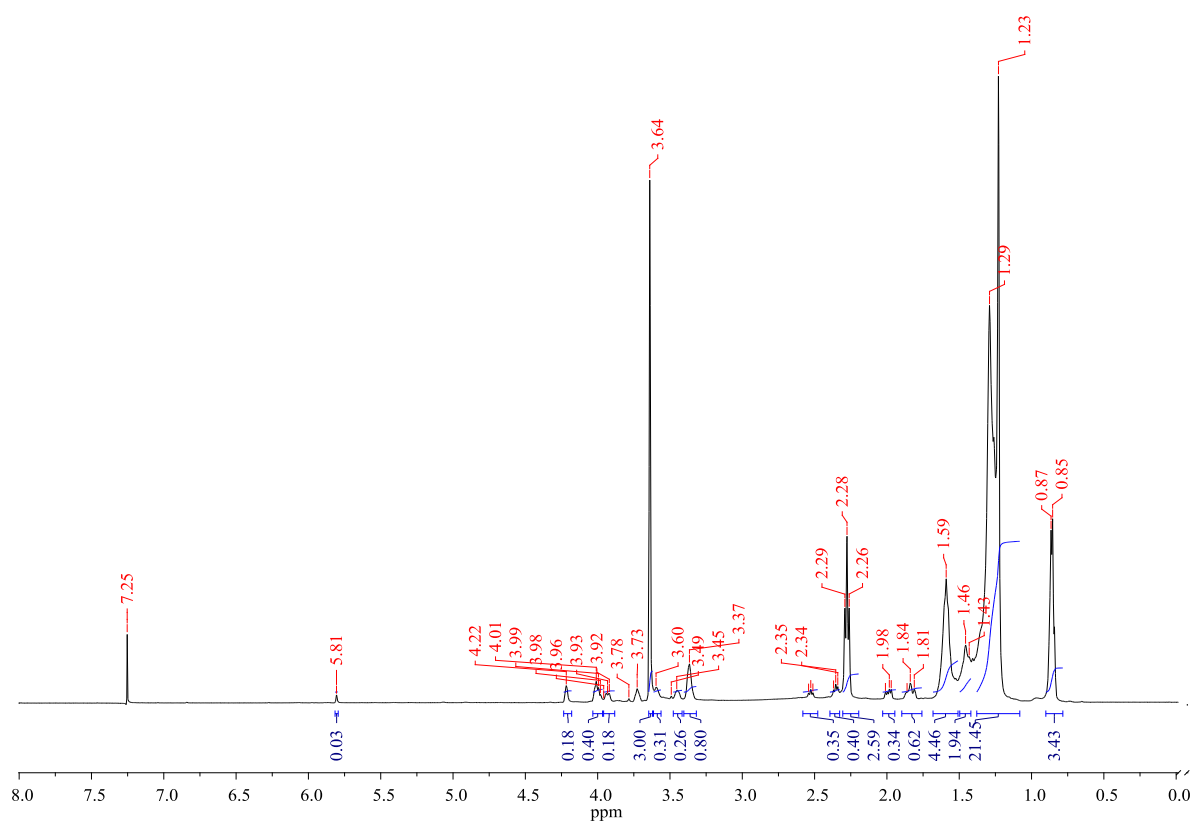
VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. 4<sup>a</sup> Ed., Porto Alegre, Bookman, p. 440-442, 2004.

WESTBROOK, S. R. Fuels for Land and Marine Diesel Engines and for Non-Aviation Gas Turbines. In: RAND, S. J. **Significance of Tests for Petroleum Products**. 7<sup>a</sup> ed., West Conshohocken PA: ASTM International, p. 63–81, 2003.

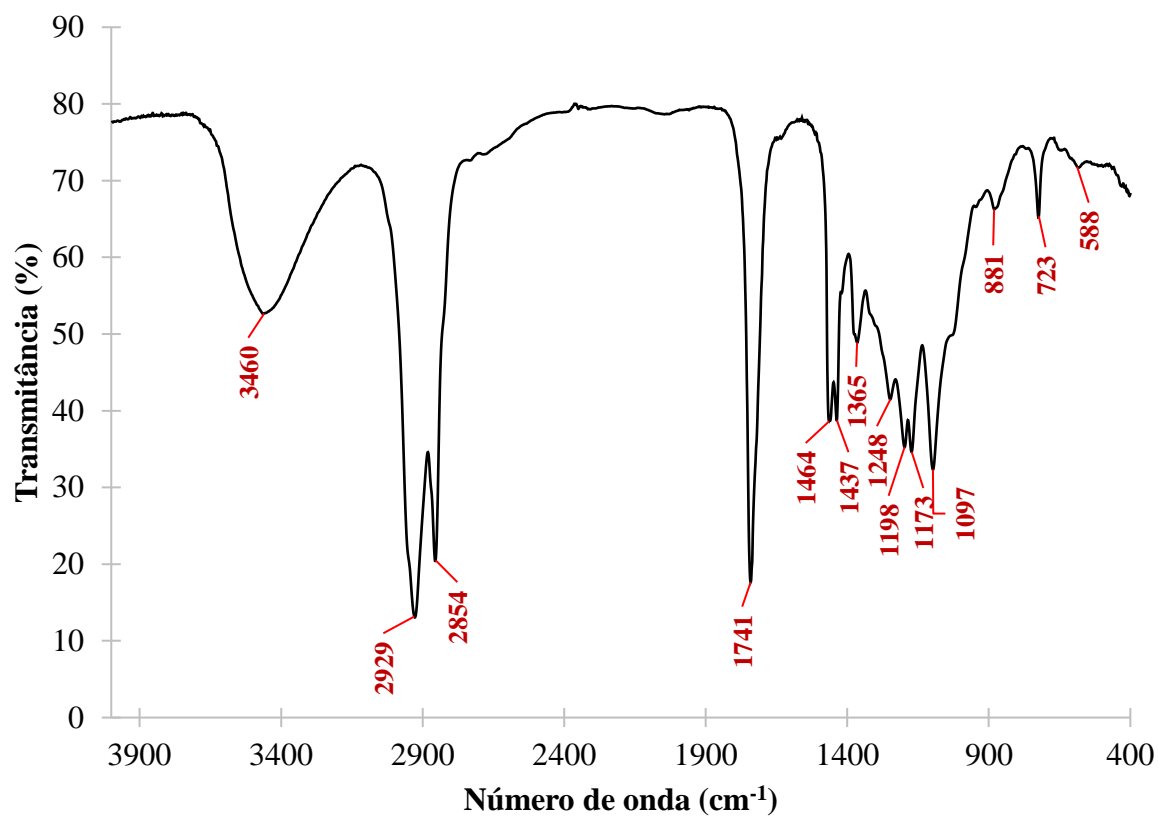
YAAKOB et al. A Review on the Oxidation Stability of Biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.35, p. 136-153, 2014.

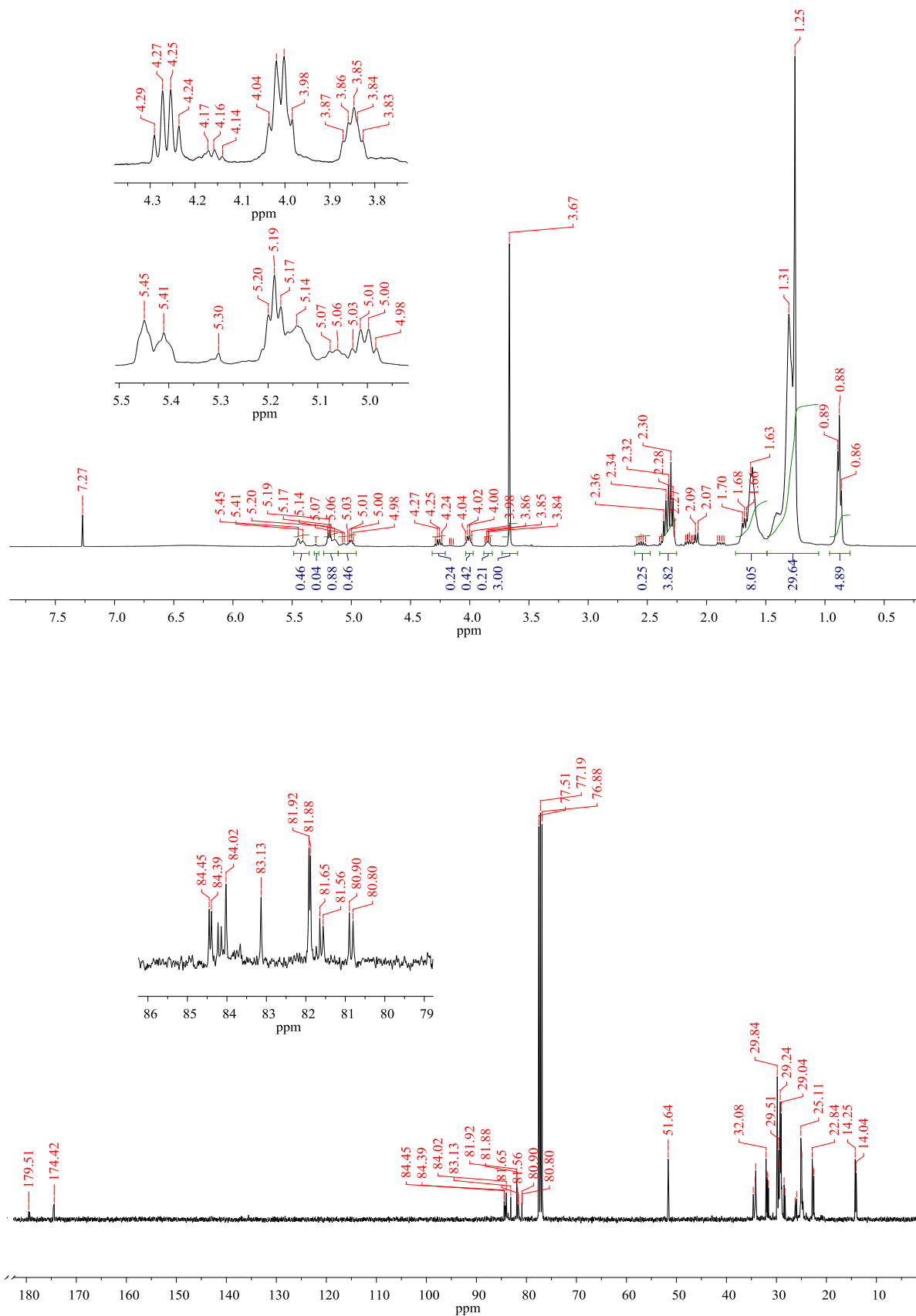
## APÊNDICES

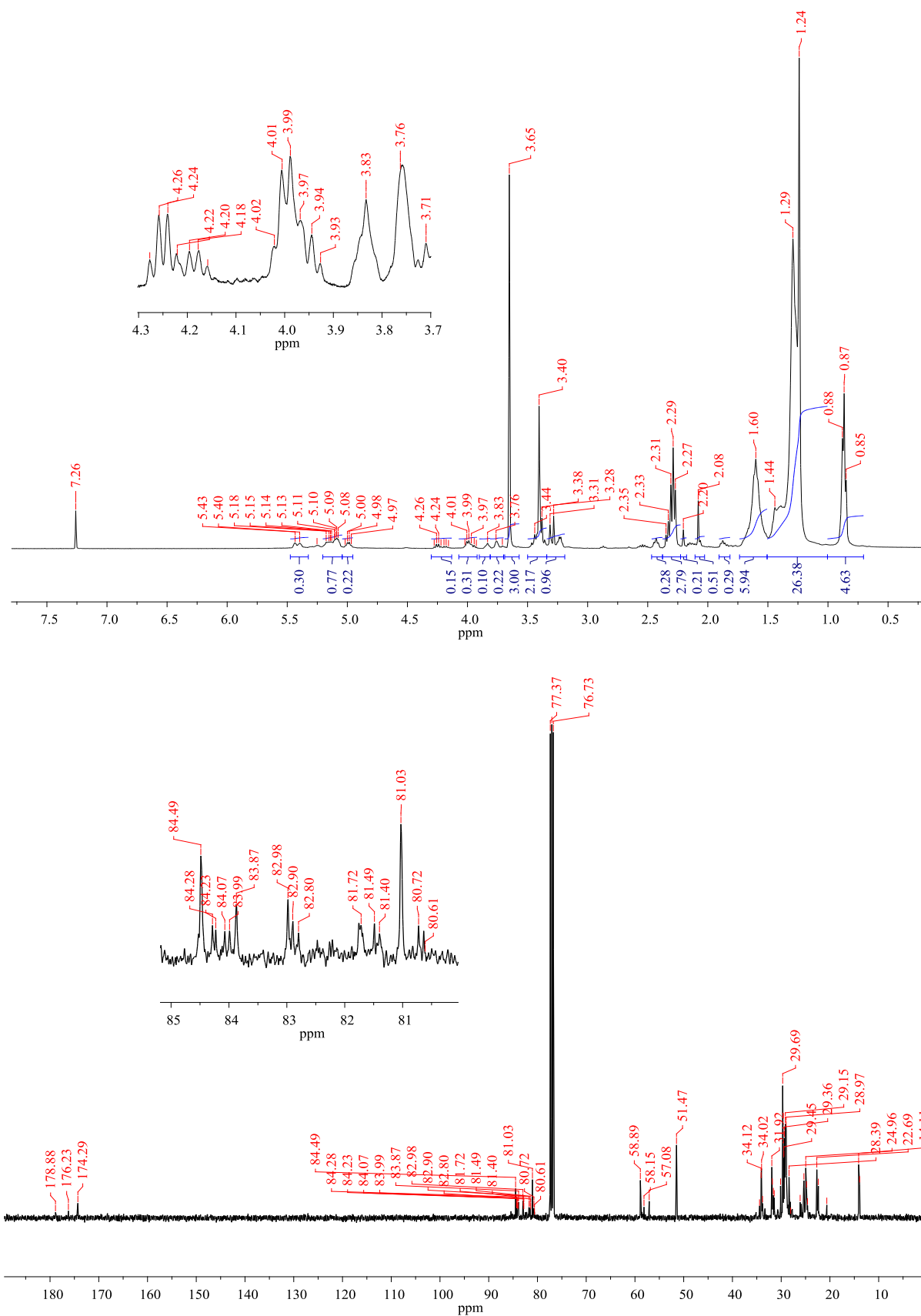
APÊNDICE A - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do biodiesel sintetizado em laboratório.

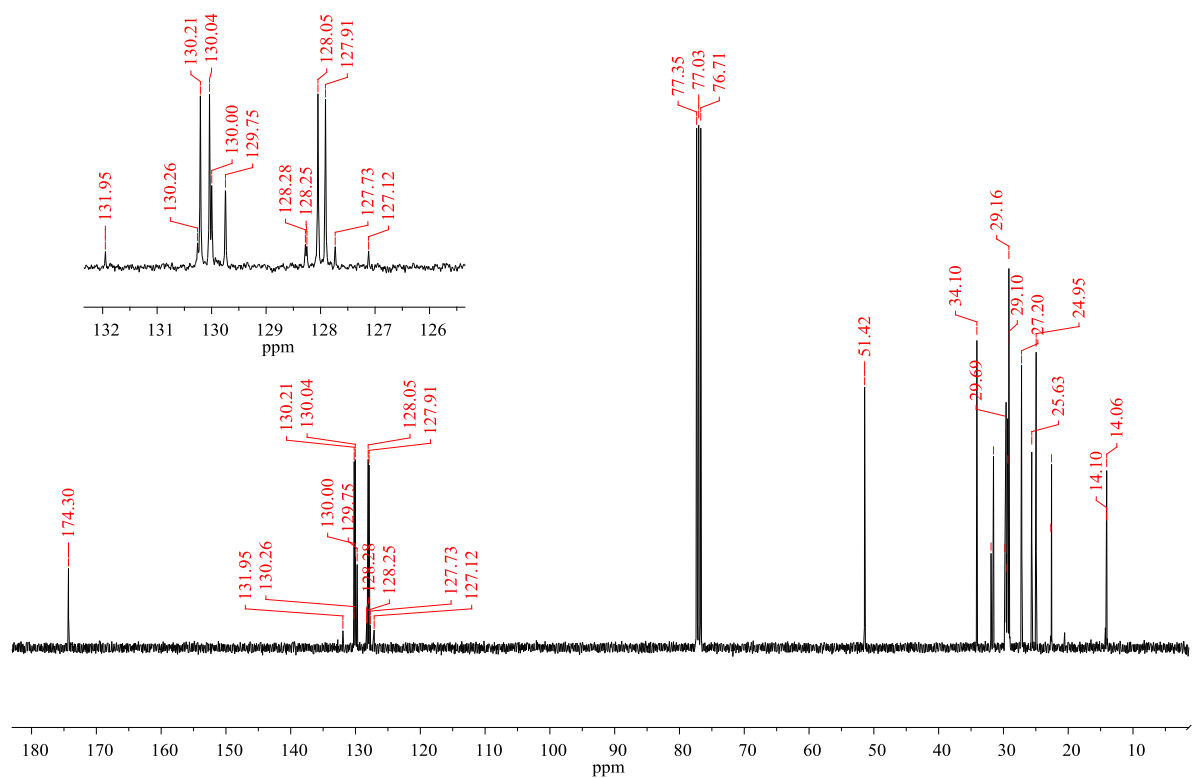
APÊNDICE B - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto da reação de hidrólise da mistura de epóxidos.

## APÊNDICE C - Espectro de infravermelho do produto de solvólise com metanol.



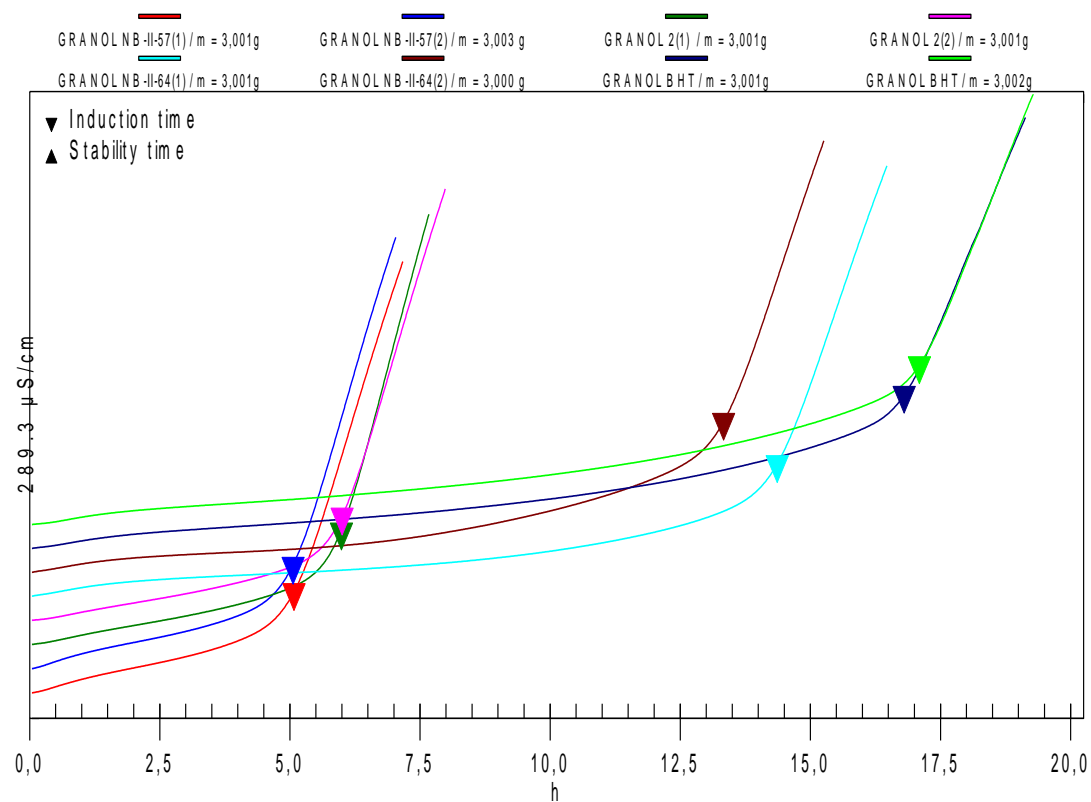
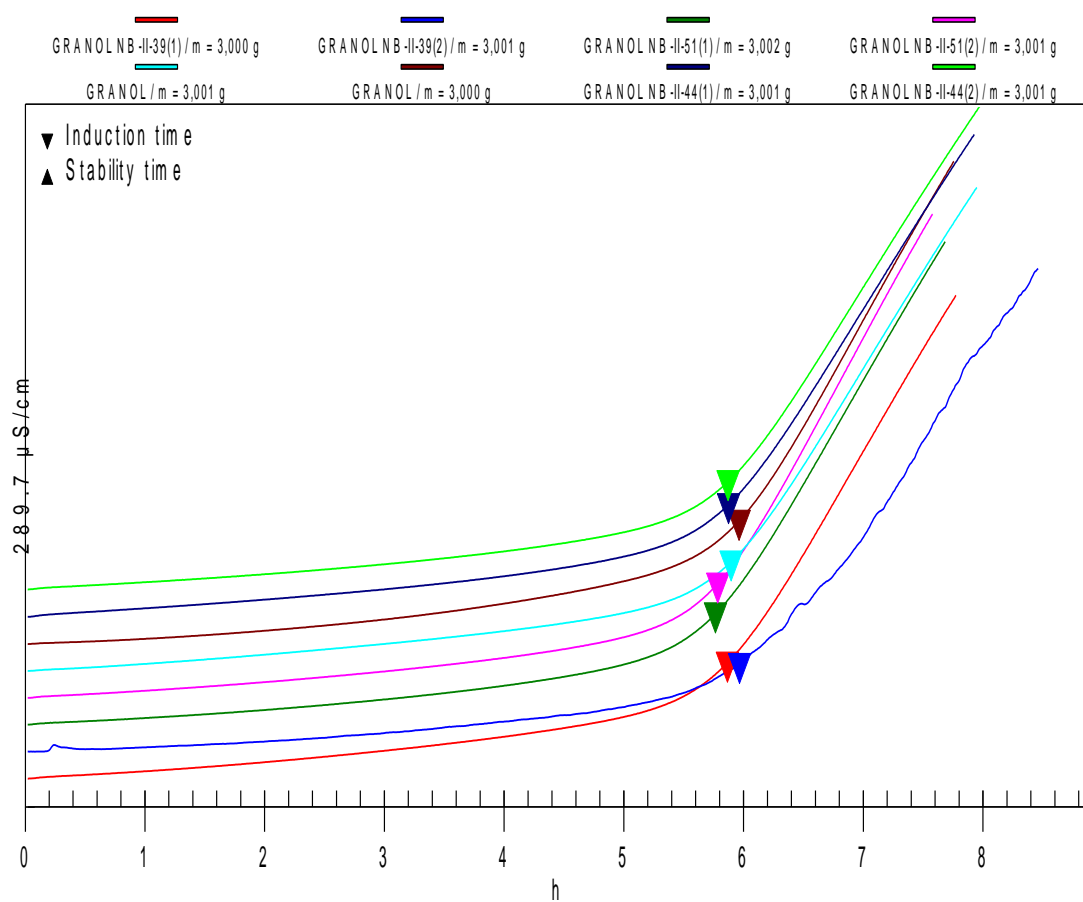
APÊNDICE D - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos ésteres metílicos polidroxilados após nitração.

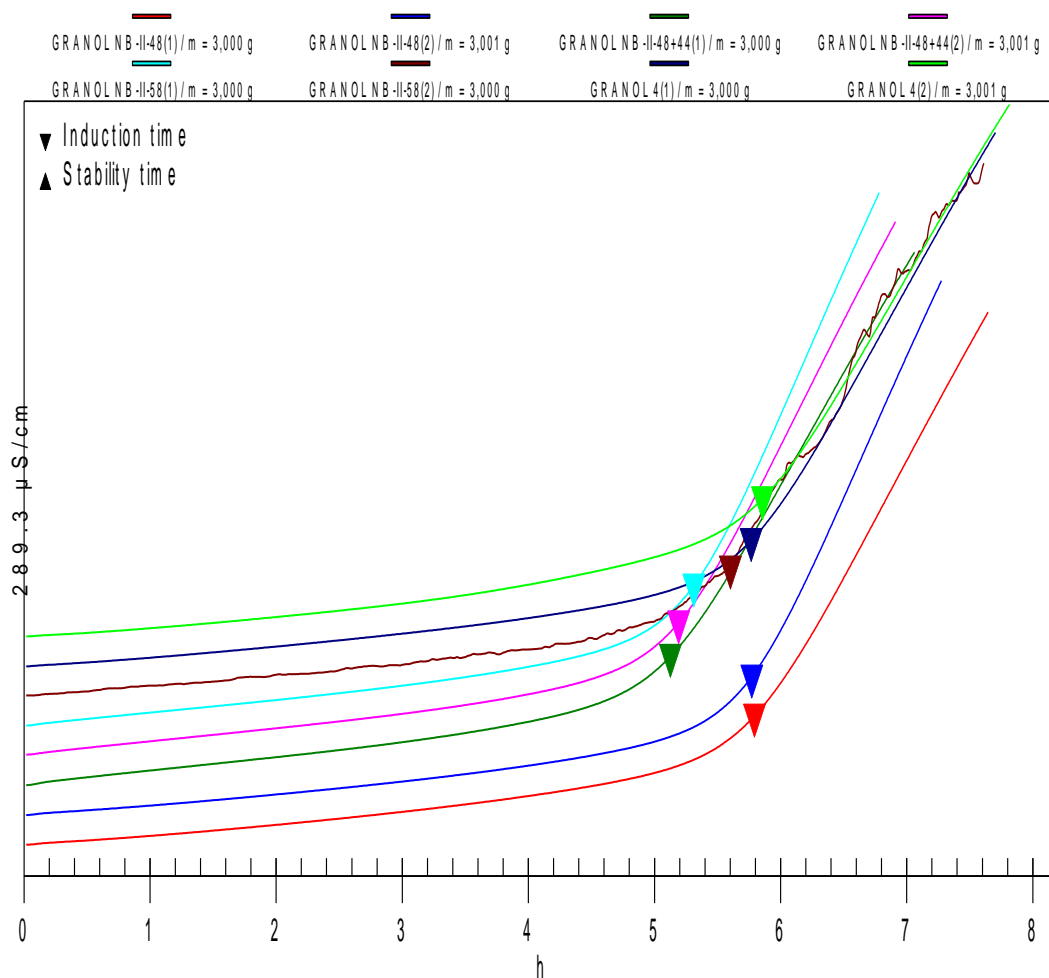
APÊNDICE E - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos ésteres metoxilados após nitração.

APÊNDICE F - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do biodiesel comercial.



## APÊNDICE G – Gráficos de condutividade elétrica por hora





LEGENDA	
<b>NB-II-39</b>	Ésteres epoxidados
<b>NB-II-44</b>	Ésteres poliidroxisilados
<b>NB-II-48</b>	Mistura de cardanóis
<b>NB-II-51</b>	Ésteres metoxilados
<b>NB-II-57</b>	Ésteres nitrados (prod. hidrólise)
<b>NB-II-58</b>	Ésteres nitrados (prod. solvólise)
<b>NB-II-64</b>	Cardanóis poliidroxisilados
<b>BHT</b>	3,5-diterc-butil-4-hidroxitolueno
<b>GRANOL</b>	Biodiesel comercial puro