



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA**

**PRODUÇÃO DE IMINAS E AMINAS PELA  
HIDROFORMILAÇÃO/CONDENSAÇÃO DO BIODIESEL DE  
CANOLA COM AMINAS PRIMÁRIAS E SUAS APLICAÇÕES**

**Romulo Coriolano Dutra**

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF

Fevereiro de 2019

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA**

**PRODUÇÃO DE IMINAS E AMINAS PELA  
HIDROFORMILAÇÃO/CONDENSAÇÃO DO BIODIESEL DE  
CANOLA COM AMINAS PRIMÁRIAS E SUAS APLICAÇÕES**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

**Romulo Coriolano Dutra**

Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília – DF  
Fevereiro de 2019

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Romulo Coriolano Dutra**, matrícula nº **17/0097579**, intitulada "***Produção de iminas e aminas pela hidroformilação/condensação do biodiesel de canola com aminas primárias e suas aplicações***", apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 22 de fevereiro de 2019.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
Presidente de Banca

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner  
Membro Titular

Dr. Guilherme Bandeira Candido Martins  
Membro Titular

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva  
Membro Suplente

Em 22 de fevereiro de 2019.

“A coisa mais bela que podemos experimentar é o mistério. Essa é a fonte de toda a arte e ciências verdadeiras.”

Albert Einstein

## **Agradecimentos**

Ao Professor Paulo Suarez pela excelente orientação, contribuição e amizade.

Aos meus amigos Mateus, Carol, Renata, Frank, Guilherme, Gêssica, Kênia, Breno e Pedro.

Aos meus alunos de Iniciação Científica, Nathalia, Luiza, Luana e João, pela excelente ajuda e pelos papos descontraídos.

À Ellen pela ajuda com os testes biológicos e dicas de aplicação dos produtos.

Aos meus colegas de laboratório pela companhia agradável, e eventuais discussões produtivas.

Ao Caio pelo companheirismo, paciência e disposição em ajudar.

A todos aqueles que me são queridos.

E por fim, à FAPDF, CAPES e ao CNPQ que por meio do fomento à pesquisa, tornaram o presente trabalho possível.

## Resumo

No presente trabalho, o biodiesel de canola foi sintetizado e quimicamente modificado por meio de reações de hidroformilação em sistema catalítico homogêneo, condensação com aminas primárias e redução via maceração com borohidreto de sódio e alumina, com o intuito de se obter novas moléculas aditivas para diesel e biodiesel. Os produtos obtidos foram então aplicados em misturas com o intuito de melhorar as propriedades físico-químicas dos combustíveis, como maior estabilidade oxidativa e resistência à contaminação microbiana. As misturas para teste foram preparadas em concentrações que variavam de 0,5 a 1,0%. De modo geral, os produtos aminados apresentaram excelentes tempos de indução em mistura de biodiesel, justificando a sua aplicação como antioxidantes, não havendo modificação significativa nas propriedades físico-químicas nas misturas de diesel. Por outro lado, os testes de inibição a fungos e bactérias demonstraram resultados pequenos na forma de halos de inibição com diâmetros de 10 mm. Tais resultados identificam a necessidade de novos testes em concentrações superiores, mantendo a mistura final dentro das especificações da ANP, assim com o teste de inibição em caldo, amenizando o obstáculo da difusão no ágar.

Palavras-chave: Diesel; Biodiesel; Hidroformilação; Condensação; Aditivos; Antioxidante.

## **Abstract**

In this work, canola biodiesel was synthesized and chemically modified through homogeneous catalyzed hydroformylation reactions, condensations with primary amines and reductions by maceration with sodium borohydride and alumina, in order to obtain new additives for diesel and biodiesel. The obtained products were applied in blends to improve physicochemical properties, such as oxidative stability and resistance to microbial contamination. The testing blends were prepared in ranging concentrations from 0.5 to 1.0 %. Most of the amino products exhibited very high times of induction, which justifies its application as antioxidant additives, while the diesel blends did not show expressive modification of its physicochemical properties. Nonetheless, the fungi and bacteria inhibition tests showed minor results with inhibition halo diameters of up to 10 mm. The obtained results identify the necessity of further tests on higher concentrations, maintaining the final blend within ANP specifications, as well as the inhibition test in broth, mitigating the agar diffusion obstacle.

**Keywords:** Diesel; Biodiesel; Hydroformylation; Condensation; Additives; Antioxidant.

## Sumário

Lista de Tabelas .....	X
Lista de Figuras .....	XI
Lista de Esquemas .....	XIII
Lista de Equações .....	XIV
Lista de Apêndices.....	XV
1. INTRODUÇÃO GERAL .....	I
2. OBJETIVOS .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
3.1. Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) .....	7
3.2. Diesel.....	7
3.3. Óleo de Canola .....	8
3.4. Biodiesel .....	9
3.5. Problemas Associados ao Biodiesel .....	11
3.6. Aditivos para Diesel e Biodiesel .....	12
3.6.1. <i>Aditivos antioxidantes</i> .....	12
3.6.2. <i>Aditivos antimicrobianos</i> .....	14
3.7. Reações de Hidroformilação e Condensação .....	15
3.7.1. <i>Catalisador <math>HRhCO(PPh_3)_3</math></i> .....	19
3.8. Redução das Iminas .....	20
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	22
4.1. Síntese e caracterização dos aditivos.....	23
4.1.1. <i>Transesterificação do óleo de canola</i> .....	23
4.1.2. <i>Hidroformilação e Condensação</i> .....	24
4.1.3. <i>Redução dos Derivados Iminados</i> .....	26
4.1.4. <i>Ressonância Magnética Nuclelar (Caracterização)</i> .....	27
4.1.5. <i>Ressonância Magnética Nuclear (Quantificação)</i> .....	27
4.1.5.1. <i>Método de quantificação</i> .....	28
4.1.6. <i>Espectroscopia de Infravermelho</i> .....	30
4.2. Preparo das misturas e determinação das propriedades físico-químicas/antimicrobianas .....	30
4.2.1. <i>Preparo das Misturas</i> .....	30
4.2.2. <i>Misturas de Diesel</i> .....	30

4.2.3. <i>Misturas de Biodiesel</i> .....	30
4.2.4. <i>Estabilidade Oxidativa Acelerada</i> .....	31
4.2.5. <i>Faixa de Fusão</i> .....	31
4.2.6. <i>Ensaio de Viscosidade</i> .....	31
4.2.7. <i>Ensaio de Densidade</i> .....	32
4.2.8. <i>Destilação à Pressão Atmosférica</i> .....	32
4.2.9. <i>Índice de Cetano Calculado</i> .....	32
4.2.10. <i>Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível</i> .....	33
4.2.11. <i>Testes Biológicos</i> .....	33
4.2.11.1. <i>Preparo do Ágar</i> .....	34
4.2.11.2. <i>Preparo do Inoculo</i> .....	35
4.2.11.3. <i>Inoculação e Teste das Misturas</i> .....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
5.1. Transesterificação do Óleo de Canola .....	38
5.2. Hidroformilação/Condensação do Biodiesel de canola .....	40
5.3. Redução dos Derivados Iminados .....	43
5.4. Propriedades das Misturas de Biodiesel .....	47
5.5. Propriedades das Misturas de Diesel .....	51
5.6. Teste Biológico das Misturas .....	53
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	57
7. REFERÊNCIAS .....	60
8. APÊNDICE .....	72

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Composição do óleo de canola em ácidos graxos, adaptada de ALBUQUERQUE, 2006. ....	9
<b>Tabela 2.</b> Dados de conversão, seletividade e rendimento dos produtos hidroformilados/condensados. ....	42
<b>Tabela 3.</b> Dados de conversão, seletividade e rendimento dos produtos reduzidos. ....	46
<b>Tabela 4.</b> Propriedades das misturas de biodiesel .....	48
<b>Tabela 5.</b> Propriedades das misturas de diesel .....	52
<b>Tabela 6.</b> Valores das médias dos halos de inibição para as amostras de diesel e biodiesel aditivadas. ....	55

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Possibilidades de reação de auto-oxidação de ésteres insaturados, na presença de um iniciador I, e terminada com um antioxidante AH. Adaptado de SCHNEIDER, 2009. ....	13
<b>Figura 2.</b> Exemplos de aditivos antioxidantes empregados industrialmente.....	14
<b>Figura 3.</b> Exemplo de moléculas com atividade antimicrobiana.....	15
<b>Figura 4.</b> Catalisador de ródio utilizado no presente estudo. ....	19
<b>Figura 5.</b> Aminas utilizadas no processo de hidroformilação/condensação.....	24
<b>Figura 6.</b> Produtos iminados majoritários obtidos a partir do biodiesel de canola. ....	25
<b>Figura 7.</b> Produtos aminados majoritários obtidos a partir da redução dos produtos BIBC, PIBC e IIBC. ....	27
<b>Figura 8.</b> Placas contendo as misturas e <i>Acinetobacter</i> sp. após o período de incubação. ....	34
<b>Figura 9.</b> Técnica de inoculação (ou semeadura). Adaptado de apostila de testes biológicos do LMC.....	36
<b>Figura 10.</b> Estrutura do metil-oleato, componente majoritário do biodiesel de canola. ....	38
<b>Figura 11.</b> Espectros de infravermelho do biodiesel e do óleo de canola. ....	39
<b>Figura 12.</b> Espectro de RMN $H^1$ de 600 MHz do biodiesel de canola e do óleo de canola. ....	39
<b>Figura 13.</b> Espectro de infravermelho do produto IIBC (em preto), e do biodiesel de canola (em vermelho). ....	40
<b>Figura 14.</b> Espectro de RMN de 60 MHz do biodiesel de canola. ....	41
<b>Figura 15.</b> Espectro de RMN de 60 MHz do produto IIBC. ....	42
<b>Figura 16.</b> Exemplos de possíveis coprodutos. ....	43
<b>Figura 17.</b> Espectro de infravermelho do produto PIBC (em vermelho), e PABC (em preto).....	44
<b>Figura 18.</b> Espectro de RMN de 600 MHz do biodiesel de canola. ....	45
<b>Figura 19.</b> Espectro de RMN $1H$ de 600 MHz do produto PABC. ....	45
<b>Figura 20.</b> Espécies radicalares provavelmente presentes durante o processo de oxidação da mistura com iminas. ....	49
<b>Figura 21.</b> Espécies radicalares provavelmente presentes durante o processo de oxidação da mistura com aminas. ....	50

**Figura 22.** Placas contendo as misturas, de diesel e de biodiesel, e *A. niger* após o período de incubação. .... 53

**Figura 23.** Placas inoculadas com *Acienobacter* sp., contendo a mistura de biodiesel, após uma semana. .... 54

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Transesterificação via catálise básica com metanol e hidróxido de potássio em etapas, onde R1, R2 e R3 são cadeias graxas, adaptado de Albuquerque, 2006. ....	10
<b>Esquema 2.</b> Algumas possibilidades de ação de um antioxidante, onde ROO* corresponde ao radical peroxil, Ra* corresponde ao radical alqui, AH é uma molécula antioxidante e A* corresponde a um radical antioxidante. Adaptado de ROVEDA e TRINDADE (2018).....	14
<b>Esquema 3.</b> Reação de hidroformilação de uma oleofina, adaptada de RAMALHO et al., 2016. ....	16
<b>Esquema 4.</b> Ciclo catalítico mais aceito para o processo de hidroformilação, adaptado de RAMALHO, 2010. ....	17
<b>Esquema 5.</b> Condensação de aldeídos com aminas primárias e secundárias, adaptado de RAMALHO et al., 2016. ....	18
<b>Esquema 6.</b> Mecanismo da reação de condensação de um aldeído com uma amina primária, adaptado de MCMURRY, 2012. ....	18
<b>Esquema 7.</b> Reação de hidroformilação/condensação na presença de aminas primárias. ....	19
<b>Esquema 8.</b> Reação de redução de iminas e mecanismo de redução, adaptado de TABANE e SINGH, 2014. ....	21

## Lista de Equações

<b>Equação 1.</b> Cálculo do número de duplas ligações no biodiesel.....	28
<b>Equação 2.</b> Calculo da conversão nos produtos iminados e aminados. ....	28
<b>Equação 3.</b> Cálculo da seletividade nos produtos iminados.....	29
<b>Equação 4.</b> Cálculo da seletividade nos produtos aminados.....	29
<b>Equação 5.</b> Cálculo do rendimento para os produtos iminados e aminados. ....	29
<b>Equação 6.</b> Cálculo do índice de cetano pela norma ASTM D 4737 .....	32

## Lista de Apêndices

<b>Apêndice A.</b> Espectro de RMN $H^1$ de 300 MHz da amostra BIBC. ....	73
<b>Apêndice B.</b> Espectro de RMN $C^{13}$ de 300 MHz da amostra BIBC.....	74
<b>Apêndice C.</b> Espectro de infravermelho da amostra BIBC. ....	75
<b>Apêndice D.</b> Espectro de RMN $H^1$ de 300 MHz da amostra PIBC.....	76
<b>Apêndice E.</b> Espectro de RMN $C^{13}$ de 300 MHz da amostra PIBC. ....	77
<b>Apêndice F.</b> Espectro de infravermelho da amostra PIBC. ....	78
<b>Apêndice G.</b> Espectro de RMN $H^1$ de 300 MHz da amostra IIBC.....	79
<b>Apêndice H.</b> Espectro de RMN $C^{13}$ de 300 MHz da amostra IIBC. ....	80
<b>Apêndice I.</b> Espectro de infravermelho da amostra IIBC.....	81
<b>Apêndice J.</b> Espectro de RMN $H^1$ de 300 MHz da amostra BABC.....	82
<b>Apêndice K.</b> Espectro de RMN $C^{13}$ de 300 MHz da amostra BABC.....	83
<b>Apêndice L.</b> Espectro de infravermelho da amostra BABC.....	84
<b>Apêndice M.</b> Espectro de RMN $H^1$ de 300 MHz da amostra PABC. ....	85
<b>Apêndice N.</b> Espectro de RMN $C^{13}$ de 300 MHz da amostra PABC. ....	86
<b>Apêndice O.</b> Espectro de infravermelho da amostra PABC.....	87
<b>Apêndice P.</b> Espectro de RMN $H^1$ de 300 MHz da amostra IABC.....	88
<b>Apêndice Q.</b> Espectro de RMN $C^{13}$ de 300 MHz da amostra IABC.....	89
<b>Apêndice R.</b> Espectro de infravermelho da amostra IABC.....	90

# **1. INTRODUÇÃO GERAL**

A população mundial tem crescido exponencialmente e, com ela, a demanda energética. (GERLAND et al., 2014; NEJAT et al., 2015) No Brasil, apesar do inevitável declínio no crescimento populacional, as projeções para o consumo de energia para 2026 indicam um aumento alarmante. (EPE, 2017) Já o consumo de combustíveis vem subindo de forma compatível aos dados energéticos, (ANP, 2018a) o que pode representar impactos ambientais significativos. (ALAM et al., 2016) Grande parte da matriz energética mundial provém atualmente da queima de combustíveis fósseis, como os destilados de petróleo, gás natural e carvão mineral. (NEJAT et al., 2015) Para um crescimento sustentável, consideram-se fontes alternativas e renováveis de energia. (ELLABBAN; ABU-RUB; BLAABJERG, 2014)

Entre as formas de substituir alguns dos derivados do petróleo, surgiu o biodiesel, obtido a partir de óleos e gorduras de origem animal, vegetal ou microbiano, com suas vantagens e desvantagens. (AGARWAL et al., 2017) A produção de biodiesel vem crescendo, passando de 31 bilhões de litros em 2017, o Brasil já é o segundo maior produtor de biodiesel, atrás apenas dos Estados Unidos. (HALES, 2018)

Em 2004, o governo brasileiro lançou uma parceria público-privada conhecida como Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), com o intuito de inserir o biodiesel na matriz energética nacional, por meio de incentivos à produção, pesquisa e utilização do biodiesel. (CASA CIVIL, 2013) No Brasil, de acordo com a legislação vigente, todo o diesel comercializado em território nacional deve, por lei, ser adicionado de 10% de biodiesel, com a previsão de aumento percentual até os 30%. (ANP, 2016)

Entre os fatores positivos do uso do biodiesel no diesel estão: a menor utilização de diesel pelo consumidor final; a agregação de valor a matérias-primas de baixo custo, como o sebo ou o óleo residual; a semelhança com as propriedades físico-químicas do diesel de petróleo; a menor emissão de gases nocivos devido à ausência de enxofre e

compostos aromáticos; e a possibilidade do uso direto em motores a diesel, sem a necessidade de modificação dos mesmos. (AGARWAL et al., 2017)

Já entre os fatores negativos do uso do biodiesel no diesel estão: a menor estabilidade oxidativa devido à presença de insaturações; o aumento do caráter higroscópico, dada a presença de uma carboxila esterificada na cadeia graxa; o aumento da acidez devido à degradação do material carboxilado, com a liberação de compostos ácidos; e, por fim, a contaminação microbiana em tanques de armazenamento. (YEMASHOVA et al., 2007)

Uma forma de aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel está na funcionalização das insaturações do material por meio de reações de hidroformilação, hidrogenação, epoxidação, entre outras. (BEHR et al., 2014; BUSS, 2000) A hidroformilação consiste na inserção de uma carbonila de aldeído onde antes existia uma insaturação. Devido a sua elevada reatividade, aldeídos podem reagir facilmente visando a inserção de novos grupos funcionais, como aminas, álcoois, fenóis, grupos nitro, entre outros, o que torna a hidroformilação um processo atraente. (RAMALHO et al., 2014, 2016) Os produtos hidroformilados e condensados podem ainda sofrer novas reações, como a redução para a obtenção de grupos funcionais distintos. (KAZEMI; KIASAT; SARVESTANI, 2008; RAMALHO et al., 2016)

Nesse contexto, foram desenvolvidos estudos para a obtenção de derivados do biodiesel por meio da hidroformilação e condesação na presença de aminas primárias seguida por uma redução por maceração com borohidreto de sódio e alumina. Os produtos obtidos foram então aplicados em misturas de diesel e biodiesel para a determinação de suas propriedades físico-químicas, visando mitigar os problemas encontrados nas misturas de diesel e de biodiesel.

## **2. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo apresentar modificações em insaturações de ésteres metílicos de ácido graxo (obtidos a partir do óleo de canola) pela hidroformilação e condensação com aminas primárias seguida de uma redução dos produtos condensados para aminas secundárias.

Como objetivos específicos foram definidos:

1. Sintetizar e caracterizar biodiesel B100 derivado de óleo de canola;
2. Promover reações de hidroformilação/condensação do biodiesel na presença de aminas primárias;
3. Caracterizar e quantificar os produtos iminados;
4. Utilizar os produtos iminados em reações de redução que não envolvam catalisadores caros;
5. Caracterizar e quantificar os produtos aminados;
6. Adicionar os produtos iminados e aminados em misturas de diesel (tipo B) e biodiesel (B100);
7. Determinar as principais propriedades físico-químicas das misturas obtidas;
8. Determinar as propriedades antimicrobianas dos aditivos em misturas de diesel e de biodiesel.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1. Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB)**

Em 2004, foi lançado pelo Governo Federal o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo primordial de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira. O PNPB consiste em uma parceria público-privada para investimentos em distribuição, pesquisa e produção de novas matérias primas, com a delimitação de metas para tais objetivos. (CASA CIVIL, 2013)

De acordo com a Lei 13.033 de 2014, ficou determinado que todo o diesel comercializado em território nacional deverá ser acrescido de biodiesel B100 em um percentual de 7% (v/v). (CASA CIVIL, 2014) Já em 2016, foi publicada a Resolução ANP Nº 30, onde a proporção de biodiesel adicionada ao diesel subiu para 10%, e continuará a ter incrementos escalonados até chegar ao limite de 30%, no que se conhece por BX30. (ANP, 2016)

### **3.2. Diesel**

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, do Gás Natural e dos Biocombustíveis (ANP), diesel se define como um combustível líquido que tem em sua composição uma mistura complexa de hidrocarbonetos com cadeias entre 8 e 16 carbonos, com quantidades baixas de compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurosos. (ANP, 2018b) O diesel pode ser classificado de acordo com o seu teor de enxofre, o que também tem impacto direto em suas aplicações. Portanto, de acordo com a ANP, o diesel pode ser classificado em (ANP, 2013):

- Diesel S10 – Diesel comercial contendo 10 mg de enxofre para cada Kg de diesel e destinado à frota rodoviária/urbana;

- Diesel S500 – Diesel comercial, contendo 500 mg de enxofre para cada Kg de diesel e destinado à frota rodoviária;
- Diesel S1800 – Diesel comercial, contendo 1800 mg de enxofre para cada Kg de diesel e destinado à frota ferroviária e à geração de energia elétrica.

De acordo com a Lei n. 11.097, de janeiro de 2005, (CASA CIVIL, 2005) todo o óleo diesel comercializado no Brasil deve ser acrescido de biodiesel de modo a diminuir as emissões da frota nacional. Segundo a ANP, o diesel rodoviário/urbano é classificado em (ANP, 2013):

- Diesel tipo A - Diesel ao qual ainda não foi adicionado biodiesel e que, portanto, ainda não pode ser comercializado ao consumidor final.
- Diesel tipo B – Diesel ao qual já foi adicionado 10 % de biodiesel, de acordo com a legislação vigente, (ANP, 2016) estando pronto para ser comercializado ao consumidor final.

### 3.3. Óleo de Canola

Óleo de canola é o nome dado ao extrato oleaginoso obtido dos grãos da canola, uma crucífera geneticamente modificada da espécie *Brassica napus*. (OECD, 1993) É conhecido como um óleo saudável para consumo humano dado seu baixo teor de gorduras saturadas e baixo teor de ácido erúico, responsável pelo acúmulo de gordura ao redor do coração. (ERICKSON, 1990)

O que se conhece como canola é o produto de melhoramentos genéticos na colza (*Brassica napus*) original, endêmica de regiões da Ásia e Europa, e só passou a ser conhecido por canola em 1987, tomando seu nome por derivação de *CAN*adian *Oil Low Acid*, dado seus baixos teores de ácido erúico e eicosanóico (TOMM, 2000), Como pode ser verificado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição do óleo de canola em ácidos graxos, adaptada de ALBUQUERQUE, 2006.

Ácido Graxo	Composição (%)
C 14:0 mirístico	< 0,2
C 16:0 palmítico	2,5-6,5
C 16:1 palmitolêico	< 0,6
C 18:0 esteárico	0,8-3,0
C 18:1 oleico	53,0-70,0
C 18:2 linoleico	15,0-30,0
C 18:3 linolênico	5,0-13,0
C 20:0 araquídico	0,1-1,2
C 20:1 ecoseinóico	0,1-4,3
C 22:0 behêmico	< 0,6
C 22:1 erúcico	< 2,0
C 24:0 lignecérico	< 0,2
C 24:1 tetracosenóico	< 0,2

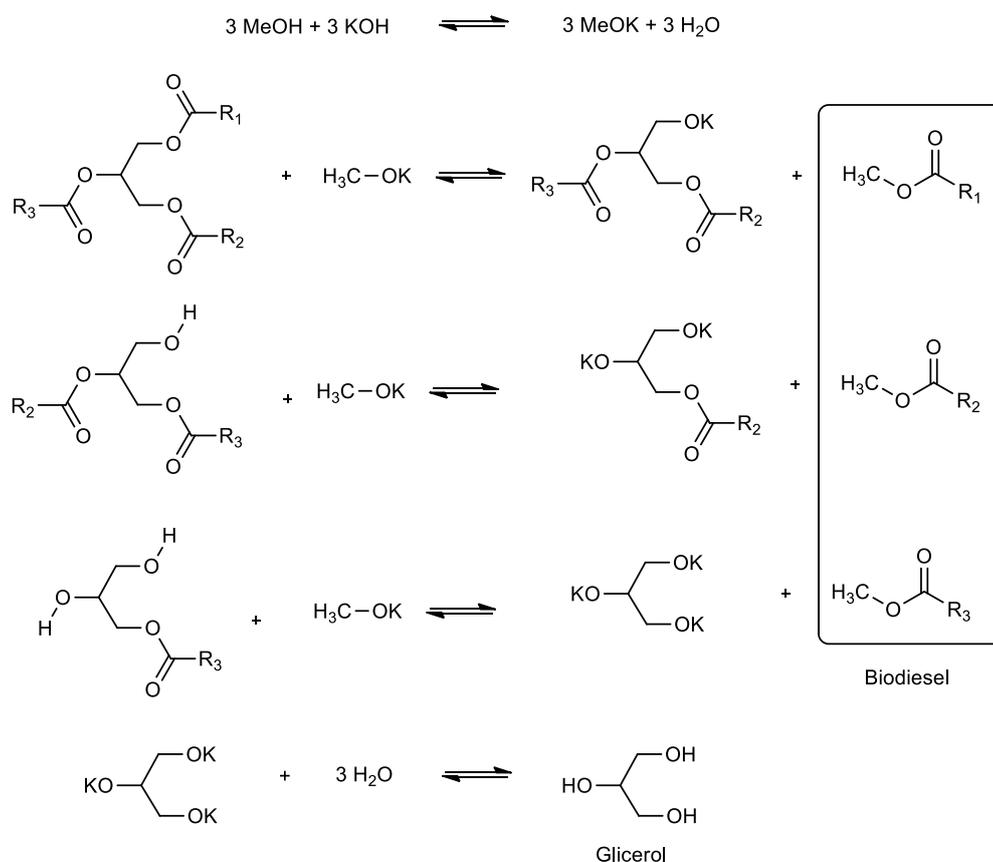
O óleo de canola apresenta em sua composição proporções majoritárias de ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2) e ácido linolênico (18:3), como pode ser verificado na Tabela 1. Dada sua composição rica em cadeias insaturadas, o óleo de canola pode ser utilizado em substituição a outros óleos de origem vegetal, como óleo de soja, de milho, de girassol, de algodão e de amendoim na produção do biodiesel. (LEUNG; WU; LEUNG, 2010)

### 3.4. Biodiesel

Biodiesel é o nome dado à mistura de ésteres de ácido graxo (comumente ésteres etílicos ou metílicos) obtidos a partir de fontes lipídicas renováveis, tais como óleos ou gorduras de origem vegetal, microbiana ou animal, que apresentam propriedades

biodegradáveis enquanto mimetizam as longas cadeias alquílicas vistas nos componentes majoritários do diesel, e que atendem às especificações da ANP. (ANP, 2014) Para a síntese do biodiesel, empregam-se reações de esterificação e/ou transesterificação via catálise ácida ou básica de acordo com as características da fonte lipídica de partida. (LEUNG; WU; LEUNG, 2010)

No caso específico do biodiesel de canola, a reação de transesterificação em meio básico é a mais empregada. Na transesterificação via catálise básica um álcool (normalmente metanol ou etanol) reage com uma base (KOH ou NaOH) formando uma espécie catalítica alcoóxido, que por sua vez reage com os ésteres dos triglicerídeos, liberando os ésteres de ácido graxo e o álcool primário utilizado e glicerol como coproduto (ALBUQUERQUE, 2006), como pode ser visto no Esquema 1.



**Esquema 1.** Transesterificação via catálise básica com metanol e hidróxido de potássio em etapas, onde R1, R2 e R3 são cadeias graxas, adaptado de Albuquerque, 2006.

Em termos estruturais, o biodiesel difere do diesel pela presença de uma parte polar, um éster de ácido graxo, na ponta da cadeia. Tal distinção lhe atribui maior higroscopicidade, tornando-o mais suscetível à degradação microbiana e aumentando a viscosidade se comparado ao diesel. (ATABANI et al., 2012; SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008)

### **3.5. Problemas Associados ao Biodiesel**

A adição de biodiesel ao diesel traz diversos problemas à qualidade do combustível, assim como ao seu armazenamento e combustão. Uma vez que o biodiesel apresenta uma carboxila, a mistura passa a fazer mais ligações de hidrogênio, o que aumenta seu teor aquoso. Com mais água dissolvida no meio, surgem problemas como: a instabilidade hidrológica (favorecimento da separação de fases); o crescimento microbiano; o aumento da densidade; e o aumento da viscosidade; entre outros. Outro problema associado ao uso do biodiesel consiste na diminuição da estabilidade oxidativa devido à maior presença de insaturações nas cadeias graxas do biodiesel, assim como na diminuição do teor de antioxidantes naturais, como enxofre e aromáticos, do combustível final. (BENTO et al., 2004; KARAVLAKIS; STOURNAS; KARONIS, 2010)

O biodiesel por entrar em contato com oxigênio, ser aquecido ou hidratado, pode ser hidrolisado e oxidado, resultando na liberação de álcoois, ácidos carboxílicos e radicais livres. Tais reações levam à diminuição do ponto de fulgor e ao aumento da acidez, danificando tanques de armazenamento, bombas de abastecimento e partes do motor. (KNOTHE, 2007; RAMOS et al., 2009)

Contaminações microbianas são inevitáveis dado o modelo atual de armazenamento de combustíveis em tanques. Uma vez que o combustível entra em contato com água, poeira e microrganismos do meio ambiente, pode ocorrer a

proliferação desenfreada de bactérias e fungos filamentosos, resultando na obstrução de filtros, tubulações e sistemas de injeção, aumento da acidez pela liberação de metabólitos e a degradação do combustível, tirando-o das especificações originais. (BENTO et al., 2004)

### **3.6. Aditivos para Diesel e Biodiesel**

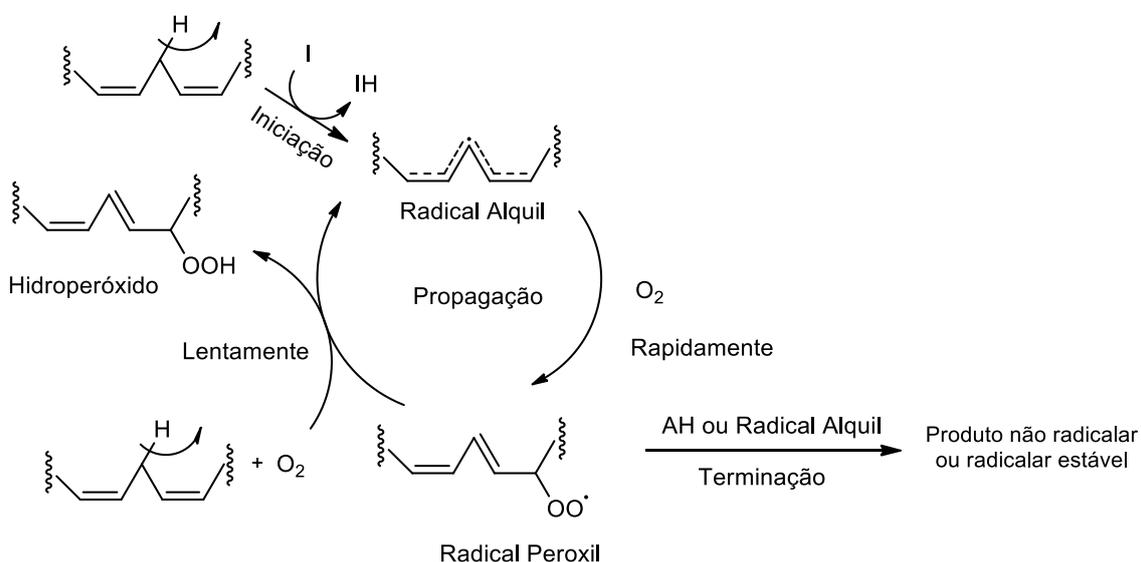
Aditivos para diesel e biodiesel são compostos não presentes na composição original do combustível, que tem como o objetivo a melhoria de suas propriedades. Aditivos para diesel e biodiesel podem ser: melhoradores de número de cetano; melhoradores de lubricidade; antioxidantes; antimicrobianos; melhoradores de fluxo a frio; entre outros. (GURU et al., 2002; RIBEIRO et al., 2007) Em termos estruturais, a função de um aditivo está intrinsecamente relacionada aos grupos químicos presentes, assim como com as interações destes com os componentes do motor ou com microrganismos. (ATC, 2013)

Aditivos devem dispor de algumas características intrínsecas, que incluem a não modificação das propriedades físico-químicas do combustível, ser solúvel no meio que se deseja aditivar e, por fim, deve possuir baixo custo de produção. (RUDNICK, 2017) Recentemente o mercado de aditivos para combustível no Brasil foi desregulamentado pela ANP, não mais sendo necessário o registro e fiscalização de aditivos utilizados em território nacional, passando a ser fiscalizado apenas o combustível final. (ANP, 2017)

#### **3.6.1. Aditivos antioxidantes**

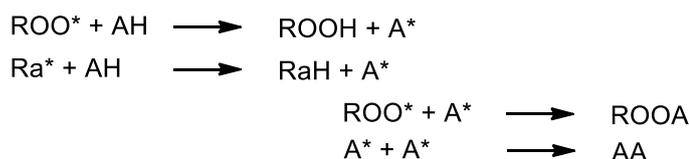
Para a oxidação de uma cadeia graxa insaturada, inicialmente ocorre a iniciação, ou quebra homolítica da ligação carbono-hidrogênio, na posição  $\alpha$  entre duas insaturações, resultando na formação de um radical alquil. O radical alquil ( $Ra^*$ ) pode

interagir com oxigênio rapidamente, dando origem à espécie radical peroxil ( $\text{ROO}^*$ ) ou lentamente, resultando na espécie hidroperóxido ( $\text{ROOH}$ ). Ambas as espécies  $\text{ROO}^*$  e  $\text{ROOH}$  promovem a propagação da cadeia, até que ocorra a terminação. Na terminação, os radicais são capturados por uma espécie antioxidante ( $\text{AH}$ ), por um radical antioxidante ( $\text{A}^*$ ), ou por um radical alquil ( $\text{Ra}^*$ ), resultando em um produto não radicalar, ou radicalar instável. As etapas citadas anteriormente estão exemplificadas de forma esquemática na figura 1. (PULLEN; SAEED, 2012; SCHNEIDER, 2009)



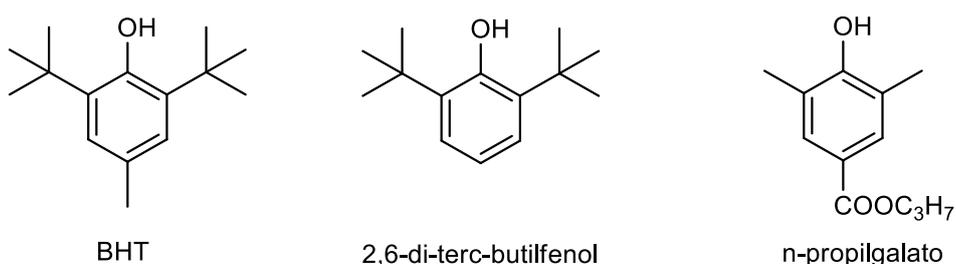
**Figura 1.** Possibilidades de reação de auto-oxidação de ésteres insaturados, na presença de um iniciador I, e terminada com um antioxidante AH. Adaptado de SCHNEIDER, 2009.

Aditivos antioxidantes são substâncias que comumente atuam como espécie de sacrifício, sofrendo oxidação de modo a evitar que outras espécies se oxidem, ou atuando na formação de espécies estáveis, impedindo a propagação radicalar. (BOROSKI et al., 2015) No caso específico de aditivos para biodiesel, os aditivos antioxidantes tendem a ser espécies que sequestram radicais no meio, retardando e/ou inibindo a propagação radicalar, (ROVEDA; TRINDADE, 2018; VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018) como fica exemplificado no esquema 2.



**Esquema 2.** Algumas possibilidades de ação de um antioxidante, onde ROO\* corresponde ao radical peroxil, Ra\* corresponde ao radical alqui, AH é uma molécula antioxidante e A\* corresponde a um radical antioxidante. Adaptado de ROVEDA e TRINDADE (2018).

Moléculas antioxidantes são comumente aromáticas, compostos fenólicos e/ou tem em suas estruturas aminas aromáticas, primárias. (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018) Atualmente não existem antioxidantes comerciais específicos para o biodiesel, sendo utilizados para essa função os já existentes no mercado com aplicação industrial. Na figura 2, estão representados alguns compostos fenólicos e oxigenados como o BHT, o 2,6-di-terc-butilfenol, e o propilgalato, utilizados industrialmente para os mais diversos fins, desde aplicação em cosméticos e fármacos. (KARAVALAKIS; STOURNAS, 2010; VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018)

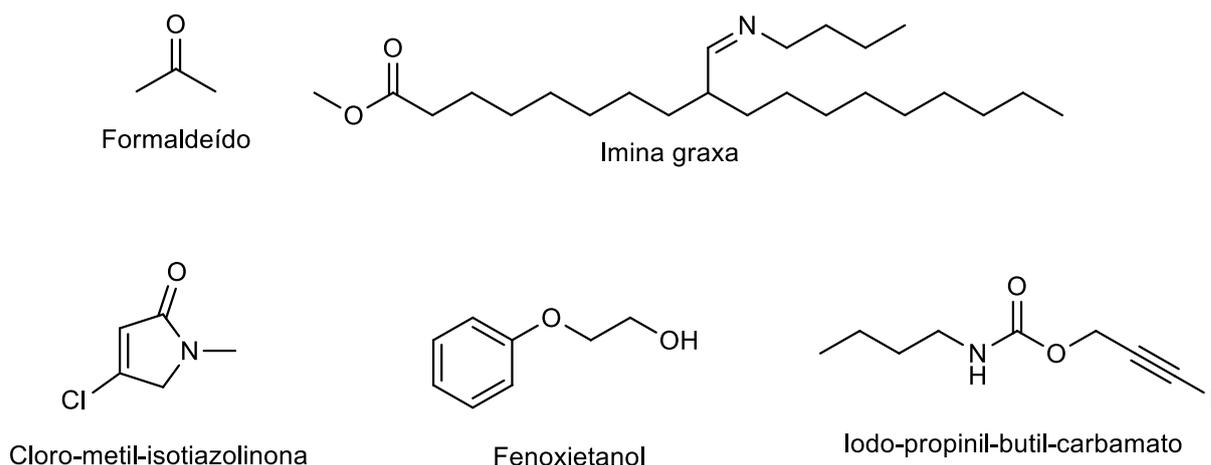


**Figura 2.** Exemplos de aditivos antioxidantes empregados industrialmente.

### 3.6.2. Aditivos antimicrobianos

Contaminações microbianas são tidas como inevitáveis dado o tipo de manuseio e condições de armazenamento dos combustíveis. (DA FONSECA et al., 2019) No entanto, o crescimento microbiológico pode ser contido por meio da utilização de biocidas

ou biostáticos. (ZIMMER et al., 2017) Assim como no caso dos aditivos antioxidantes, não existem aditivos antimicrobianos voltados aos combustíveis e biocombustíveis, sendo utilizados aqueles que já possuem aplicação na indústria farmacêutica, como é o caso para: o formaldeído (SELVARAJU; KHAN; YADAV, 2005); iminas e aminas graxas (RAMALHO et al., 2016); isothiazolas, como a cloro-metil-isotiazolinona (JACOBSON; WILLIAMS, 2000); protonóforos como o fenoxietanol e o ácido benzoico (CHAPMAN, 2003); carbamatos, como o iodo-propinil-butil-carbamato (RIOUX; CICCIGNANI, 2002); entre outros. Exemplos de moléculas com atividade antimicrobiana podem ser verificadas na figura 3.

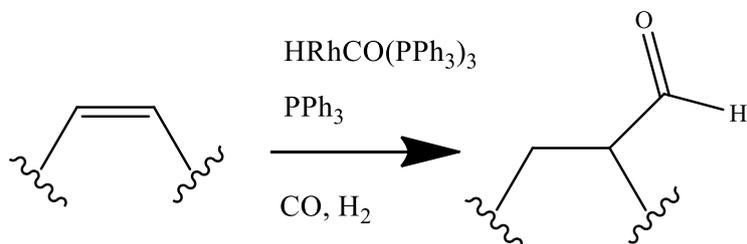


**Figura 3.** Exemplo de moléculas com atividade antimicrobiana.

### 3.7. Reações de Hidroformilação e Condensação

O processo de hidroformilação nada mais é que uma forma específica de carbonilação (inserção de uma carbonila no substrato), em que uma olefina reage com um catalisador na presença de gás de síntese resultando na formação de um aldeído, como pode ser verificado no Esquema 3. Dada a versatilidade de reações de adição à carbonila,

a hidroformilação é um processo bastante utilizado em laboratórios de síntese, assim como na indústria. (BEHR; VORHOLT, 2012; FRANKE; SELENT; BÖRNER, 2012)

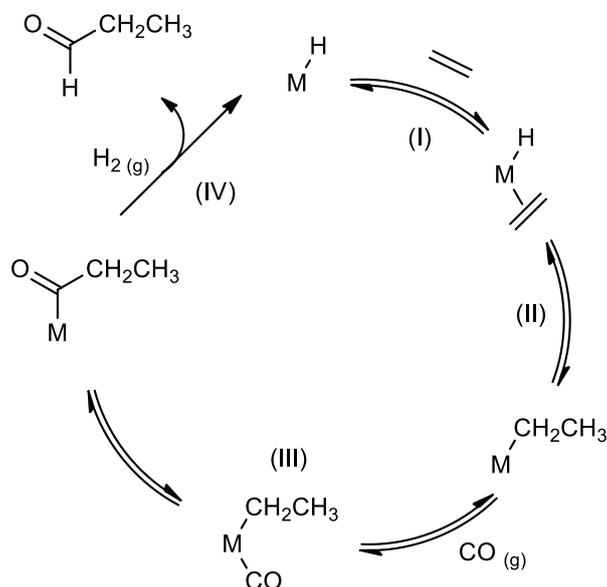


**Esquema 3.** Reação de hidroformilação de uma olefina, adaptada de RAMALHO et al., 2016.

Os estudos relacionados às reações de hidroformilação de olefinas iniciaram-se no final dos anos 1930 com catalisadores de cobalto, pouco seletivos em reações com eteno. (PEIXOTO et al., 2008) Nos anos 1960 surgiram os primeiros estudos de hidroformilação em moléculas de maior complexidade como esteroides e catalisadores contendo rutênio, ósmio, platina, paládio, ferro e outros. (BELLER et al., 1995) Atualmente as reações de hidroformilação são empregadas nas indústrias farmacêutica, agroquímica e de fragrâncias, utilizando catalisadores homogêneos a base de ródio e rutênio, (WHITEKER; COBLEY, 2012) sendo possível o emprego também de catalisadores menos eficientes baseados em ferro e níquel.(FRANKE; SELENT; BÖRNER, 2012)

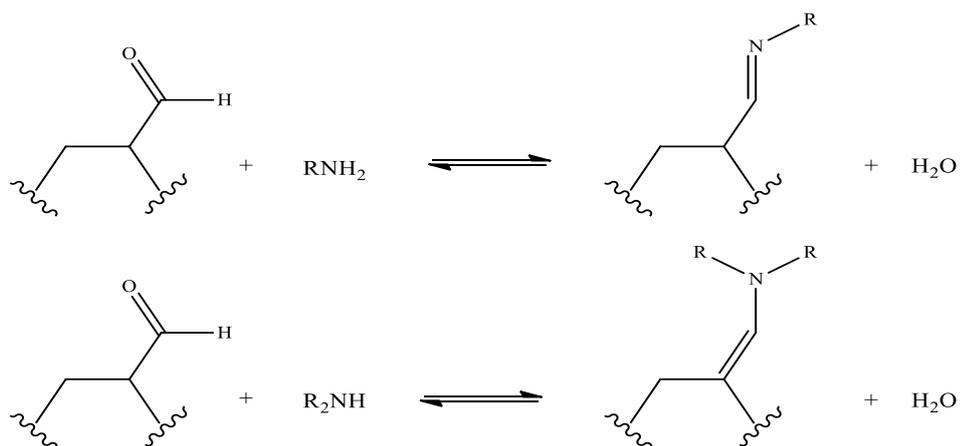
Já o mecanismo de hidroformilação mais aceito, foi proposto em 1961 por Heck e Breeslow utilizando um catalisador de cobalto, e reforçado em 1970 por Wilkinson utilizando  $\text{HRh(CO)(Ph}_3)_3$  como catalisador. (WILKINSON; BROWN, 1970) O ciclo catalítico proposto consiste em 4 etapas, sendo elas: (I) coordenação na olefina em um sítio vacante de um complexo metal-hidreto; (II) inserção da olefina na ligação metal-hidreto; (III) coordenação e inserção do CO na ligação metal-carbono; e (IV) adição

oxidativa do  $H_2$  seguido pela eliminação reductiva do aldeído. O ciclo catalítico pode ser verificado no Esquema 4.



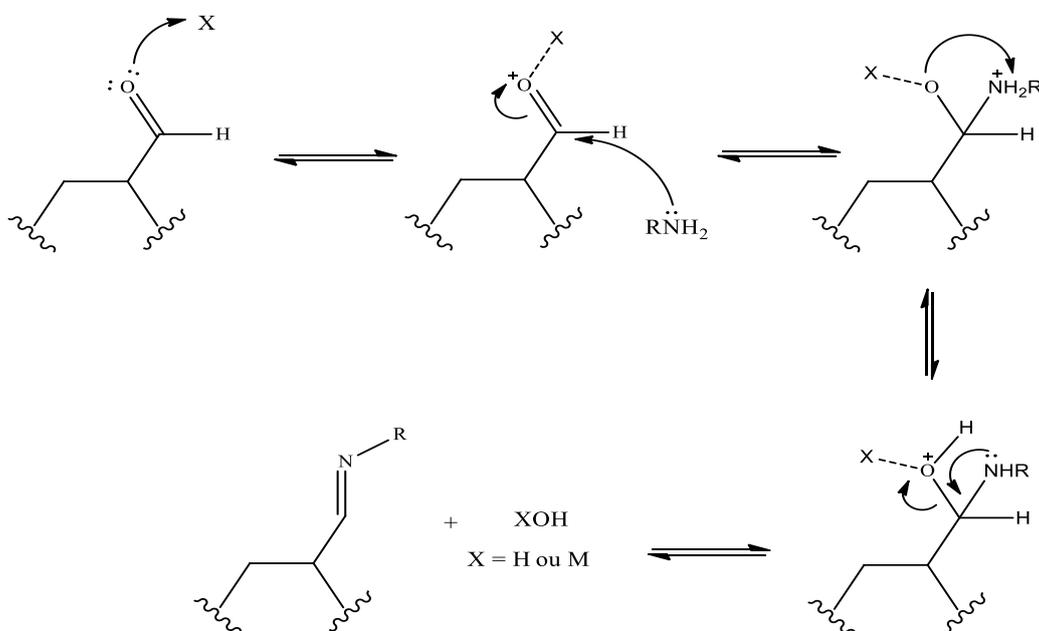
**Esquema 4.** Ciclo catalítico mais aceito para o processo de hidroformilação, adaptado de RAMALHO, 2010.

Aldeídos são considerados grupos funcionais altamente reativos, e na presença de aminas podem reagir facilmente. (MCMURRY, 2012) A condensação de aminas primárias com aldeídos resulta na formação de iminas, enquanto a condensação com aminas secundárias resulta na formação de enaminas, como exemplificado no Esquema 5. (RAMALHO et al., 2016)



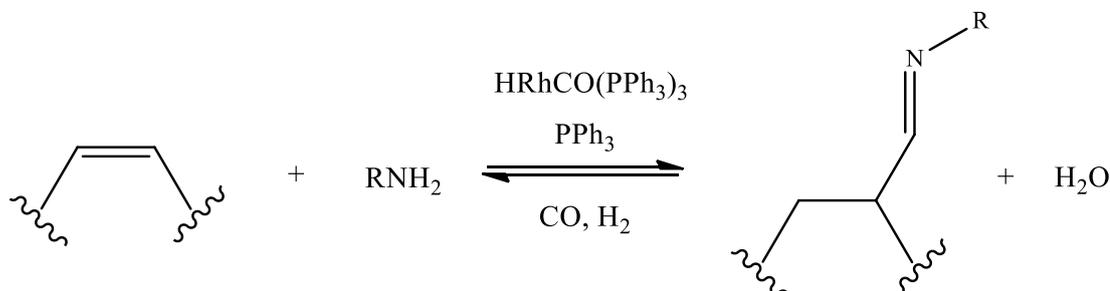
**Esquema 5.** Condensação de aldeídos com aminas primárias e secundárias, adaptado de RAMALHO et al., 2016.

Na formação de iminas um aldeído protonado (ou complexado com um metal) sofre uma adição nucleofílica da amina, o intermediário tetraédrico formado, dito semiacetal, sofre desidratação resultando na imina final, em um processo reversível, como pode ser verificado no esquema 6. (MCMURRY, 2012; RAMALHO et al., 2016)



**Esquema 6.** Mecanismo da reação de condensação de um aldeído com uma amina primária, adaptado de MCMURRY, 2012.

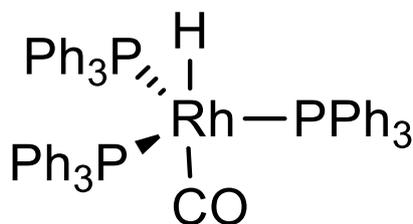
As reações de hidroformilação e condensação podem, portanto, ser simplificadas em um único esquema como visto no Esquema 7.



**Esquema 7.** Reação de hidroformilação/condensação na presença de aminas primárias.

### 3.7.1. Catalisador $HRhCO(PPh_3)_3$

Para aplicação industrial os ligantes trifenilfosfina são os mais utilizados dada a sua elevada atividade. (FRANKE; SELENT; BÖRNER, 2012) Catalisadores de ródio modificados com trifenilfosfina, como o  $HRhCO(PPh_3)_3$  apresentado na figura 4, possuem diversas vantagens se comparados a catalisadores de cobalto não complexados com trifenilfosfina. Entre elas, estão a maior seletividade, a menor formação de produtos hidrogenados e aldolizados, além de utilizar temperaturas reacionais menores. (BHANAGE et al., 1997; CAPORALI et al., 2003)



**Figura 4.** Catalisador de ródio utilizado no presente estudo.

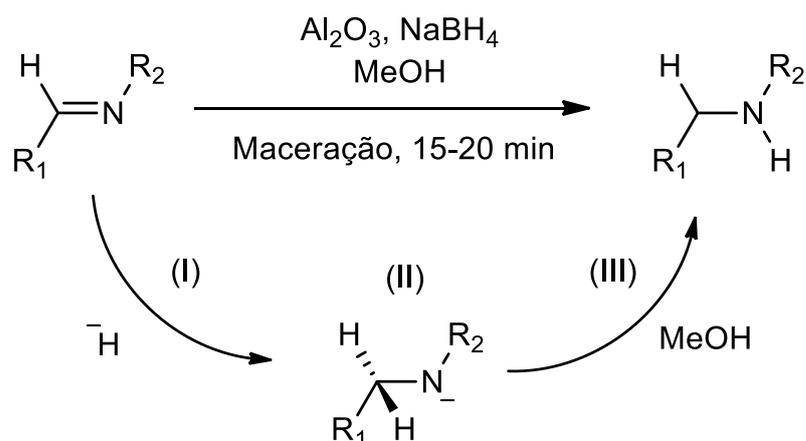
Em termos de regioseletividade, observa-se que catalisadores complexados com trifenilfosfina apresentam maiores taxas de conversão e de seletividade quando utilizados na presença de um excesso de ligante trifenilfosfina livre em solução, uma vez que o mesmo pode repor os ligantes lixiviados durante o ciclo catalítico, deslocando o equilíbrio no sentido da formação dos complexos ativados. (ANDERSON; CAMPI; JACKSON, 1991; CAPORALI et al., 2003)

### **3.8. Redução das Iminas**

Métodos comuns para a obtenção de aminas secundárias envolvem a aminação redutiva de compostos carbonilados simples, como aldeídos e cetonas, diretamente de um ataque por amina simples, ou pela obtenção de iminas que em seguida sofrem redução para aminas. (TABANE; SINGH, 2014) A síntese de aminas secundárias partindo de iminas caracterizam um tópico bastante estudado e com uma vasta aplicação em síntese orgânica. (BYUNG; SANG, 2005)

Em reações de redução de iminas, observa-se o emprego de metais, (TSUKINOKI et al., 1998), ácidos de Brønsted, (RUEPING et al., 2005) organometálicos (WILLS, 2016) e hidretos metálicos, (BYUNG; SANG, 2005) além de condições convencionais, a elevadas pressões e temperaturas empregando solventes orgânicos, e condições ditas não convencionais, como redução em forno de micro-ondas, reações em meio aquoso, reações sem solvente, reações no estado sólido e reações sob irradiação ultrassônica. (KUMAR et al., 2012; TABANE; SINGH, 2014; VARMA, 1999)

Reações de redução de iminas por meio de maceração com alumina e borohidreto de sódio são, alternativas consideravelmente verdes, não complexas e baratas, tornando-as atraentes à utilização industrial, e podem ser exemplificadas como o representado no esquema 8. (KAZEMI; KIASAT; SARVESTANI, 2008; TABANE; SINGH, 2014)



**Esquema 8.** Reação de redução de iminas e mecanismo de redução, adaptado de TABANE e SINGH, 2014.

O mecanismo da reação de redução da imina com alumina e borohidreto de sódio, como verificado no Esquema 8, consiste em: (I) adição de um íon hidreto ao carbono alfa ao nitrogênio da imina; (II) deslocamento da carga negativa ao nitrogênio; (III) retirada de um próton da molécula de metanol para a estabilização da molécula.

## **4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

## **4.1. Síntese e caracterização dos aditivos.**

### **4.1.1. *Transesterificação do óleo de canola***

Para a síntese do biodiesel de canola, utilizou-se uma metodologia adaptada de ALBUQUERQUE, 2006, em que 200 g de óleo de canola foram secos utilizando um balão de 2 L sob pressão reduzida. Em um béquer, foi dissolvido 1% em massa de hidróxido de potássio (2 g) em 80 mL de metanol, resultando na formação da espécie catalítica metóxido de potássio. Em seguida, a solução alcoólica de metóxido de potássio foi adicionada ao balão com o óleo seco e a mistura mantida sob forte agitação durante 3 h a temperatura ambiente.

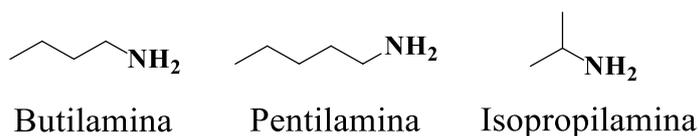
Passadas as 3 h de reação, verificou-se a formação de duas fases distintas, uma fase inferior de coloração castanha, também conhecida como fase glicerínica, contendo o glicerol formado e o excesso de metanol, e uma fase superior de coloração amarelada onde estavam presentes o biodiesel e o óleo de canola não reagido. A mistura obtida foi então transferida a um funil de separação e teve sua fase glicerínica descartada. A seguir, o biodiesel foi lavado 20 vezes com água destilada, em volumes de 100 mL, de modo a retirar quaisquer traços de glicerina, catalisador e metanol. Após a lavagem, adicionou-se  $MgSO_4$  para retirar o excesso de água presente no meio, o produto foi filtrado em alumina básica, para garantir a total ausência da espécie catalítica, e seco sob pressão reduzida.

Para garantir a total conversão do óleo em biodiesel, o mesmo procedimento descrito acima foi repetido utilizando agora 1 g de hidróxido de potássio e 40 mL de metanol. O produto final foi armazenado em geladeira sob atmosfera inerte de  $N_2$ , ou congelado em freezer também sob atmosfera inerte de  $N_2$  para evitar possíveis degradações do material. A conversão do óleo de canola em biodiesel de canola foi verificada por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear no núcleo de  $H^1$

(RMN H<sup>1</sup>) e espectroscopia de infravermelho (IV). O número de insaturações do biodiesel foi determinado por meio de RMN H<sup>1</sup>.

#### 4.1.2. *Hidroformilação e Condensação*

Após determinado o número de insaturações do biodiesel, a reação de hidroformilação/condensação foi dimensionada de acordo com dados obtidos a partir da literatura. (RAMALHO et al., 2016) Para tanto, foram pesados 0,04 g de HRhCO(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e 0,11 g de PPh<sub>3</sub> e transferidos diretamente para o copo de vidro de um reator de 100 mL dotada de um agitador magnético. Em um recipiente separado, foram misturados 8 mL do biodiesel de canola com 2,5 eq., relativo ao número de insaturações, de uma amina de interesse, já previamente destilada, e em excesso para garantir rendimentos elevados. As aminas primárias utilizadas variaram entre isopropilamina, pentilamina e butilamina, as quais estão representadas na figura 5. Em seguida, o reator foi devidamente fechado e teve uma de suas saídas ligadas a uma linha de N<sub>2</sub>, enquanto uma segunda saída permanecia aberta. O fluxo de nitrogênio foi aberto em uma vazão média e, com o auxílio de uma seringa, a mistura de biodiesel e amina foi disposta dentro do copo do reator através da segunda saída do reator. A seguir, as saídas foram fechadas, o reator foi pressurizado com 28 bar de CO e 14 bar de H<sub>2</sub>, e aquecido a 100 °C sob forte agitação magnética por 6 h.

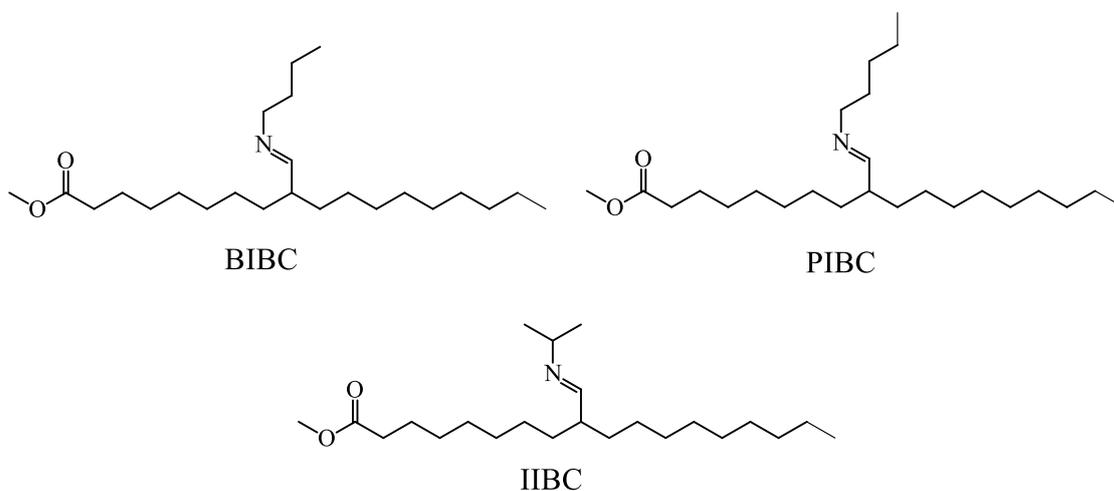


**Figura 5.** Aminas utilizadas no processo de hidroformilação/condensação

Passadas as 6 h de reação, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente, teve a sua pressão aliviada e foi ligado a uma linha de vácuo para a destilação do excesso de

amina a temperaturas não superiores a 40 °C. Após a destilação, a mistura obtida foi filtrada lentamente em uma coluna de 2 cm de diâmetro, com 6 cm de alumina básica utilizando ciclohexano como eluente. A solução obtida foi então rota-evaporada, seca sob pressão reduzida e o produto final armazenado em balões sob atmosfera inerte.

Dada a composição majoritária do biodiesel de canola em cadeias graxas monoinsaturadas, considera-se que os produtos, apesar de em uma mistura complexa, também apresentem como produtos majoritários metil-oleatos monosubstituídos que, para fins de simplificação, serão considerados como os representados na Figura 6. Aos produtos foram atribuídas abreviaturas de acordo com as aminas utilizadas no processo de hidroformilação/condensação, sendo eles: BIBC para Butilimina.Biocanola; PIBC para Pentilimina.Biocanola; e IIBC para Isopropilimina.Biocanola. Os espectros de RMN  $H^1$ , RMN  $C^{13}$  e infravermelho dos produtos iminados seguem nos apêndices A ao I.

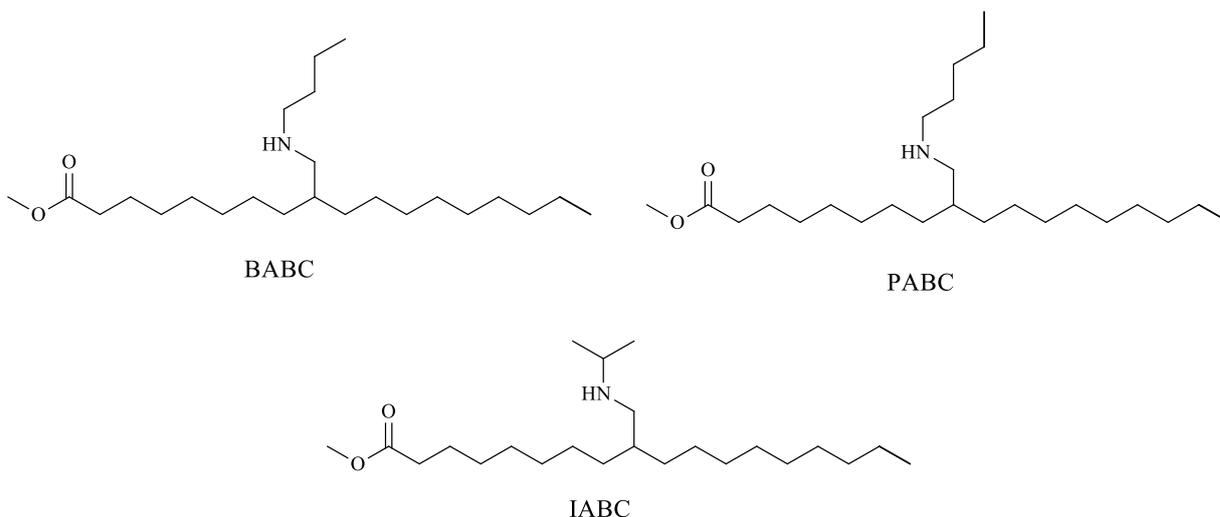


**Figura 6.** Produtos iminados majoritários obtidos a partir do biodiesel de canola.

### **4.1.3. Redução dos Derivados Iminados**

Para a redução dos produtos iminados, foi utilizada uma metodologia adaptada de TABANE (2014). Para tanto, foram pesados 4,20 g de alumina básica e 0,342 g de  $\text{NaBH}_4$ , os quais foram dispostos em um almofariz no qual a mistura foi homogeneizada. À mistura foram então adicionados 1,0 g do produto iminado seco e 15 gotas de metanol, seguido de uma maceração vigorosa por um período de 1 h. Passada a maceração, a mistura foi disposta em um funil de placa sinterizada e extraída com éter etílico. O extrato obtido foi rota-evaporado e seco sob pressão reduzida para obter o produto final, que foi armazenado em balões sob atmosfera inerte.

Assim como no caso dos produtos iminados, espera-se que os produtos, apesar de comporem uma mistura complexa, também apresentem como componentes majoritários metiloleatos monosubstituídos que, para fins de simplificação, serão considerados como os representados na Figura 7. Aos produtos, foram atribuídas abreviaturas de acordo com os produtos iminados de partida, sendo eles: BABC, para Butilamina.Biocanola; PABC para Pentilamina.Biocanola; e IABC para Isopropilamina.Biocanola. Os espectros de RMN  $\text{H}^1$ , RMN  $\text{C}^{13}$  e infravermelho dos produtos aminados seguem nos apêndices J ao R.



**Figura 7.** Produtos aminados majoritários obtidos a partir da redução dos produtos BIBC, PIBC e IIBC.

#### 4.1.4. Ressonância Magnética Nuclelar (Caracterização)

Para a caracterização dos compostos sintetizados foi utilizado um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Varian 300 MHz equipado com uma sonda Varian 5 mm. ATB (1H/19F/X e PFG), nos núcleos de  $H^1$  e  $C^{13}$ , utilizando clorofórmio deuterado ( $CCl_3D$ ) como solvente, com sinais referenciados por TMS, número de scans em  $H^1$  igual a 16 e número de scans em  $C^{13}$  igual a 1000.

#### 4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear (Quantificação)

Para a quantificação dos hidrogênios lábeis das iminas obtidas, foi utilizado um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Anasazi EFT-60 de 60 MHz equipado com uma sonda de 5 mm. No núcleo de  $H^1$ , com os sinais referenciados por TMS e número de scans igual a 16.

Para a quantificação dos hidrogênios  $\alpha$  às aminas obtidas, foi utilizado um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Broker 600 MHz equipado com uma sonda Bruker 5 mm. BBFO, nos núcleos de  $H^1$ , utilizando clorofórmio deuterado ( $CCl_3D$ ) como solvente, com sinais referenciados por TMS e número de scans em  $H^1$  igual a 16.

#### 4.1.5.1. Método de quantificação

Para a quantificação dos produtos iminados e aminados foi empregada uma metodologia descrita na literatura, (MENDES; GREGÓRIO; ROSA, 2005; RAMALHO et al., 2016) onde se faz uso das áreas das integrais dos picos de interesse, sendo estes normalizados em função de um padrão interno, no caso, a metila do éster. A normalização pela metila do éster é possível dada a total conversão do óleo em biodiesel. Inicialmente determinou-se o número de duplas ligações contidas no biodiesel (NDL) pela equação 1, e pela variação do número de ligações ( $\Delta NDL$ ) foi possível verificar a conversão das reações de iminação e aminação, seguindo a equação 2.

$$NDL = \frac{B}{\frac{A}{3}}$$

**Equação 1.** Cálculo do número de duplas ligações no biodiesel.

Na equação 1, o termo B corresponde à área da insaturação verificada nos espectros de RMN de  $H^1$  de 60 e de 600 MHz, que é normalizado por 2, dada a presença de 2 hidrogênios em uma insaturação. Já o termo A corresponde à área do pico da metila do éster, valor normalizado por 3 dada a presença de 3 H nessa metila. Na equação 2, pela comparação dos valores de  $NDL$  antes e depois da reação é possível calcular a conversão, sendo  $NDL_i$  o número de duplas ligações inicial e  $NDL_f$  o número de duplas ligações final.

$$Conversão (\%) = \frac{NDL_i - NDL_f}{NDL_i} \times 100$$

**Equação 2.** Cálculo da conversão nos produtos iminados e aminados.

Os valores de seletividade para as mostras iminadas foram calculados por meio da equação 3, levando em consideração os hidrogênios de imina normalizados em função da metila do éster, enquanto as seletividades das amostras aminadas foram determinadas por meio da equação 4, levando em consideração os hidrogênios  $\alpha$  à amina formada em função da metila do éster.

$$Seletividade (\%) = \frac{\frac{C}{A}}{\frac{3}{3}} \times 100$$

**Equação 3.** Cálculo da seletividade nos produtos iminados.

$$Seletividade (\%) = \frac{\frac{D}{2}}{\frac{A}{3}} \times 100$$

**Equação 4.** Cálculo da seletividade nos produtos aminados.

Na equação 3, o valor de C corresponde à área do único pico do hidrogênio de imina presente (apresenta forma de duplete), normalizado por 1. A corresponde à área do pico da metila do éster normalizada por 3. Já na equação 4, D corresponde à área do pico dos hidrogênios  $\alpha$  à amina formada (apresentam forma de duplete), normalizada por 2. E A corresponde à área do pico da metila do éster normalizada por 3.

Por fim, os valores de rendimento encontrados foram determinados utilizando a equação 5.

$$Rendimento (\%) = \frac{Conversão \times Seletividade}{100}$$

**Equação 5.** Cálculo do rendimento para os produtos iminados e aminados.

#### **4.1.6. Espectroscopia de Infravermelho**

Os espectros de infravermelho foram adquiridos utilizando um espectrômetro Shimadzu FT-IR Prestige, célula de reflexão total atenuada (ATR) Miracle, com janela espectral de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , número de scans igual a 32, resolução igual a 4 e método de apodização Happ-Genzel.

### **4.2. Preparo das misturas e determinação das propriedades físico-químicas/antimicrobianas**

#### **4.2.1. Preparo das Misturas**

As 13 misturas de diesel e 13 misturas de biodiesel foram preparadas em provetas de vidro de 500 mL e 10 mL no caso das amostras de diesel, e em provetas de vidro de 50 mL e 10 mL no caso das amostras de biodiesel.

#### **4.2.2. Misturas de Diesel**

As misturas de diesel foram preparadas utilizando os aditivos sintetizados e diesel comercial adquirido em um posto de combustíveis, posteriormente caracterizado, e armazenadas em frascos de vidro onde foram congeladas até o momento das análises.

#### **4.2.3. Misturas de Biodiesel**

As misturas de biodiesel foram preparadas utilizando os aditivos e biodiesel de canola sintetizado em nosso laboratório pela reação do óleo de canola com metanol e hidróxido de potássio, devidamente caracterizadas e armazenadas em frascos de vidro onde foram congeladas até o momento das análises.

No preparo da mistura de 2,6-di-terc-butilfenol, foi inicialmente determinado qual seria o equivalente molar a 1,0 % de aditivo em biodiesel e, para tanto, extrapolações se fizeram necessárias. Para o cálculo, foi pesado um volume de 0,2 mL do produto iminado BIBC e, com o valor da massa, fizemos a suposição de que o 100% seria de aditivo monohidroformilado. Partindo de tais suposições, o valor em mols de 2,6-di-terc-butilfenol seria de  $3,65 \times 10^{-4}$ , o equivalente a 75 mg. A massa de 2,6-di-terc-butilfenol foi então pesada e dissolvida em 20 mL de biodiesel sintetizado.

#### **4.2.4. Estabilidade Oxidativa Acelerada**

Os diagramas de estabilidade oxidativa foram registrados utilizando um equipamento Metrohm Pensalab 873 Biodiesel Rancimat de acordo com a norma EN14112. Para tanto, foram utilizado 3 g de amostra exposta a um fluxo de ar, de  $10 \text{ L.h}^{-1}$ , e temperatura de  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tal método é especificado pela ANP para teses de oxidação acelerada em amostras de biodiesel.

#### **4.2.5. Faixa de Fusão**

As faixas de fusão das misturas preparadas em diesel e em biodiesel foram mensuradas por meio de um Shimadzu DSC-60 calibrado com padrões de Zn e In sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ , com as amostras contidas em células de alumínio contendo de 3 a 8 mg de amostra e resfriadas com nitrogênio líquido. As curvas de aquecimento da câmara contendo a amostra e padrão variaram de  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  sob taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

#### **4.2.6. Ensaio de Viscosidade**

Para a aquisição dos dados de viscosidade cinemática, foram utilizados um viscosímetro de Ostwald com constante de  $0,008203 \text{ mm}^2.\text{s}^{-2}$  para as amostras de mistura

de biodiesel, e um viscosímetro de Ubbelohde com constante de  $0,004920 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$  para as amostras de diesel, ambos submersos em um banho termostático Herzoo Visco Bath modelo HVB 438 mantido constante à temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , com o intervalo de tempo do escoamento registrado por meio de um cronômetro Unilab modelo RS-008.

#### **4.2.7. Ensaio de Densidade**

Os dados de densidade das amostras foram registrados por meio de um equipamento Anton Paar Stabinger Viscosimeter modelo SVM 3000 utilizando apenas a função densímetro do equipamento. Nas análises foram obtidos os dados de densidade às temperaturas de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (para a obtenção da densidade a  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  por meio de regressão linear).

#### **4.2.8. Destilação à Pressão Atmosférica**

As temperaturas de destilação das amostras de diesel foram determinadas por meio de um destilador a pressão atmosférica Herzog modelo HDA 627, utilizando 100 mL de mistura de diesel, e seguindo as especificações do método descrito na ASTM D 86.

#### **4.2.9. Índice de Cetano Calculado**

O índice de Cetano das misturas de diesel foi calculado, tendo como referência a ASTM D 4737, de acordo com a seguinte equação:

$$\begin{aligned}CCI = & 45,2 + (0,0892)(T_{10N}) + [0,131 + (0,901)(B)][T_{50N}] \\ & + [0,0523 - (0,420)(B)][T_{90N}] + [0,00049][(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] \\ & + (107)(B) + (60)(B)^2\end{aligned}$$

**Equação 6.** Cálculo do índice de cetano pela norma ASTM D 4737

Onde,

$CCI$  = Índice de Cetano Calculado por equação de quatro variáveis;

$D$  = Densidade da amostra a 15 °C em g. mL<sup>-1</sup>;

$DN = D - 0,85$ ;

$B = [e^{(-3,5)(DN)}] - 1$ ;

$T_{10}$  = Temperatura de recuperação de 10 % do volume destilado, determinado pelo método ASTM D 86 e corrigido para pressão atmosférica;

$T_{10N} = T_{10} - 215$ ;

$T_{50}$  = Temperatura de recuperação de 50 % do volume destilado, determinado pelo método ASTM D 86 e corrigido para pressão atmosférica;

$T_{50N} = T_{50} - 260$ ;

$T_{90}$  = Temperatura de recuperação de 90 % do volume destilado, determinado pelo método ASTM D 86 e corrigido para pressão atmosférica;

$T_{90N} = T_{90} - 310$ .

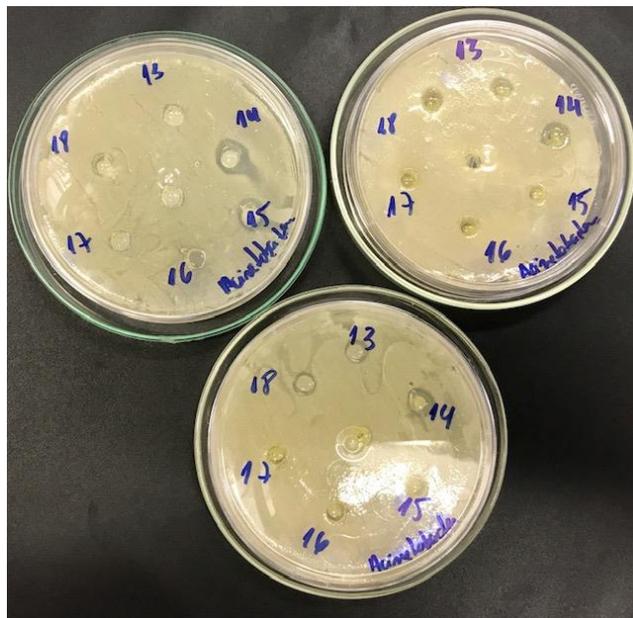
#### **4.2.10. Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível**

Os inóculos bacterianos e fungicos tiveram as suas concentrações determinadas por meio de espectros de UV-Vis determinados com um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 na faixa de 200-800 cm<sup>-1</sup> (visível).

#### **4.2.11. Testes Biológicos**

As misturas em diesel e biodiesel foram testadas para atividade antimicrobiana (potencial biocida ou bioestático) em fungos e bactérias comumente encontradas em tanques de combustível ou no ambiente em geral. (GAYLARDE; BENTO; KELLEY,

1999) Para tanto, foi empregado o teste de difusão em ágar (BARRY, 1985; RIOS; VILLAW, 1988) por meio da perfuração de orifícios no ágar, já inoculado com o microorganismo de interesse. Aos orifícios no ágar foram adicionadas as misturas, que após um período de incubação puderam apresentar, ou não, um halo de inibição, como exemplificado pela figura 8. Entre os microorganismos testados, estão os fungos filamentosos: *Aspergillus niger* e *Aspergillus fumigatus*. E as bactérias: *Bacillus subtilis* e *Acinetobacter sp.*



**Figura 8.** Placas contendo as misturas e *Acinetobacter sp.* após o período de incubação.

#### **4.2.11.1. Preparo do Ágar**

O ágar foi preparado por meio da mistura de Ágar Nutriente com água destilada em excesso. A mistura obtida foi aquecida até a total dissolução do ágar, que em seguida foi autoclavada durante 1 h para garantir total esterilidade do meio. Após autoclavagem volumes de 20 mL da mistura de ágar foram adicionados a placas previamente esterilizadas, em uma capela de fluxo laminar com o sistema UV ligado. Após o preparo, as placas foram armazenadas na geladeira por um período de 24 a 36 h.

#### **4.2.11.2. Preparo do Inoculo**

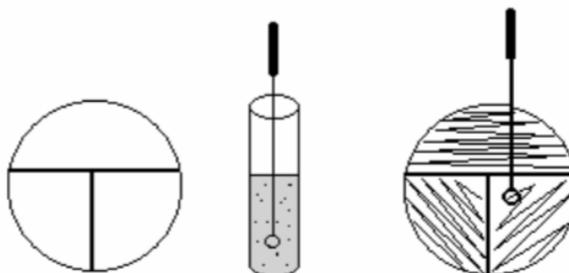
As suspensões bacterianas utilizadas, com *Bacillus subtilis* e *Acinetobacter* sp., foram preparadas partindo de colônias de bactéria cultivadas em caldo nutritivo por 24 h a 35 °C, isoladas em placas de Petri e dispersas em solução salina estéril 0,85%. As concentrações bacterianas nas soluções foram comparadas com um padrão 0,5 na escala nefelométrica de McFarland, o que corresponde à concentração de  $1,5 \times 10^8$  UFC.mL<sup>-1</sup>, medido a 580 nm, com absorvância padronizada por meio de um espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis) entre 0,08 e 0,10. (STAMDARDS, 2010; WAYNE, 2011)

Já as suspensões com esporos de fungos filamentosos *Aspergillus niger* e *Aspergillus fumigatus* foram preparadas partindo de meios de cultura com os fungos previamente isolados em bata-dextrose, por um período de 5 dias a 35 °C, e suspensos em solução salina estéril 0,85%. As concentrações celulares das soluções obtidas, mantidas entre  $0,4$  a  $5,0 \times 10^4$  UFC.mL<sup>-1</sup>, foram medidas por meio de um UV-Vis, padronizando a absorvância em torno de 0,05 a 0,08 em 530 nm. (STAMDARDS, 2010; WAYNE, 2011)

#### **4.2.11.3. Inoculação e Teste das Misturas**

Os testes com as misturas seguiram metodologias pré-estabelecidas e bem fundamentadas na literatura. (BARRY, 1985; RIOS; VILLAW, 1988) As suspensões preparadas, ou inóculos, foram semeadas sobre as respectivas placas contendo ágar utilizando *swabs* estéreis. A técnica de semeadura é também conhecida como estriamento, onde basicamente se busca obter um crescimento microbiano uniforme por toda a superfície do ágar, o que pode ser exemplificado pela figura 9. Passada a inoculação, com o auxílio de uma pipeta de vidro foram feitos pequenos orifícios com 6 mm de diâmetro

por toda a placa, mantendo sempre um orifício central a ser utilizado como um branco (contendo apenas o diesel ou biodiesel, de acordo com o tipo de mistura a ser testada).



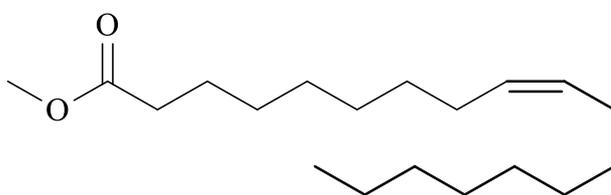
**Figura 9.** Técnica de inoculação (ou semeadura). Adaptado de apostila de testes biológicos do LMC.

Nos orifícios da placa, foram então dispostos de forma organizada 100  $\mu$ L de cada mistura de interesse, respeitando sempre o espaço de possíveis halos de inibição microbianos, com todos os testes sendo repetidos em triplicata. Passada a disposição das amostras, as placas foram tampadas, envoltas em filme de PVC e armazenadas em temperatura ambiente (30-35  $^{\circ}$ C) por 1 semana. Após 1 semana, os respectivos halos de inibição foram aferidos utilizando um paquímetro digital, onde apenas foram considerados os valores superiores a 10 mm. (COSTA et al., 2018; RAMALHO et al., 2016)

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 5.1. Transesterificação do Óleo de Canola

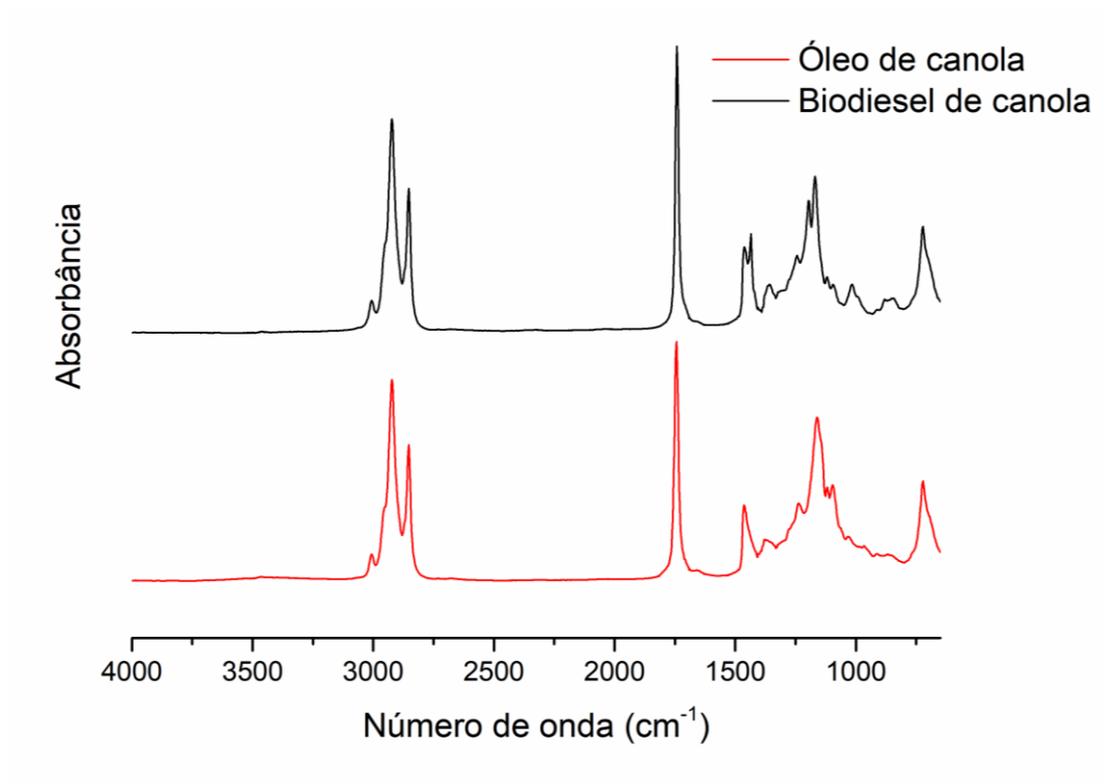
Dada a sua composição (em ácidos graxos), o biodiesel de canola possui cadeias majoritárias de éster de ácido oleico, cerca de 70% da composição, o qual possui apenas uma insaturação na cadeia graxa, como pode ser visto na figura 10. (ALBUQUERQUE, 2006) A escolha de um biodiesel com menor número de insaturações se deu pela maior facilidade de interpretar fenômenos que possam ocorrer no produto final, como atividade anticongelante, atividade antioxidante ou atividade antimicrobiana.



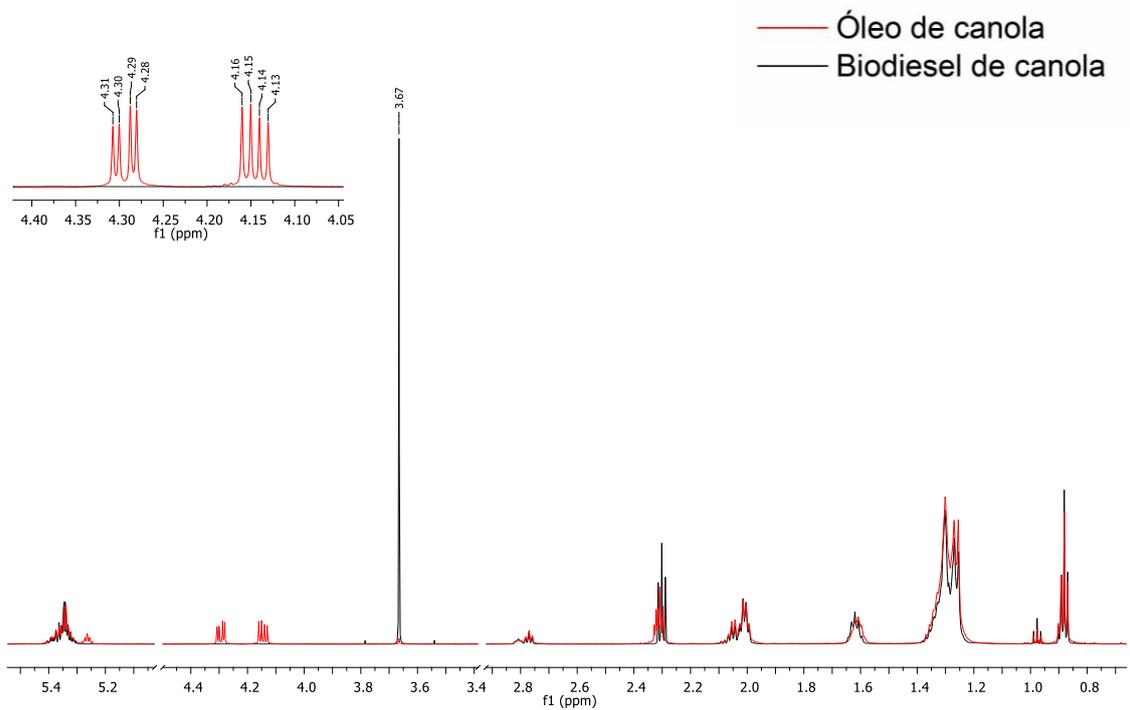
**Figura 10.** Estrutura do metil-oleato, componente majoritário do biodiesel de canola.

Pelo espectro de infravermelho, apresentado na figura 11, não é possível verificar o surgimento ou desaparecimento de nenhuma banda característica, sendo que a banda do estiramento C=O apresentou um pequeno deslocamento, passando de  $1743\text{ cm}^{-1}$  no óleo para  $1741\text{ cm}^{-1}$  no biodiesel. O valor encontrado para os estiramentos das carbonilas são coerentes com o esperado, dada a modificação de um éster em outro, sendo os valores afetados apenas pelo efeito de cadeia, superiores no óleo. Já quanto às bandas abaixo de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , as mesmas caracterizam o que se conhece como região *fingerprint*, sendo esta característica para cada molécula e demasiadamente complexa para ser analisada.

Pelo espectro de RMN  $\text{H}^1$  do biodiesel de canola, Figura 12, pode-se aferir a total conversão do óleo em biodiesel dado o desaparecimento da banda de hidrogênios correspondentes aos hidrogênios internos do glicerol em 4,40 e 4,15 ppm, e pelo surgimento do pico de hidrogênios metílicos desblindados em 3,67 ppm.



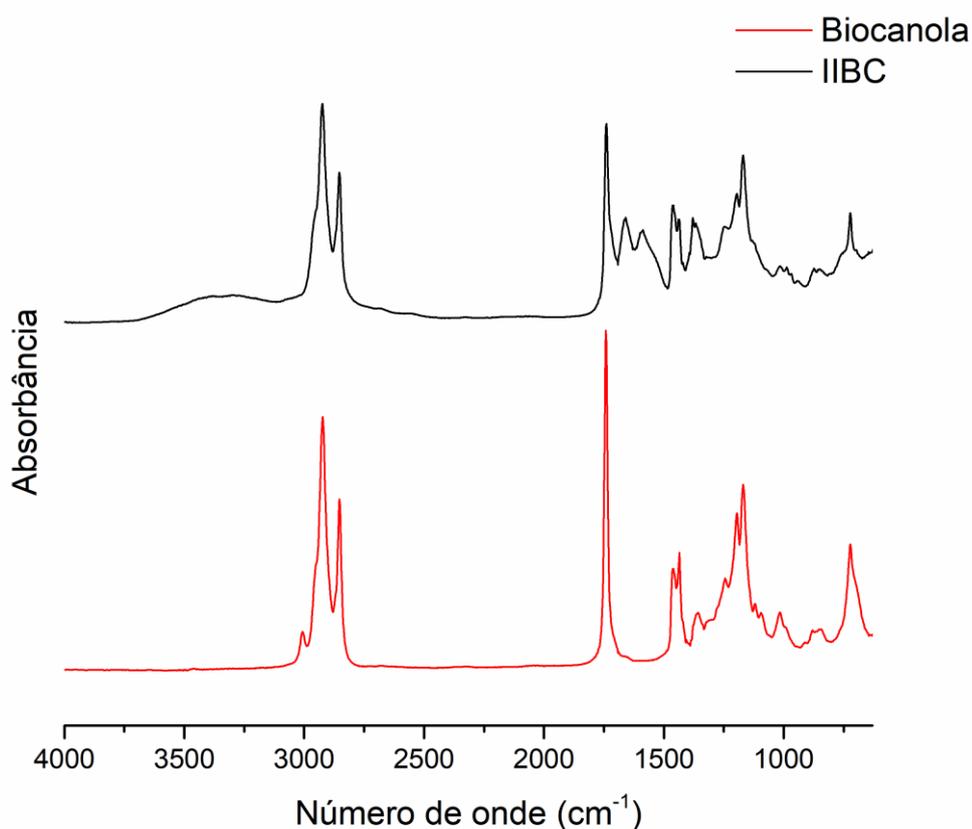
**Figura 11.** Espectros de infravermelho do biodiesel e do óleo de canola.



**Figura 12.** Espectro de RMN H<sup>1</sup> de 600 MHz do biodiesel de canola e do óleo de canola.

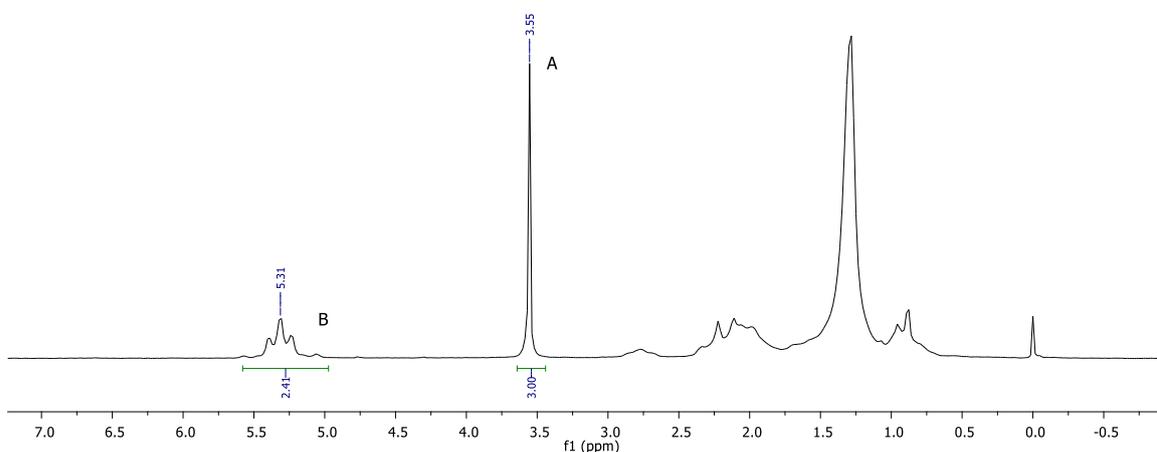
## 5.2. Hidroformilação/Condensação do Biodiesel de canola

O espectro de IV do produto obtido pela hidroformilação/condensação com isopropilamina (produto IIBC), na Figura 13, apresenta algumas poucas diferenças se comparado com o espectro do biodiesel, entre as quais é possível destacar o desaparecimento da banda de estiramento C-H de carbono  $sp^2$  no biodiesel referente às insaturações, o surgimento da banda de estiramento da ligação C=N de imina em  $1670\text{ cm}^{-1}$  e o surgimento de uma banda larga de N-H em  $3450\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de possíveis coprodutos como aminas secundárias provenientes da dimerização de cadeias.



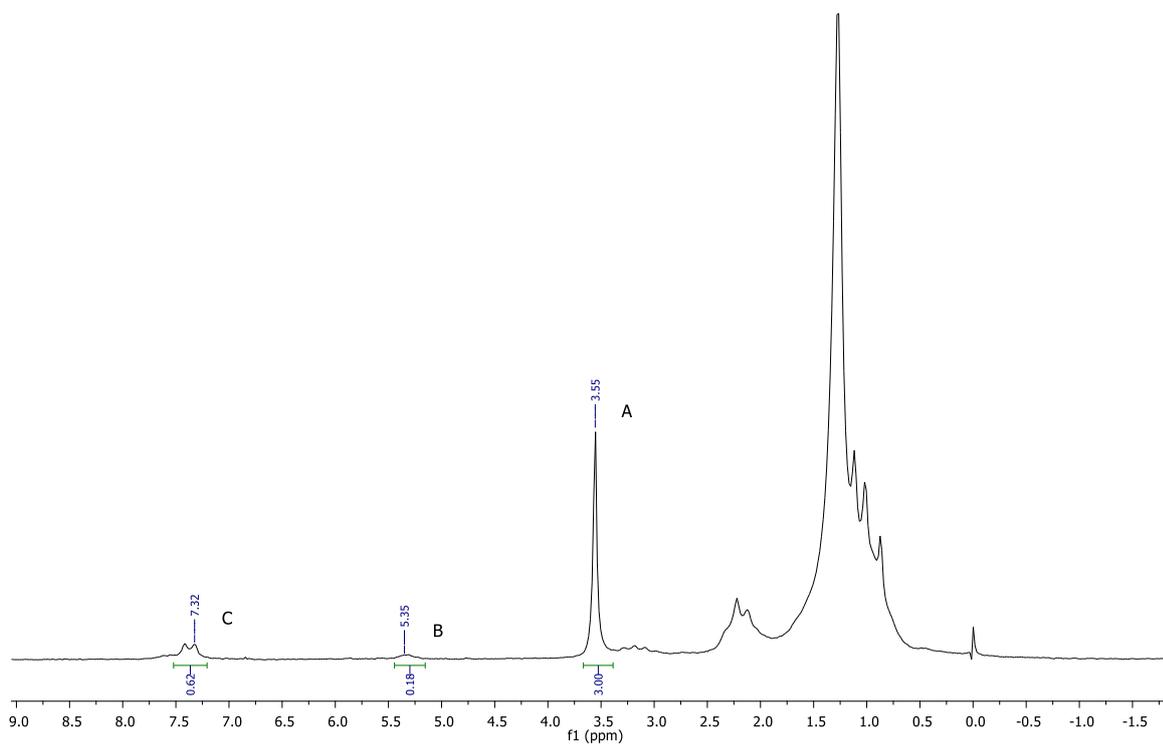
**Figura 13.** Espectro de infravermelho do produto IIBC (em preto), e do biodiesel de canola (em vermelho).

Para a determinação dos valores de NDL, utilizando a equação 1 e o espectro representado na figura 14, tomou-se a área do pico em 5,3 ppm dividido por 2, e com o valor normalizado em função da área da metila do éster em 3,55 ppm dividido por 3. Por fim, utilizando a equação 2, o valor do NDL foi comparado com o restante de insaturações após as reações de hidroformilação/condensação para a obtenção do  $\Delta$ NDL e por consequência das conversões.



**Figura 14.** Espectro de RMN de 60 MHz do biodiesel de canola.

Os valores de seletividade das reações de hidroformilação/condensação foram calculados utilizando a equação 3 e o espectro representado na figura 15, onde o número de hidrogênios de imina foi obtido dividindo a área da integral do pico em 7,3 ppm pela área do pico da metila do éster (pico B) por 3.



**Figura 15.** Espectro de RMN de 60 MHz do produto IIBC.

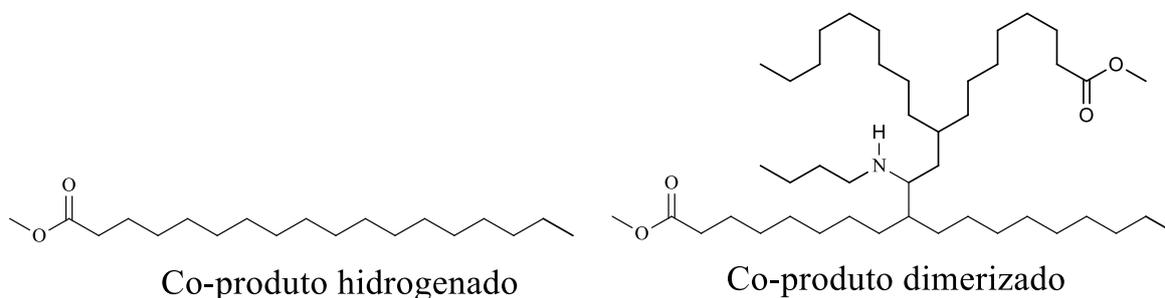
Por fim, os valores de rendimento foram obtidos por meio da equação 5. Os dados compilados de conversão, seletividade e rendimento dos produtos iminados foram compilados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Dados de conversão, seletividade e rendimento dos produtos hidroformilados/condensados.

Amostra	Conversão (%)	Seletividade (%)	Rendimento (%)
PIBC	96	64	62
BIBC	98	69	68
IIBC	92	68	63

Os rendimentos encontrados e compilados na tabela 2 estão coerentes com valores verificados na literatura para a hidroformilação/condensação do óleo de soja com aminas semelhantes. Os valores moderados de seletividade podem ser devido ao caráter da mistura reacional, onde uma cadeia muito grande pode blindar o aldeído formado, dificultando a condensação com as aminas. Existe ainda, a possibilidade da presença de mais de um aldeído por cadeia e devido à proximidade, após o primeiro ataque a cadeia da imina formada poderia blindar o aldeído mais próximo.

Os valores de seletividade podem, ainda, indicar a formação de coprodutos hidrogenados, que infelizmente não podem ser verificados por meio de RMN devido à sobreposição dos hidrogênios da cadeia graxa, assim como coprodutos obtidos pelo ataque das iminas aos aldeídos formados, formando dímeros de cadeias graxas, o que também não pode ser verificado por RMN. Algumas possibilidades de coprodutos podem ser verificadas na figura 16.

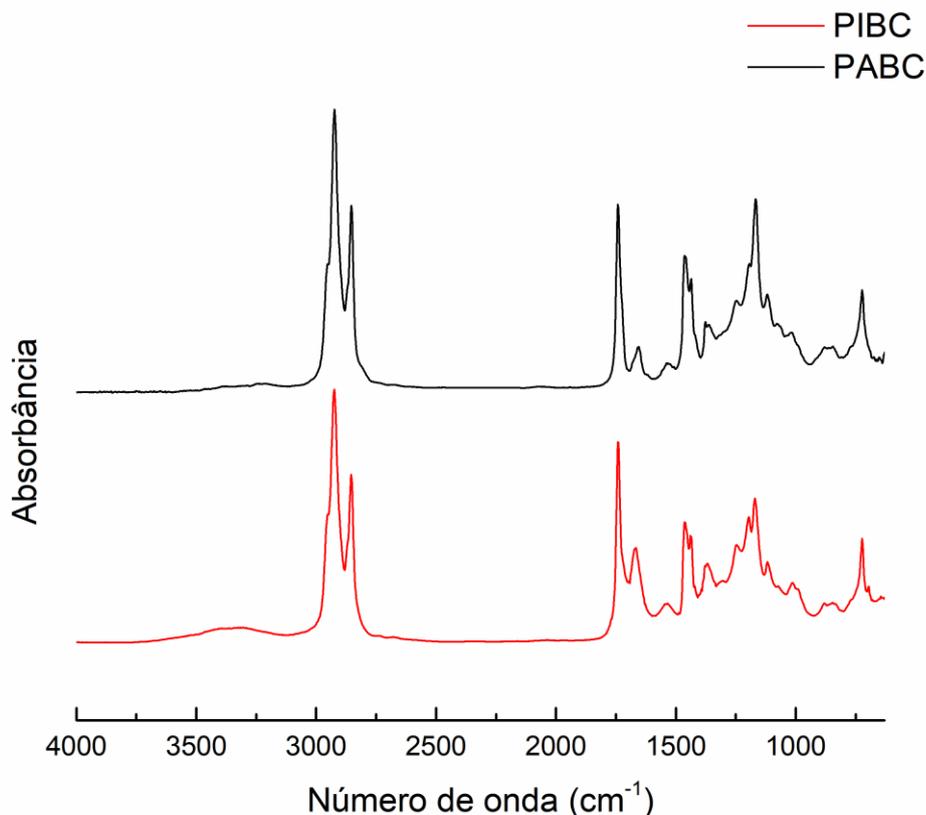


**Figura 16.** Exemplos de possíveis coprodutos.

### 5.3. Redução dos Derivados Iminados

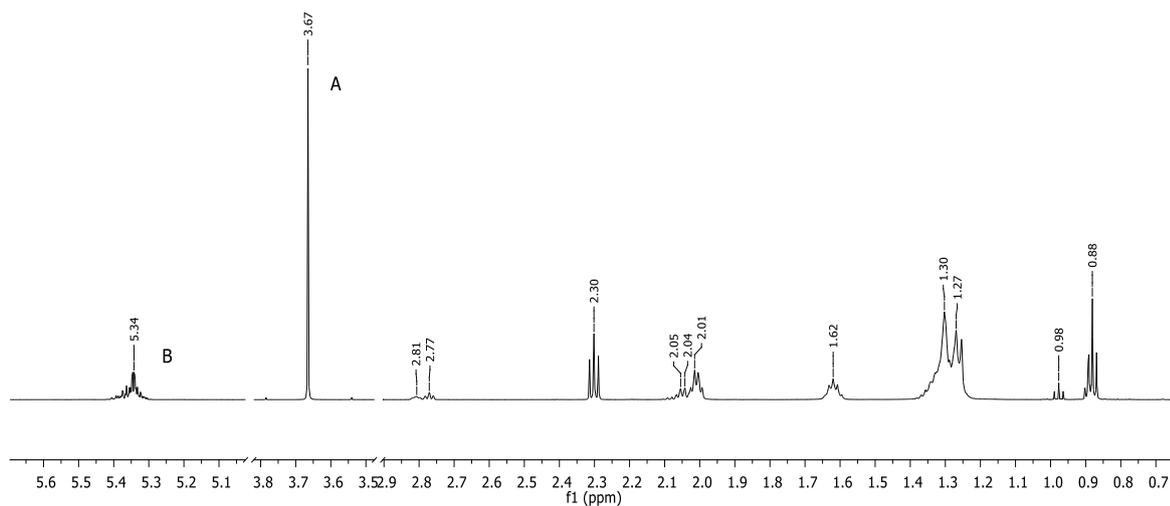
Os espectros de infravermelho das amostras PABC, BABC e IABC apresentaram como principais características a diminuição da banda associada ao estiramento C=N em  $1630\text{ cm}^{-1}$ , que não foi total, evidenciando a presença de iminas no meio o que, por sua vez, sugere a necessidade de maior tempo reacional (mais tempo de maceração) para

garantir uma total conversão. Um exemplo de IV de umas das amostras aminadas pode ser verificado na figura 17.



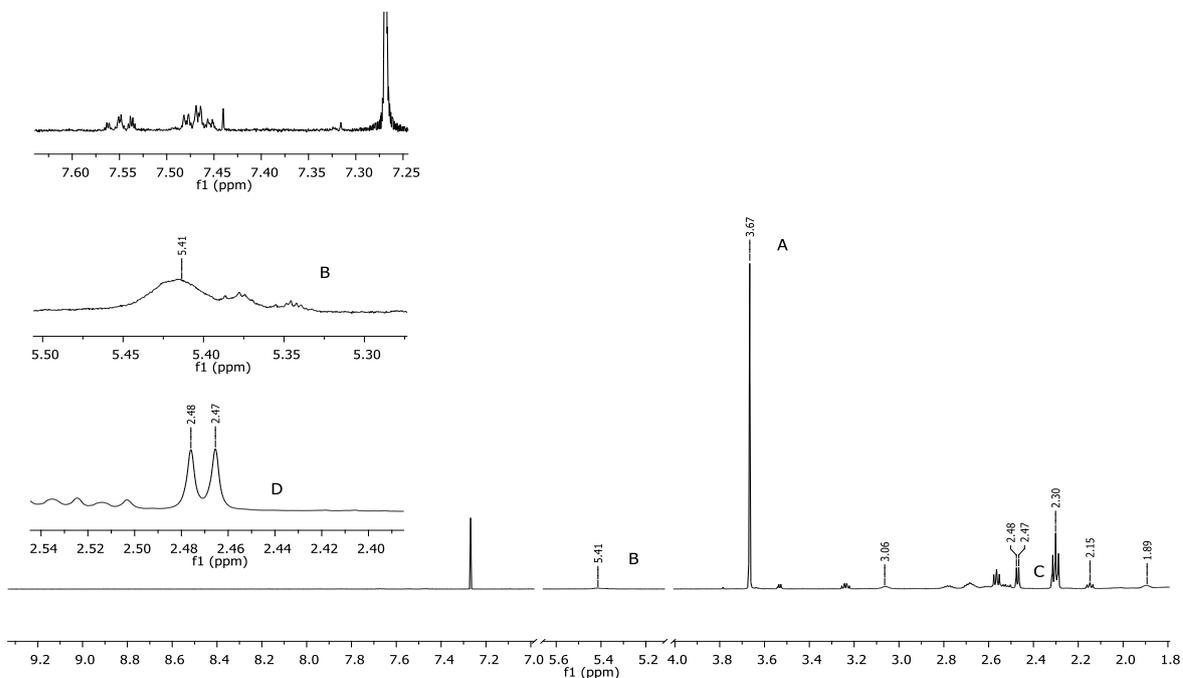
**Figura 17.** Espectro de infravermelho do produto PIBC (em vermelho), e PABC (em preto).

De forma análoga ao cálculo do rendimento das amostras iminadas, inicialmente determinou-se o número de duplas ligações contidas no biodiesel (NDL) e pela variação do número de ligações ( $\Delta$ NDL) foi possível verificar a conversão das mesmas. Para tanto, utilizando a equação 1 e o espectro representado na figura 18, tomou-se a área do pico em 5,3 ppm dividido por 2, e com o valor normalizado em função da área da metila do éster em 3,67 ppm dividido por 3. Por fim, utilizando a equação 2, o valor do NDL foi comparado com o restante de insaturações após as reações de hidroformilação para a obtenção do  $\Delta$ NDL.



**Figura 18.** Espectro de RMN de 600 MHz do biodiesel de canola.

Os valores de seletividade das reações redução foram calculados utilizando a equação 4 e o espectro representado na figura 19, onde o número de hidrogênios  $\alpha$  à amina formada foi obtido dividindo a área da integral do pico em 2,47 ppm, normalizado por 2, pela área do pico da metila do éster em 3,65, normalizado por 3. O valor obtido foi então dividido pelo  $\Delta\text{NDL}$ .



**Figura 19.** Espectro de RMN 1H de 600 MHz do produto PABC.

Os valores de rendimento foram obtidos utilizando os valores encontrados e a equação 5. Os dados compilados de conversão, seletividade e rendimento dos produtos aaminados foram compilados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Dados de conversão, seletividade e rendimento dos produtos reduzidos.

Amostra	Conversão	Seletividade	Rendimento
PABC	90	66	59
BABC	89	66	59
IABC	97	96	93

Não foi possível a comparação dos dados de rendimento com metodologias semelhantes da literatura. Os mesmos se apresentaram como moderados, o que já justificaria uma aplicação não fina como é o caso de um aditivo para diesel e biodiesel.

Os valores de rendimento dos produtos reduzidos PABC e BABC foram inferiores aos quantificados pelo processo de hidroformilação/condensação apesar do total desaparecimento dos picos de imina das amostras nos espectros de RMN  $H^1$ . Isso se deve à troca hidrogênio-deutério durante as análises de RMN em solvente deuterado, promovida pela acidez dos hidrogênios  $\alpha$  a aminas, do que se supões que pode ter havido uma conversão superior à medida, ou ainda que não houve uma total conversão de imina em amina, tendo em vista o caráter igualmente lábil do hidrogênio da imina.

Já quanto ao rendimento visto na amostra IABC, o mesmo se deve a uma sobreposição do pico de interesse com um pico de hidrogênio não identificável presente na cadeia, o que resulta num valor quantificado superior ao real. Dada a sobreposição, o

produto IABC não pode ser quantificado utilizando a mesma técnica utilizada até então, deixando como possível alternativa a espectrometria de massas.

#### **5.4. Propriedades das Misturas de Biodiesel**

As propriedades das misturas de biodiesel foram determinadas com o intuito de se obter um aditivo que não modifique negativamente as propriedades físico-químicas do combustível ao mesmo tempo que o melhora seu desempenho no motor. Entre os pontos a serem melhorados estão a viscosidade, a estabilidade oxidativa, as propriedades antimicrobianas e o melhoramento da faixa de fusão do combustível.

Na tabela 4, foram compiladas as propriedades das misturas de imina e amina em biodiesel de canola sintetizado em bancada, e os valores comparados com o determinado pelos parâmetros da ANP, e com um exemplo de antioxidante utilizado em escala industrial, o 2,6-di-terc-butilfenol.

Como pode ser verificado pela tabela 4, os aditivos adicionados ao biodiesel sintetizado não influenciaram significativamente quanto à densidade e sobre a viscosidade, quanto à faixa de fusão, foram observados alargamentos no tamanho das faixas indicando que possivelmente a concentrações superiores os aditivos empregados podem apresentar também um caráter antioxidante, no entanto, os dados mais interessantes são referentes à estabilidade oxidativa das misturas. De modo geral, as misturas aditivadas com iminas apresentaram tempo de indução inferior ao valor verificado no branco B100, enquanto as misturas aditivadas com aminas tiveram um tempo de indução bastante elevado, especialmente nas amostras IABC 0,5% e 1,0% e BABC 0,5 e 1,0%.

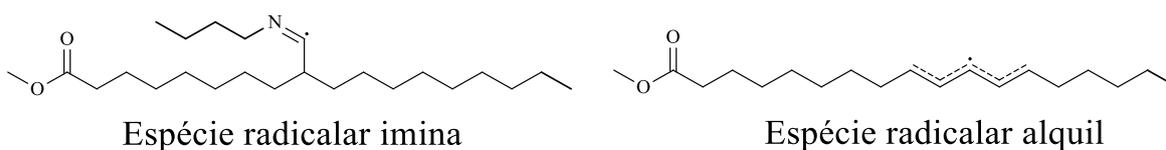
**Tabela 4.** Propriedades das misturas de biodiesel

Amostra	Concentração de aditivo (v/v)	Densidade a 40 °C (g.cm <sup>-1</sup> )	Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Tempo de indução (h)	Faixa de fusão (°C)
<i>B100</i>	0 %	0,8641	4,37	8,50	-13,62 a -8,90
<i>2,6-di-terc-butilfenol</i>	Eq. Mol. 1.0 %	-	-	> 30	-
<i>IIBC</i>	0,5%	0,8640	4,62	5,79	-16,31 a -8,99
	1%	0,8644	4,63	3,62	-13,05 a -9,17
<i>IABC</i>	0,5%	0,8642	4,44	21,11	-12,53 a -8,85
	1%	0,8642	4,78	30,00	-14,5 a -9,11
<i>BIBC</i>	0,5%	0,8643	4,95	5,90	-15,58 a -8,36
	1%	0,8646	5,29	4,00	-18,04 a -8,89
<i>BABC</i>	0,5%	0,8643	4,52	23,54	-19,42 a -9,67
	1%	0,8644	5,44	29,59	-16,04 a -8,43
<i>PIBC</i>	0,5%	0,8643	4,71	6,02	-14,66 a -8,99
	1%	0,8646	4,73	4,05	-12,86 a -7,49
<i>PABC</i>	0,5%	0,8642	4,39	11,85	-15,31 a -9,0
	1%	0,8643	4,53	13,44	-18,32 a -8,78
<i>Especificação ANP</i>	NC	D (20 °C): 0,850 a 0,900	3,0 a 6,0	> 6	< 0-14 °C *

\*Os valores de faixa de fusão correspondem às temperaturas de ponto de entupimento de filtro a frio determinadas pela ANP, e possuem valores que variam de acordo com a região e mês do ano.

O baixo tempo de indução dos produtos iminados podem evidenciar a degradação acelerada da mistura em função da presença de uma insaturação junto ao nitrogênio em uma posição que estabiliza o radical formado, assim como um menor valor de entalpia de dissociação de ligação se comparado aos hidrogênios  $\alpha$  às insaturações do material, espécies representadas na figura 20. Portanto, a entalpia de dissociação favoreceria a formação de um radical na imina, e este devido à estabilização, atuaria promovendo a

quebra da cadeia em espécies pequenas e voláteis, resultando no tempo de indução inferior à amostra de biodiesel puro. No entanto, não existem trabalhos que comprovem essa teoria para o caso específico de iminas em cadeias graxas que, portanto, necessitam de mais estudos para serem avaliadas. Lembrando que, quanto menor o valor da entalpia de dissociação de ligação, maior é a tendência à formação de radicais.

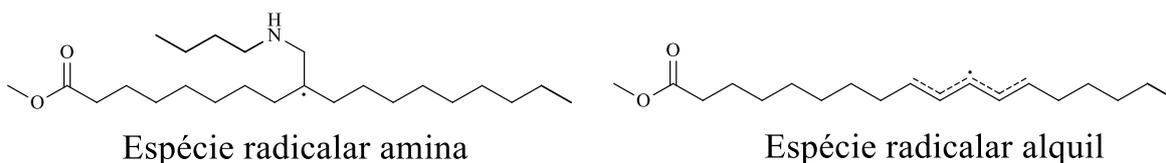


**Figura 20.** Espécies radiculares provavelmente presentes durante o processo de oxidação da mistura com iminas.

Já o elevado tempo de indução observado nas amostras aminadas provém possivelmente de uma estabilização de radicais por meio de ligações de hidrogênio entre a amina e a espécie radical peróxil  $ROO^*$ , suposição na qual o aditivo aminado atuaria diminuindo a velocidade da propagação. (COSTA et al., 2018; HERNÁNDEZ-SOTO; WEINHOLD; FRANCISCO, 2007) Outra possibilidade, é a estabilização da espécie hidroperóxil  $ROOH$  também por ligações de hidrogênio com o grupo amina dos aditivos, de forma que, devido à estabilização, o processo como um todo seria atrasado, passando a ocorrer de forma secundária via oxidação de espécies mais estáveis. (COSTA et al., 2018; JOHNSON; DILABIO, 2009) Na figura 1, estão descritas algumas possibilidades de propagação no processo de auto-oxidação de ésteres insaturados, destacando as espécies  $ROO^*$  e  $ROOH$ , como descritos por SCHNEIDER, 2009.

Uma terceira possibilidade é um possível menor valor de entalpia de dissociação de ligação nos hidrogênios do carbono  $\beta$  a amina, se comparados aos valores de entalpia de dissociação de ligação dos hidrogênios no carbono  $\alpha$  às insaturações do biodiesel, ambas as espécies representadas na figura 21. Tal possibilidade indicaria que, durante o

processo de propagação radicalar, o aditivo possa apresentar uma maior tendência a sofrer uma clivagem homolítica, e dada a sua posição terciária, o mesmo apresentaria maior estabilidade, promovendo a oxidação da mistura. Os elevados tempos de indução podem ser devido à formação de dímeros não voláteis, hipótese a ser investigada em trabalhos futuros. Os efeitos antioxidantes verificados para as aminas em cadeia graxa divergem das possibilidades descritas na literatura. As espécies estabilizantes descritas na literatura são majoritariamente oxigenadas e comumente aromáticas. (COSTA et al., 2018) Portanto, para comprovar ou refutar as hipóteses levantadas, novos estudos se fazem necessários.



**Figura 21.** Espécies radiculares provavelmente presentes durante o processo de oxidação da mistura com aminas.

A título de comparação, foi utilizado como um padrão de 2,6-di-terc-butilfenol, um análogo do Hidróxitolueno Butilado (BHT), que possui aplicação industrial como antioxidante. As amostras com melhores tempos de indução, PABC, IABC e BABC apresentaram tempos de indução próximos a 30 h, enquanto o padrão apresentou um tempo de indução superior a 30 h (pelo Rancimat apenas a curva de formação do radical foi verificada, com a ausência de uma curva de propagação, indicando a elevada instabilidade dos radicais formados). Portanto, de modo geral, pode-se afirmar que os produtos aminados têm caráter antioxidante, e poderiam ser utilizados em substituição aos antioxidantes mais comuns, sem a modificação significativa de propriedades como

viscosidade, densidade e faixa de fusão, com a viabilidade dependendo apenas de um estudo econômico.

## **5.5. Propriedades das Misturas de Diesel**

As propriedades das misturas de Diesel S-10 tipo B foram determinadas com o intuito de se obter um aditivo que não modifique negativamente as propriedades físico-químicas do combustível ao mesmo tempo em que o melhora em algum aspecto. Entre os pontos de interesse estão a viscosidade, as temperaturas de destilação para frações de 10, de 50 e de 90%, o índice de cetano e a faixa de fusão da mistura. Portanto, na Tabela 5 foram compiladas as propriedades das misturas de imina e amina em diesel comercial, e os valores comparados com os determinados pelos parâmetros da ANP.

Como pode ser verificado na Tabela 5, os aditivos iminados e aminados não modificaram significativamente as propriedades do diesel original, e todos os parâmetros medidos se mantiveram dentro do que é especificado pela ANP. Assim como no caso dos aditivos em biodiesel, houve um alargamento da faixa de fusão, evidenciando que em concentrações superiores é possível que os aditivos possuam efeito anticongelante. Não houve modificação significativa quanto ao índice de cetano, à densidade e à viscosidade. Em blendas de diesel e biodiesel, como é o caso do diesel comercial (tipo B), a oxidação da mistura é promovida pela presença do biodiesel. Como os aditivos aminados apresentaram efeito antioxidante no biodiesel, os mesmos são ideais para a aplicação em diesel comercial, por impedir a oxidação promovida pelo biodiesel enquanto não modificam as propriedades finais da blenda. Para a confirmação desta hipótese, um estudo específico de oxidação do diesel se faz necessário.

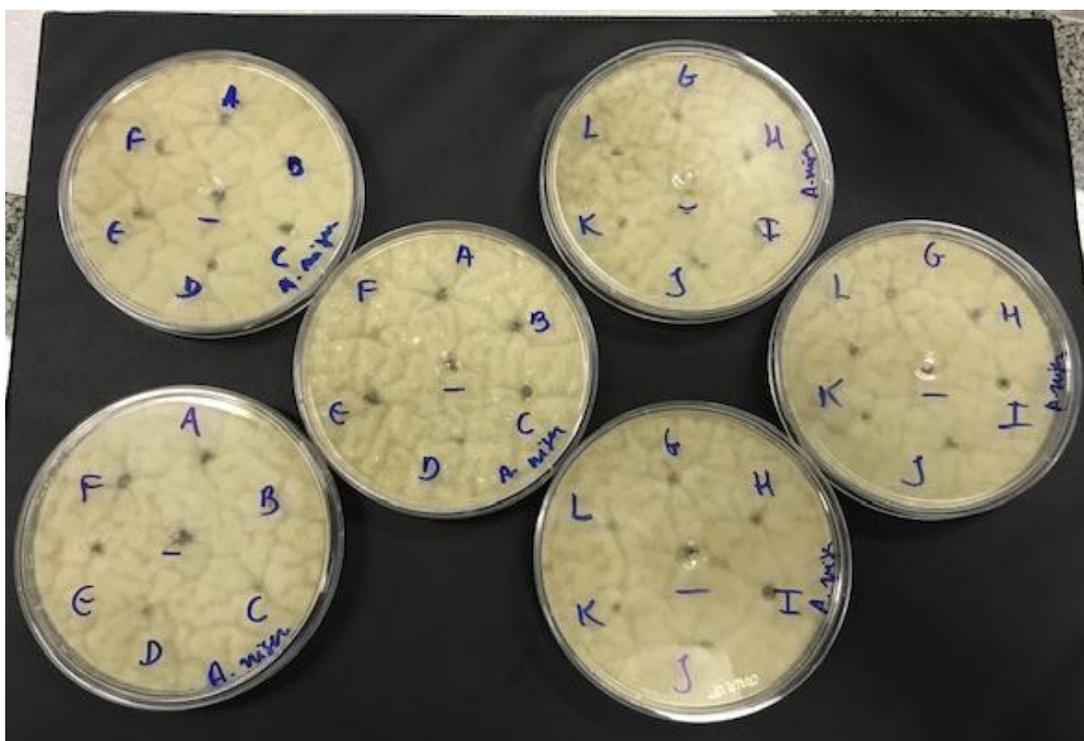
**Tabela 5.** Propriedades das misturas de diesel

Amostra	Concentração de aditivo (v/v)	Densidade a 40 °C (g.cm <sup>-1</sup> )	Densidade a 15 °C (g.cm <sup>-1</sup> )	Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Temperatura de destilação de 10% (°C)	Temperatura de destilação de 50% (°C)	Temperatura de destilação de 90% (°C)	Índice de Cetano Calculado	Faixa de fusão (°C)
Diesel S-10 tipo B	0%	0,8205	0,8311	2,99	214,6	285,6	339,0	54,74	-9,14 a -4,03
IIBC	0,50%	0,8214	0,8389	2,99	212,0	284,7	339,0	54,46	-9,93 a -5,83
	1%	0,8216	0,8388	3,05	213,8	286,0	341,2	54,68	-10,79 a -6,78
IABC	0,50%	0,8215	0,8388	3,00	211,8	285,0	340,0	54,45	-10,26 a -6,02
	1%	0,8215	0,8389	3,01	212,6	285,5	340,2	54,55	-10,15 a -5,53
BIBC	0,50%	0,8212	0,8386	3,00	212,2	284,1	340,2	54,43	-10,57 a -4,03
	1%	0,8217	0,8392	3,02	212,9	285,7	341,1	54,59	-9,93 a -5,22
BABC	0,50%	0,8213	0,8588	3,02	211,1	284,5	339,4	54,37	-10,38 a -6,21
	1%	0,8214	0,8388	3,03	212,7	284,9	341,2	54,52	-9,26 a -5,51
PIBC	0,50%	0,8216	0,839	3,00	212,8	285,2	340,0	54,55	-10,35 a -6,41
	1%	0,8219	0,8393	3,02	213,2	284,5	340,6	54,54	-9,45 a -6,32
PABC	0,50%	0,8211	0,8385	3,00	212,1	284,3	339,7	54,44	-7,48 a -5,41
	1%	0,8218	0,8393	3,03	212,3	285,0	341,6	54,49	-10,27 a -7,74
Especificação ANP	-	Densidade a 20 °C: 0,815 a 0,850		2,0 a 4,5	180,0	245 a 295	-	> 48	< 0-12 °C *

\*Os valores de faixa de fusão correspondem às temperaturas de ponto de entupimento de filtro a frio determinadas pela ANP, e possuem valores que variam de acordo com a região e mês do ano.

## 5.6. Teste Biológico das Misturas

Os testes antimicrobianos foram realizados para bactérias e fungos comuns de contaminação do ambiente. Entre eles estavam os fungos filamentosos *Aspergillus niger* e *Aspergillus fumigatus* e as bactérias *Bacillus subtilis* e *Acinetobacter* sp. Os resultados encontrados mostram atividade antimicrobiana para as bactérias testadas, porém não se observou atividade antifúngica para nenhuma das misturas, resultando na ausência de halos de inibição, como pode ser verificado nos testes para *A. niger* demonstrados na Figura 22.



**Figura 22.** Placas contendo as misturas, de diesel e de biodiesel, e *A. niger* após o período de incubação.

Formas mais comuns de inibição do crescimento microbiano incluem o rompimento das paredes celulares e a modificação do material genético do microorganismo. (TORTORA; CASE; FUNKE, 2016) Os fungos empregados no presente estudo possuem paredes celulares mais espessas que as bactérias utilizadas e, se

reproduzem por esporulação, (NELSON; COX, 2015) o que pode ter dificultado a difusão dos aditivos para dentro das células, resultando na ausência de resultados para os fungos.

Os halos de inibição de crescimento mensurados nos testes de difusão em ágar foram como os verificados na figura 23, onde para a amostra 1 (mistura PIBC 1% em biodiesel) houve inibição com halos médios de  $10,50 \pm 0,57$  mm para *Acinetobacter* sp.



**Figura 23.** Placas inoculadas com *Acinetobacter* sp., contendo a mistura de biodiesel, após uma semana.

Os halos de inibição mensurados foram compilados na Tabela 6, onde os melhores resultados para as misturas em biodiesel foram: PIBC 0,5% que apresentou atividade antibacteriana para as duas bactérias testadas com halos de inibição de  $10,50 \pm 0,57$  mm para *Acinetobacter* sp. e  $11,15 \pm 0,35$  mm para *Bacillus subtilis*, sendo a única molécula ativa para as duas bactérias testadas e em concentração menor; BIBC 1% apresentou

atividade para o *Bacillus subtilis* com halo de  $11,00 \pm 0,08$  mm e a IABC 1% também para o *Bacillus subtilis* com um halo de  $10,80 \pm 0,10$  mm. Já para as misturas em Diesel (S10) os melhores resultados foram para a cepa de *Acinetobacter sp* com as moléculas PABC 1% com halo de  $11,30 \pm 0,23$  mm e a BABC 1% com halo de  $10,50 \pm 0,14$  mm.

**Tabela 6.** Valores das médias dos halos de inibição para as amostras de diesel e biodiesel aditivadas.

Mistura em biodiesel	Aditivo (v/v)	B. subtilis	Acinetobacter sp.	Mistura em diesel	Aditivo (v/v)	B. subtilis	Acinetobacter sp.
B100	-	-	-	Diesel S-10 (tipo B)	-	-	-
IIBC	0,50%	-	-	IIBC	0,50%	-	-
	1%	-	-		1%	-	-
IABC	0,50%	-	-	IABC	0,50%	-	-
	1%	$10,80 \pm 0,10$	-		1%	-	-
BIBC	0,50%	-	-	BIBC	0,50%	-	-
	1%	$11,00 \pm 0,08$	-		1%	-	-
BABC	0,50%	-	-	BABC	0,50%	-	-
	1%	-	-		1%	$10,50 \pm 0,14$	-
PIBC	0,50%	-	-	PIBC	0,50%	-	-
	1%	$11,15 \pm 0,35$	$10,50 \pm 0,57$		1%	-	-
PABC	0,50%	-	-	PABC	0,50%	-	-
	1%	-	-		1%	$11,30 \pm 0,23$	-

É interessante destacar que as mesmas moléculas foram dissolvidas em diesel e biodiesel, porém apresentaram resultados distintos de acordo com a matriz. De modo geral, as misturas com produtos iminados apresentaram maior eficiência em biodiesel,

enquanto as amostras aminadas apresentaram maior eficiência em diesel, o que pode estar relacionado com uma melhor difusividade e migração para dentro da célula.

Ambas as amostras de imina e amina apresentaram atividade antimicrobiana para as bactérias estudadas. No entanto, dada a natureza dos dados obtidos, o entendimento do efeito em diferentes meios não pode ser propriamente alcançado. Os dados obtidos servem de ponto de partida para novos estudos específicos para a compreensão das propriedades dos aditivos.

O teste de difusão é aceito pelo FDA (*Food and Drug Administration*) e estabelecido como padrão pelo CLSI (*National Committee for Clinical Laboratory Standards*). No entanto, existem problemas em sua utilização, dada a dependência de fatores que incluem viscosidade, hidrossolubilidade do extrato e difusão do substrato no ágar. Portanto, o teste de difusão apresenta baixas reprodutibilidade e sensibilidade, caracterizando apenas um screening inicial. (ALLEN; MOLAN; REID, 1991)

Em termos de tamanho de halo, todos os halos observados podem ser considerados pequenos, o que dificulta conclusões quanto a qual aditivo teria um maior efeito antimicrobiano. Portanto, a partir dos resultados obtidos no trabalho, sugerem-se novos estudos com misturas em concentrações superiores, mantendo as propriedades da mistura dentro das especificações da ANP. Sugere-se ainda a implementação do teste de microdiluição, também conhecido como teste de inibição em caldo, com o objetivo de calcular a concentração inibitória mínima, possibilitando assim a remoção do obstáculo representado pela difusão no ágar.

## **6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

O presente trabalho apresentou como objetivos principais a obtenção de compostos iminados e aminados derivados do biodiesel de canola por meio de reações de hidroformilação, condensação e redução, seguida pela aplicação destes em misturas para o teste de suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas. Nas etapas de hidroformilação e condensação foi possível obter produtos com rendimentos elevados utilizando metodologias adaptadas da literatura. Os produtos iminados tiveram suas propriedades físico-químicas determinadas em misturas de diesel e em misturas de biodiesel para o estudo de seu possível caráter melhorador em propriedades chave, como: densidade; viscosidade; faixa de fusão; índice de cetano; tempo de indução; entre outros.

Dado o emprego de uma metodologia simples, barata e consideravelmente verde, utilizando apenas alumina, borohidreto de sódio e metanol, foi possível obter os produtos aminados com rendimentos consideravelmente elevados, indicando uma metodologia interessante, mas que ainda pode ser melhorada. Os produtos aminados tiveram suas propriedades físico-químicas determinadas em misturas de diesel e em misturas de biodiesel. Assim como nos produtos iminados, propriedades chave foram determinadas, entre elas: a densidade; a viscosidade; a faixa de fusão; o índice de cetano; o tempo de indução; entre outros.

Entre as misturas de biodiesel testadas, as aditivadas com produtos aminados apresentaram ação fortemente antioxidante, enquanto as misturas aditivadas com os produtos iminados apresentaram tempo de indução menor que o observado no biodiesel puro, levando a elaborar possíveis hipóteses com estabilização de radicais, formação de dímeros dentre outras, que ainda necessitam de estudos mais aprofundados para suas devidas validações. No entanto, justifica-se a utilização dos produtos aminados em biodiesel sob o pretexto da considerável melhora no tempo de indução, e explicitando a necessidade de um estudo de viabilidade econômica.

As misturas de diesel tiveram suas propriedades determinadas quanto ao índice de cetano, viscosidade, densidade e faixa de fusão. Porém, nenhuma das propriedades demonstraram mudanças significativas a ponto de comprometer a sua utilização como aditivo.

Já quanto aos testes biológicos, observou-se uma diferença na atividade dos aditivos conforme variou-se a matriz das misturas. Verificou-se que os produtos iminados apresentaram maior atividade para *Bacillus subtilis* em biodiesel, enquanto os produtos aminados apresentaram maior atividade para *Bacillus subtilis* em diesel. Dada a natureza dos dados obtidos, novos estudos e fazem necessários para a compreensão dos efeitos antimicrobianos dos aditivos sintetizados

Como perspectivas estão: a determinação dos coprodutos das reações de hidroformilação, de condensação e de redução, por meio de LC-MS para a determinação de possíveis dímeros, álcoois ou amidas, e HPLC para a determinação de possíveis compostos saturados, dado o mecanismo de ação do catalisador de ródio; estudos teóricos para uma melhor compreensão dos efeitos antioxidantes das misturas de IABC, BABC e PABC; e novos testes de inibição de crescimento microbiano utilizando a técnica de microdiluição, com amostras mais concentradas, porém ainda dentro dos parâmetros da ANP.

## **7. REFERÊNCIAS**

AGARWAL, A. K. et al. **Biofuels: technology, challenges and prospects**. Green Energy. Singapore: Springer, 2017.

ALAM, M. M. et al. Relationships among carbon emissions, economic growth, energy consumption and population growth: Testing Environmental Kuznets Curve hypothesis for Brazil, China, India and Indonesia. **Ecological Indicators**, v. 70, p. 466–479, 2016.

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do Biodiesel de Canola (Brassica napus ) [Dissertação]**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2006.

ALLEN, K. L.; MOLAN, P. C.; REID, G. M. A Survey of the Antibacterial Activity of Some New Zealand Honeys. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 43, n. 12, p. 817–822, 1991.

ANDERSON, J. R.; CAMPI, E. M.; JACKSON, W. R. Hydroformilation of olefins with water-soluble rhodium catalysts in the presence of alpha-cyclodextrin. **Catalysis Letters**, v. 9, p. 55–58, 1991.

ANP. **Resolução ANP N° 50, de 23 de dezembro de 2013** BrasilDOU 24.12.2013, , 2013.

ANP. **Resolução ANP N° 45, de 25 de agosto de 2014** BrasilDOU 26.08.2014, , 2014.

ANP. **Resolução ANP N° 30 de 23 de junho de 2016**DOU BrasilDOU 23.06.2016, ,

2016.

ANP. **Resolução ANP N° 704, de 29 de setembro de 2017** BrasilDOU 2.10.2017, ,  
2017.

ANP. **Consumo de combustíveis no Brasil subiu 0,4% na comparação entre 2017 e 2016**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/4334-consumo-de-combustiveis-no-brasil-subiu-0-4-na-comparacao-entre-2017-e-2016>>. Acesso em: 24 dez. 2018a.

ANP. **Óleo Diesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em: 9 jan. 2019b.

ATABANI, A. E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, 2012.

ATC. **Fuel Additives: Use and Benefits**. [s.l: s.n.].

BARRY, A. L. Susceptibility tests: diffusion test procedure. **Manual of clinical microbiology**, p. 978–987, 1985.

BEHR, A. et al. Towards resource efficient chemistry: tandem reactions with renewables. **Green Chemistry**, v. 16, n. 207890, p. 982–1006, 2014.

BEHR, A.; VORHOLT, A. J. Hydroformylation and Related Reactions of Renewable

Resources. **Top Organomet Chem**, 2012.

BELLER, M. et al. Progress in hydroformylation and carbonylation. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 104, n. 1, p. 17–85, 1995.

BENTO, F. M. et al. Influence of aqueous phase on electrochemical biocorrosion tests in diesel/water systems. **Materials and Corrosion**, v. 55, n. 8, p. 577–585, 2004.

BHANAGE, B. M. et al. Kinetics of hydroformylation of 1 -dodecene using homogeneous  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  catalyst. v. 169, n. 96, 1997.

BOROSKI, M. et al. Antioxidantes-Princípios e Métodos Analíticos. **Curitiba: Appris**, 2015.

BUSS, C. Hydroaminomethylation of fatty acids with primary and secondary amines – A new route to interesting surfactant substrates. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, p. 467–471, 2000.

BYUNG, T. C.; SANG, K. K. Direct and indirect reductive amination of aldehydes and ketones with solid acid-activated sodium borohydride under solvent-free conditions. **Tetrahedron**, v. 61, n. 24, p. 5725–5734, 2005.

CAPORALI, M. et al. Influence of an additional gas on the rhodium-catalyzed hydroformylation of olefins. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 204–205, p. 195–200, 2003.

CASA CIVIL. **Lei N° 11.097, de janeiro de 2005**BrasilDOU 14.1.2005, , 2005.

CASA CIVIL. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)**Ministério do Desenvolvimento Agrário, 2013. Disponível em:  
<<http://www.mda.gov.br/portal/saf/programas/biodiesel/2286217>>

CASA CIVIL. **Lei N° 13.033 de 24 de setembro de 2014**BrasilDOU 25.09.2014, ,  
2014.

CHAPMAN, J. S. Biocide resistance mechanisms. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 51, n. 2, p. 133–138, 2003.

COSTA, K. P. et al. Synthesis and Evaluation of Biocide and Cetane Number Improver Additives for Biodiesel from Chemical Changes in Triacylglycerides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 12, p. 2605–2615, 2018.

DA FONSECA, M. M. B. et al. Unlocking and functional profiling of the bacterial communities in diesel tanks upon additive treatment. **Fuel**, v. 236, n. September 2018, p. 1311–1320, 2019.

ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 748–764, 2014.

EPE, E. DE P. E.-. **Projeção da demanda de energia elétrica para os próximos 10**

anos (2017-2026). Rio de Janeiro: [s.n.].

ERICKSON, D. R. **Edible fats and oils processing: basic principles and modern practices: World Conference Proceedings**. [s.l.] The American Oil Chemists Society, 1990.

FRANKE, R.; SELENT, D.; BÖRNER, A. Applied hydroformylation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5675–5732, 2012.

GAYLARDE, C. C.; BENTO, F. M.; KELLEY, J. Microbial contamination of stored hydrocarbon fuels and its control. **Revista de microbiologia**, v. 30, n. 1, p. 1–10, 1999.

GERLAND, P. et al. World population stabilization unlikely this century. **scienceexpress**, v. 346, n. 6206, p. 234–237, 2014.

GURU, M. et al. Improvement of diesel fuel properties by using additives. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1021–1025, 2002.

HALES, D. **REN21. Renewables 2018 - Global Status Report**. Paris: [s.n.].

HERNÁNDEZ-SOTO, H.; WEINHOLD, F.; FRANCISCO, J. S. Radical hydrogen bonding: Origin of stability of radical-molecule complexes. **Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 16, p. 1–11, 2007.

JACOBSON, A.; WILLIAMS, T. M. The environmental fate of isothiazolone biocides.

**Chimica oggi**, v. 18, n. 10, p. 105–108, 2000.

JOHNSON, E. R.; DILABIO, G. A. Radicals as hydrogen bond donors and acceptors.

**Interdisciplinary Sciences: Computational Life Sciences**, v. 1, n. 2, p. 133–140, 2009.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S. Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 6, p. 3682–3686, 2010.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2483–2489, 2010.

KAZEMI, F.; KIASAT, A. R.; SARVESTANI, E. Practical reduction of imines by NaBH<sub>4</sub>/alumina under solvent-free conditions: An efficient route to secondary amine. **Chinese Chemical Letters**, v. 19, n. 10, p. 1167–1170, 2008.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669–677, 2007.

KUMAR, K. et al. Chemoselective synthesis of polyfunctional aminophenyl 2-oxobut-3-enyl - And quinolinylmethyl- C-glycopyranosides from nitrophenyl 2-oxobut-3-enyl C-glycopyranosides under ultrasonic vibration. **Arkivoc**, v. 2013, n. 2, p. 146–165, 2012.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using

catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

MCMURRY, J. **Química orgânica**. 4. Ed. ed. Belmont: Cengage Learning, 2012.

MENDES, A. N. F.; GREGÓRIO, J. R.; ROSA, R. G. Studies on Experimental Variables Effects on Rhodium Catalyzed Hydroformylation os Unsaturated Fatty Esters and Comparison of  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  and  $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  as Starting Catalytic Precursors. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6A, p. 1124–1129, 2005.

NEJAT, P. et al. A global review of energy consumption, CO<sub>2</sub>emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO<sub>2</sub>emitting countries).

**Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 843–862, 2015.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger: principios de bioquímica**. [s.l: s.n.].

OECD. **Traditional crop breeding practices: an historical review to serve as a baseline for assessing the role of modern biotechnology**. Paris: Paris, France: Organisation for Economic Co-operation and Development, 1993.

PEIXOTO, A. F. et al. Rhodium catalyzed hydroformylation of kaurane derivatives: A route to new diterpenes with potential bioactivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, n. 2, p. 212–219, 2008.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable and**

**Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5924–5950, 2012.

RAMALHO, H. F. **Síntese de novos derivados de biodiesel de soja via reação de carbonilação em sistema bifásico [Dissertação]**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2010.

RAMALHO, H. F. et al. Biphasic hydroformylation of soybean biodiesel using a rhodium complex dissolved in ionic liquid. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 211–218, 2014.

RAMALHO, H. F. et al. Production of additives with antimicrobial activity via tandem hydroformylation-amine condensation of soybean FAME using an ionic liquid-based biphasic catalytic system. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 2, p. 321–333, 2016.

RAMOS, M. J. et al. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 261–268, 2009.

RIBEIRO, N. et al. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2433–2445, 2007.

RIOS, J. L.; VILLAW, A. SCREENING METHODS FOR NATURAL PRODUCTS WITH.pdf. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 23, p. 127–149, 1988.

RIOUX, M.; CICCIGNANI, D. Optimization of biocides for metal-working fluids: factors which affect IPBC performance in metal-working. **Industrial Lubrication and**

**Tribology**, v. 54, n. 5, p. 215–218, 2002.

ROVEDA, A. C.; TRINDADE, M. A. G. Alternative multifunctional additives for biodiesel stabilization: Perspectives for more efficiency and more cost-effectiveness.

**Green Energy and Technology**, n. 9783319735511, p. 57–79, 2018.

RUDNICK, L. R. **Lubricant additives: chemistry and applications**. [s.l.] CRC press, 2017.

RUEPING, M. et al. Enantioselective Brønsted Acid Catalyzed Transfer Hydrogenation : Organocatalytic Reduction of Imines. **Organic Letters**, p. 2004–2006, 2005.

SCHNEIDER, C. An update on products and mechanisms of lipid peroxidation.

**Molecular Nutrition and Food Research**, v. 53, n. 3, p. 315–321, 2009.

SELVARAJU, S. B.; KHAN, I. U. H.; YADAV, J. S. Biocidal activity of formaldehyde and nonformaldehyde biocides toward *Mycobacterium immunogenum* and *Pseudomonas fluorescens* in pure and mixed suspensions in synthetic metalworking fluid and saline. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 1, p. 542–546, 2005.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355–2373, 2008.

STAMDARDS, A. Performance standards for antimicrobial susceptibility testing.

**Approved Standards CLSI**, p. M100-S20, 2010.

TABANE, T. H.; SINGH, G. S. A Simple Reduction of Imines to Biologically Important Secondary Amines Using Sodium Borohydride/Alumina in Solid-Phase.

**Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences**, v. 84, n. 4, p. 517–521, 2014.

TOMM, G. O. Perspectivas de desenvolvimento de produção de Canola no Brasil.

**Óleos & Grãos**, p. 26–29, 2000.

TORTORA, G. J.; CASE, C. L.; FUNKE, B. R. **Microbiologia**. 12<sup>a</sup> Edição ed. São Paulo: Artmed Editora, 2016.

TSUKINOKI, T. et al. Organic reaction in water. Part 1. A convenient method for reduction of imines using zinc powder. **Tetrahedron Letters**, v. 39, n. 48, p. 8873–8876, 1998.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2017–2028, 2018.

VARMA, R. S. Solvent-free organic transformations using supported reagents and microwave irradiation. **Green Chemistry**, v. 1, p. 43–55, 1999.

WAYNE, P. A. Clinical and laboratory standards institute. Performance standards for antimicrobial susceptibility testing. 2011.

WHITEKER, G. T.; COBLEY, C. J. Applications of Rhodium-Catalyzed Hydroformylation in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fragrance Industries. **Top Organomet Chem**, v. 42, p. 35–46, 2012.

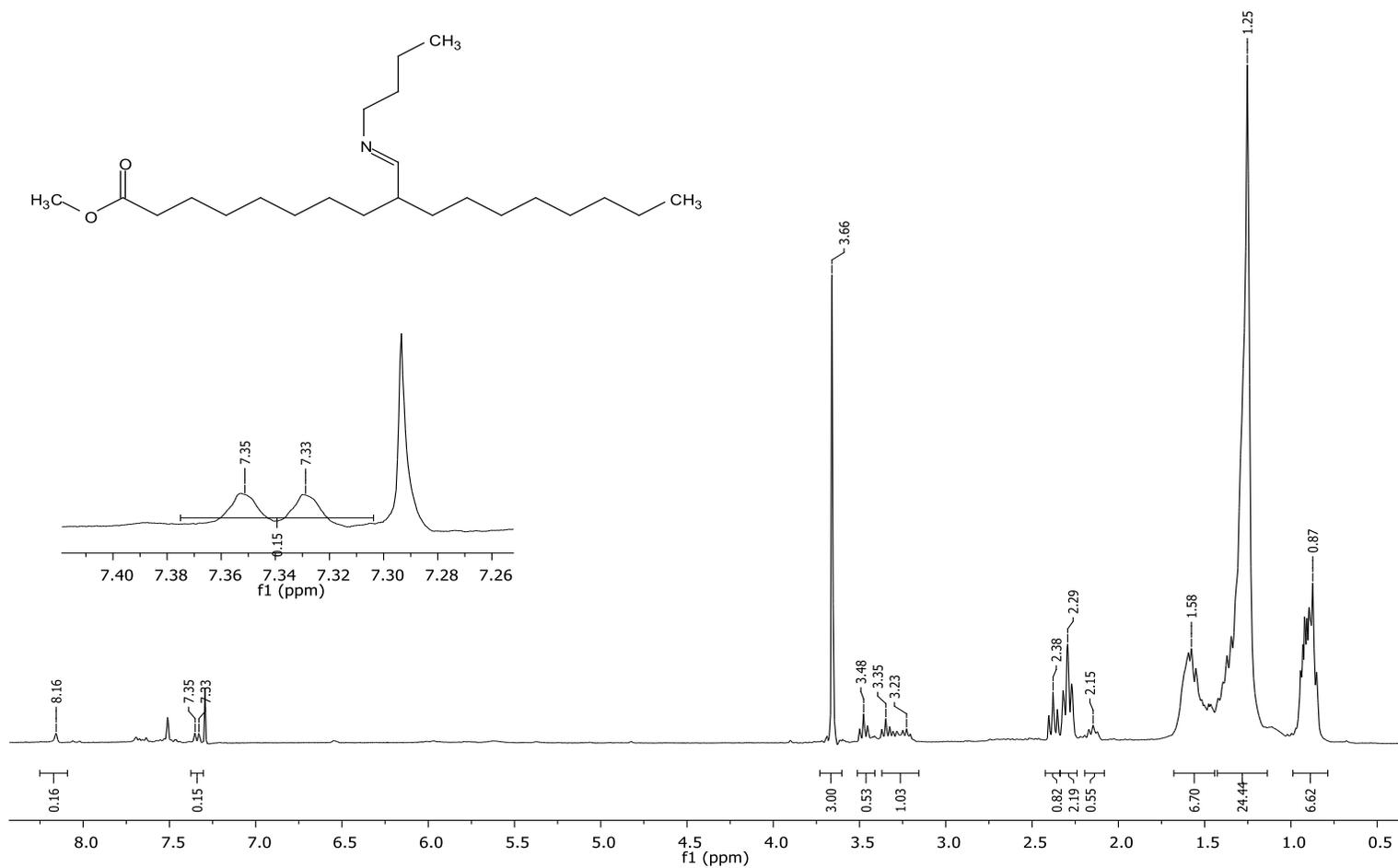
WILKINSON, G. .; BROWN, C. Homogeneous Hydroformylation of Alkenes with Hydridocarbonyltris- (triphenylphosphine)rhodium(I) as Catalyst. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, p. 2753–2764, 1970.

WILLS, M. Imino Transfer Hydrogenation Reductions. **Topics in Current Chemistry**, 2016.

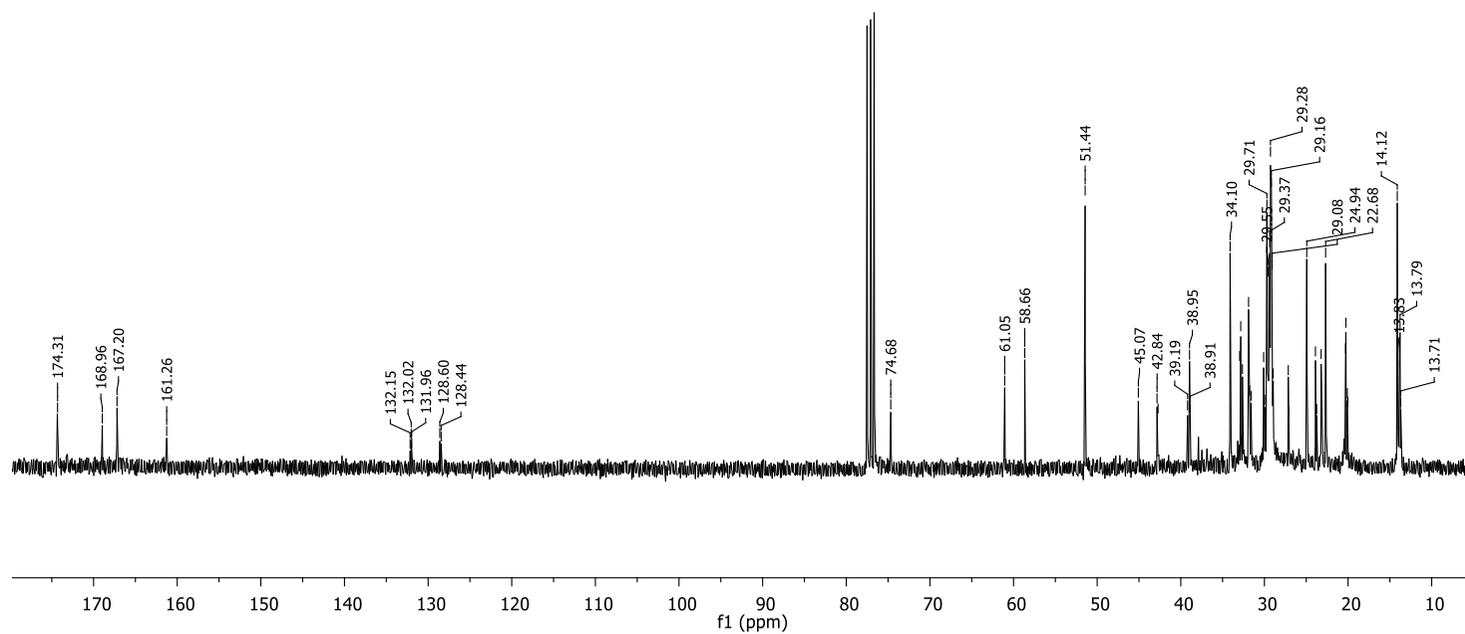
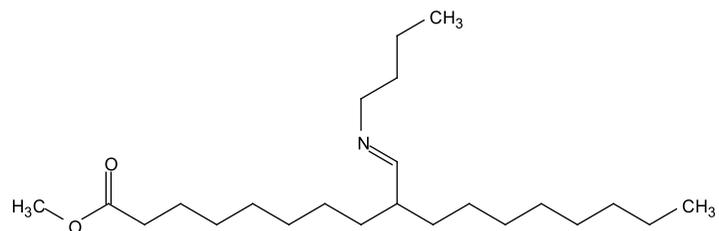
YEMASHOVA, N. A. et al. Biodeterioration of crude oil and oil derived products: A review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 6, n. 4, p. 315–337, 2007.

ZIMMER, A. R. et al. Biodiesel blend (B10) treated with a multifunctional additive (biocide) under simulated stored conditions: a field and lab scale monitoring. **Biofuel Research Journal**, v. 4, n. 2, p. 627–636, 2017.

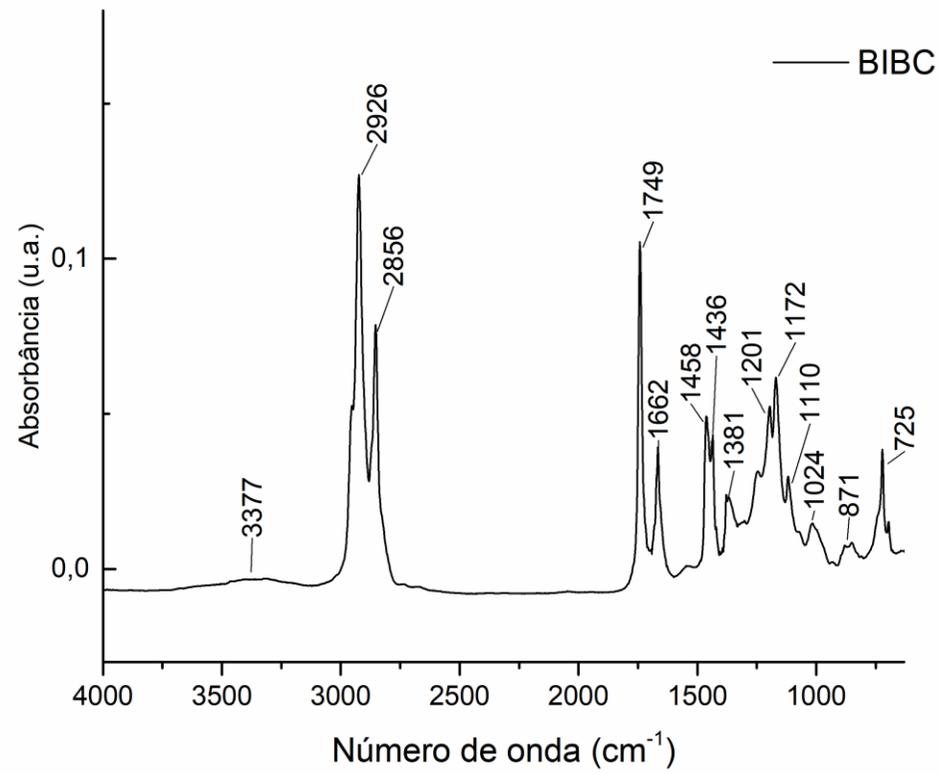
## **8. APÊNDICE**



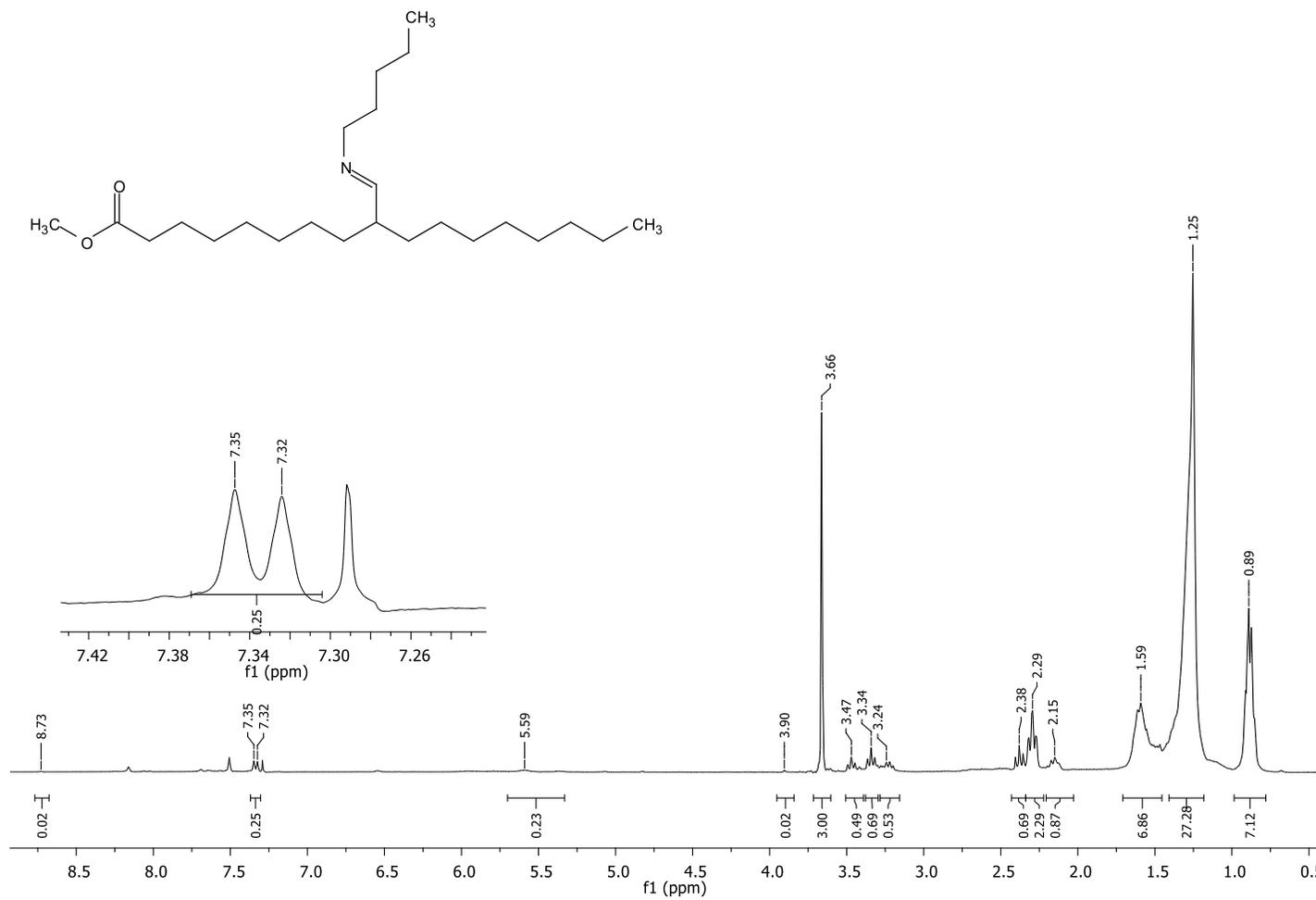
**Apêndice A.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de 300 MHz da amostra BIBC.



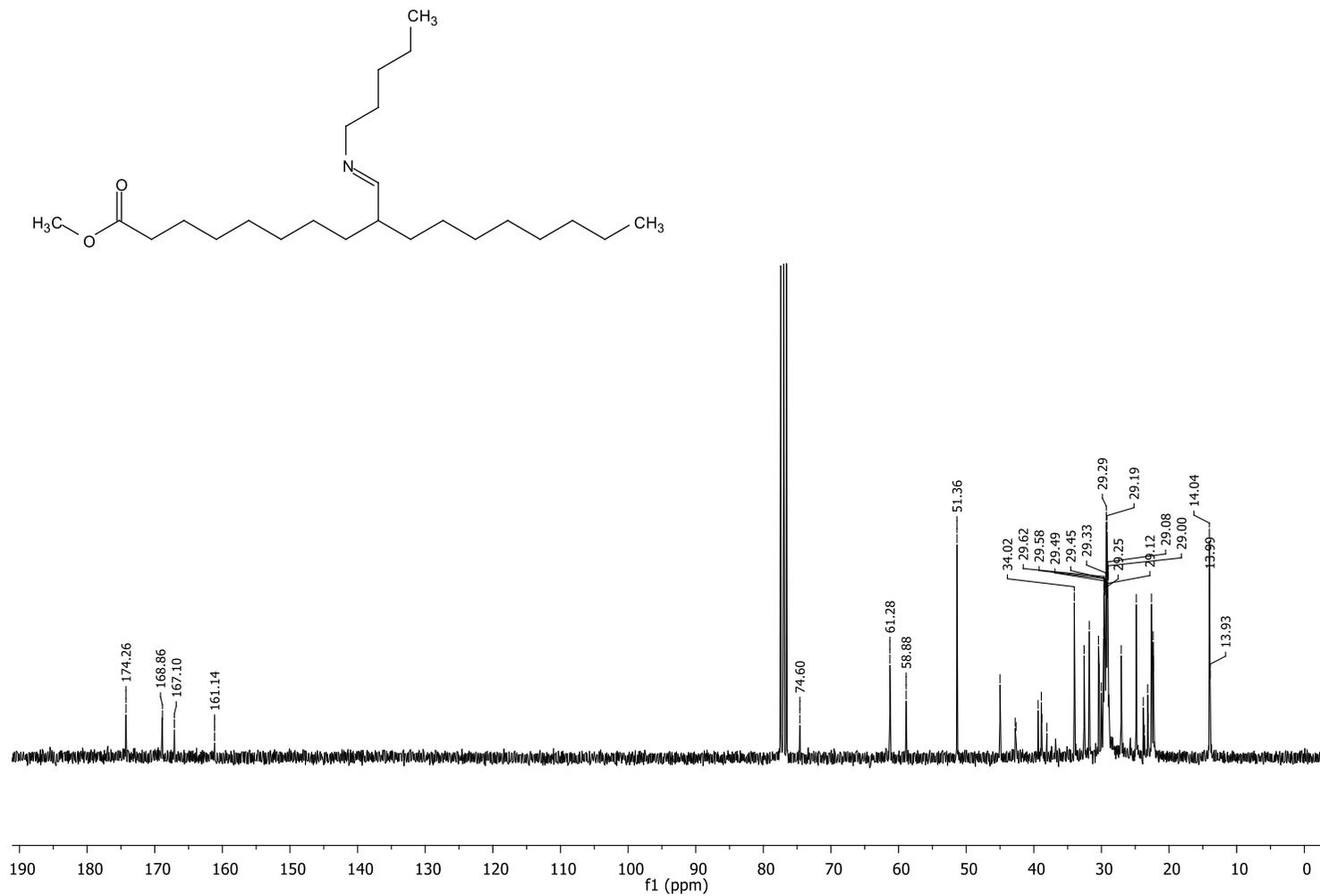
**Apêndice B.** Espectro de RMN C<sup>13</sup> de 300 MHz da amostra BIBC.



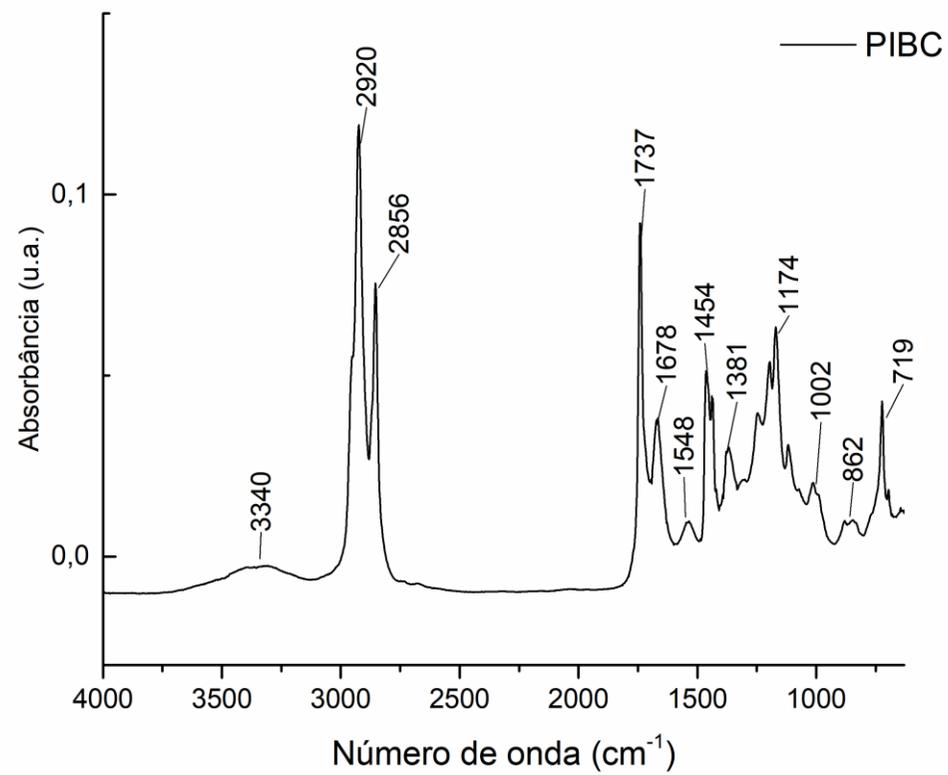
**Apêndice C.** Espectro de infravermelho da amostra BIBC.



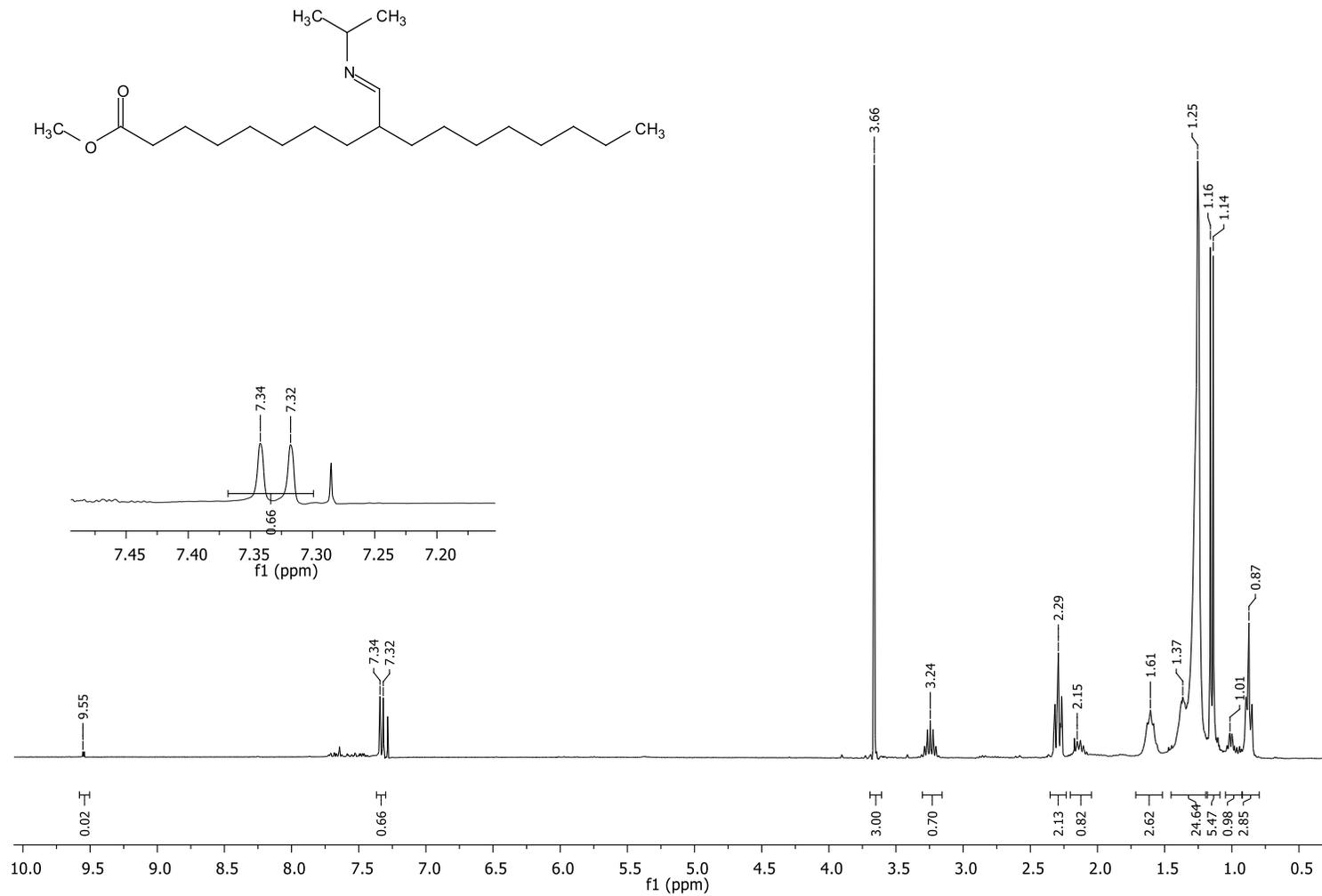
**Apêndice D.** Espectro de RMN H<sup>1</sup> de 300 MHz da amostra PIBC.



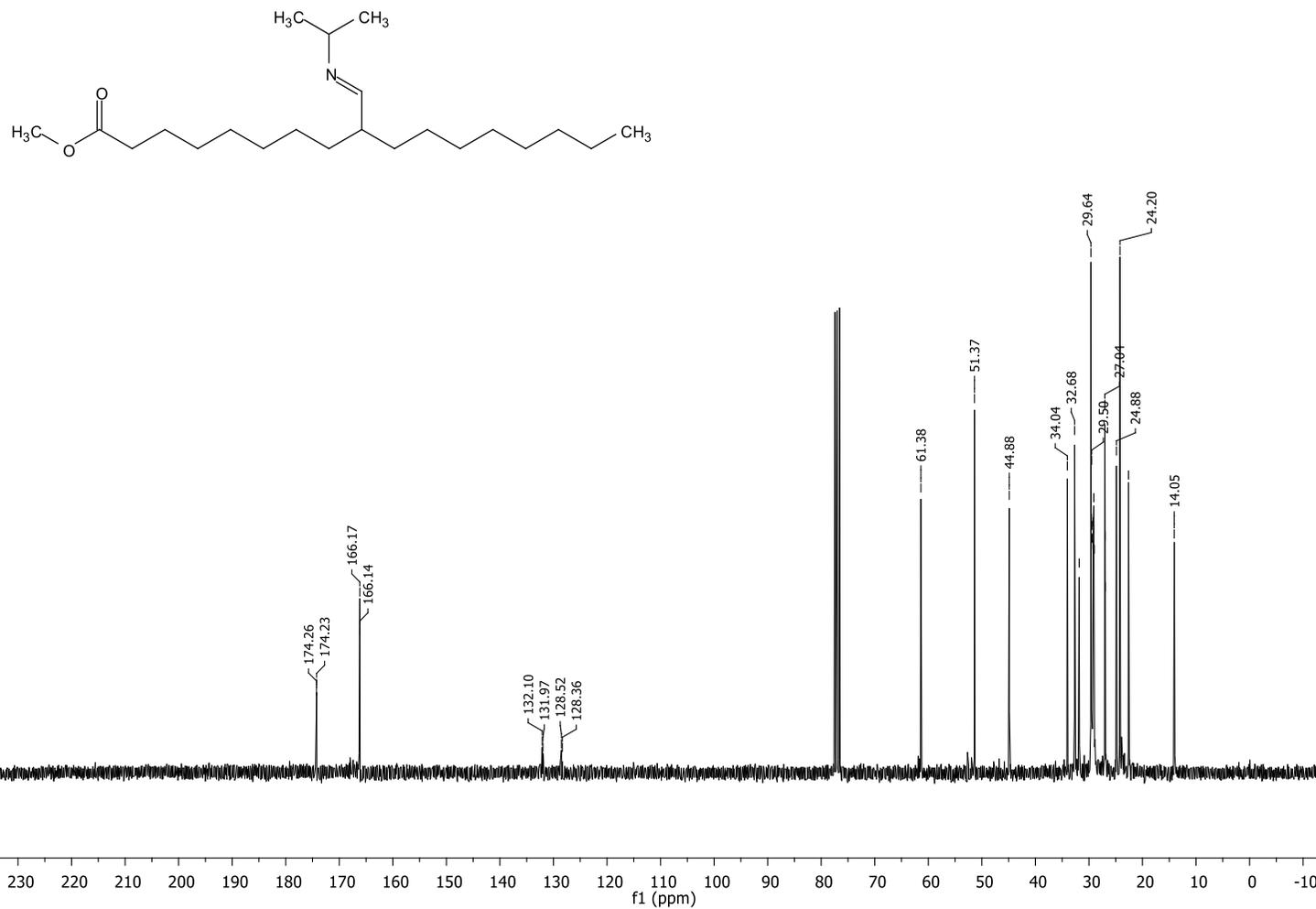
Apêndice E. Espectro de RMN C<sup>13</sup> de 300 MHz da amostra PIBC.



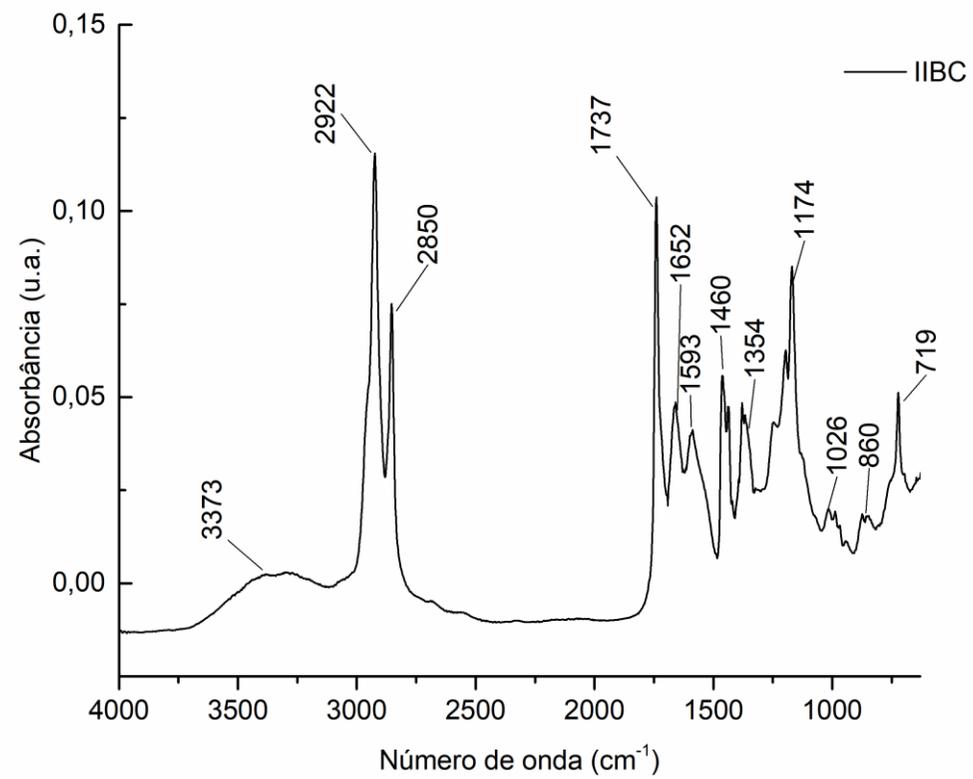
**Apêndice F.** Espectro de infravermelho da amostra PIBC.



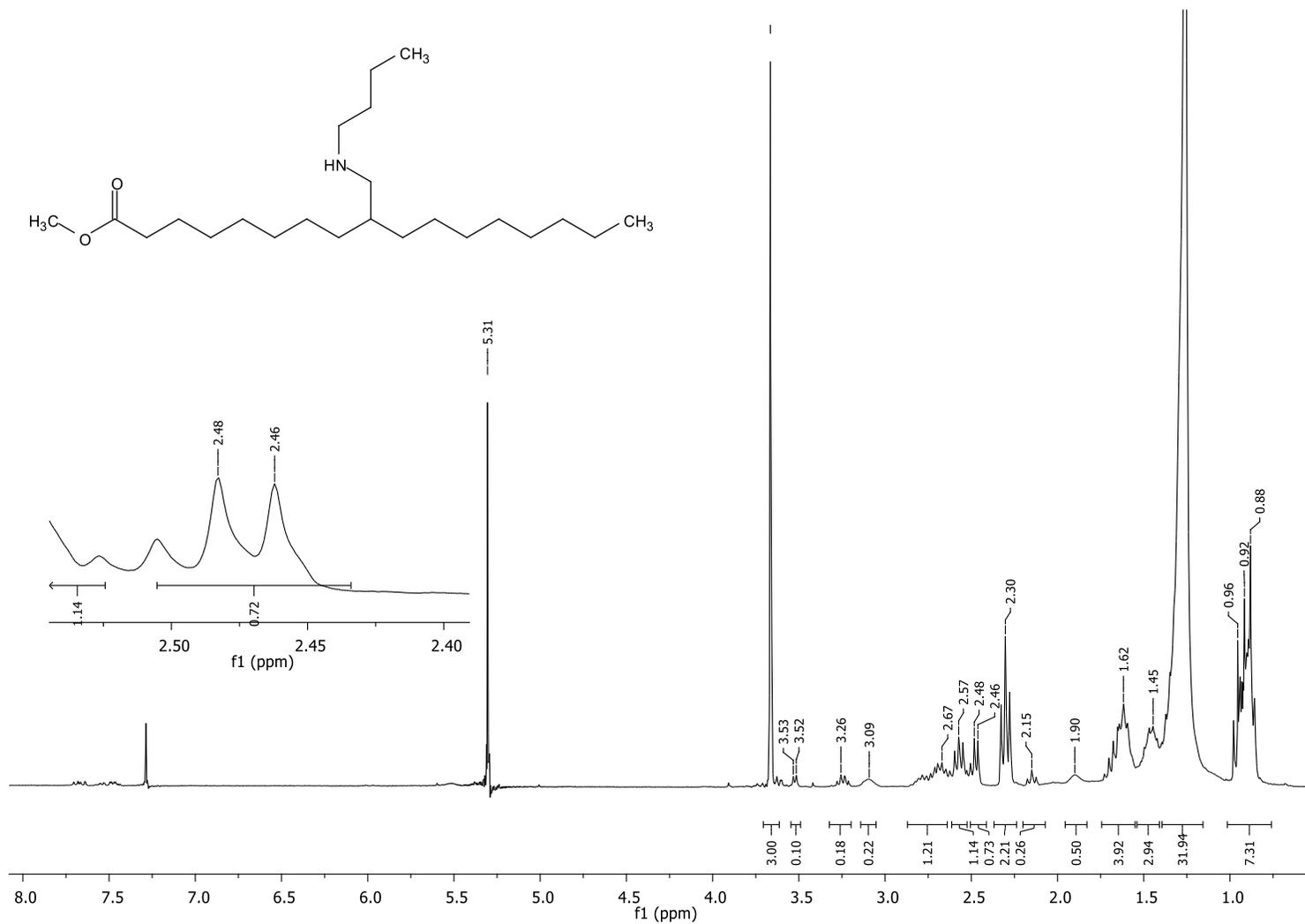
Apêndice G. Espectro de RMN H<sup>1</sup> de 300 MHz da amostra IIBC.



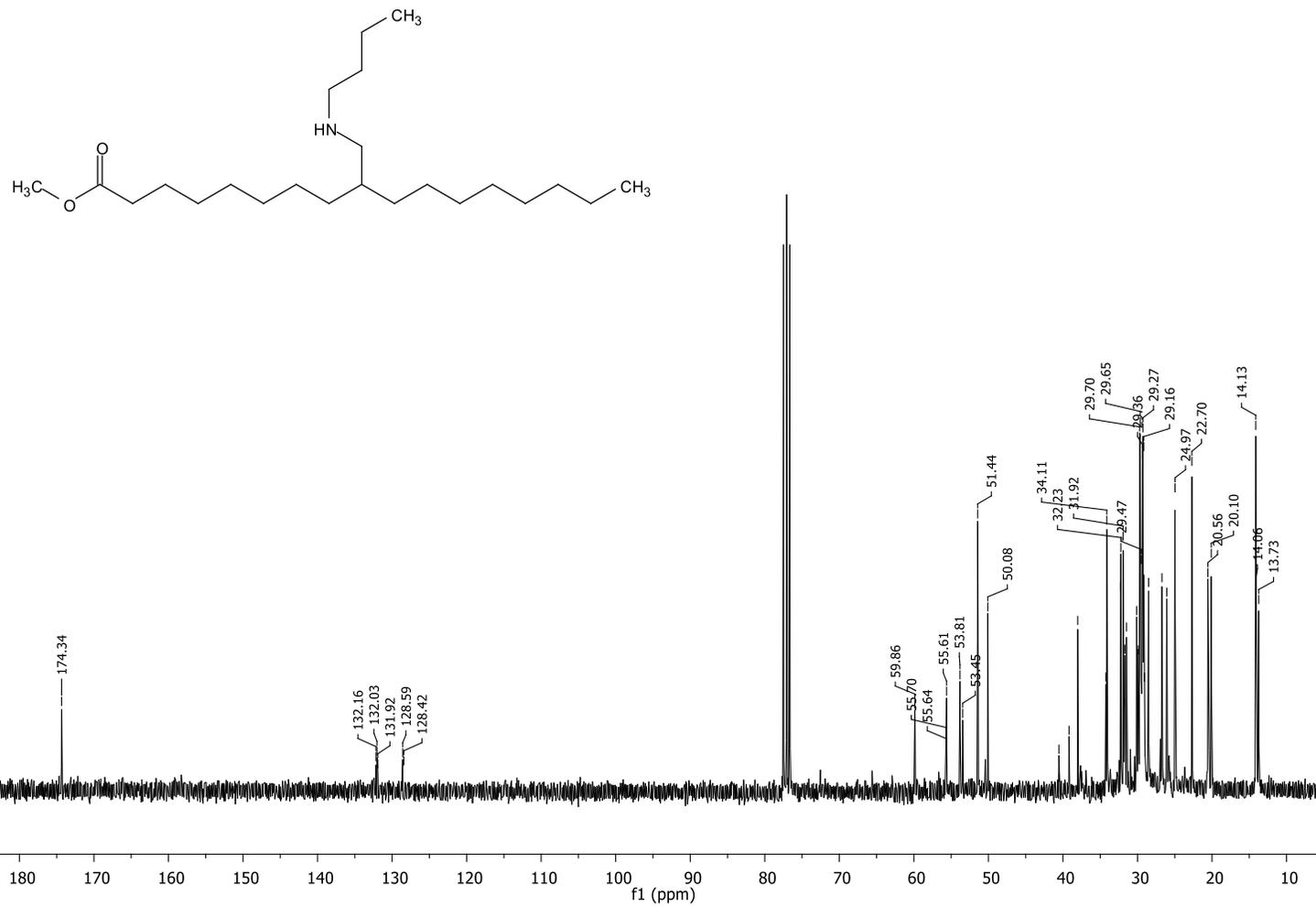
Apêndice H. Espectro de RMN C<sup>13</sup> de 300 MHz da amostra IIBC.



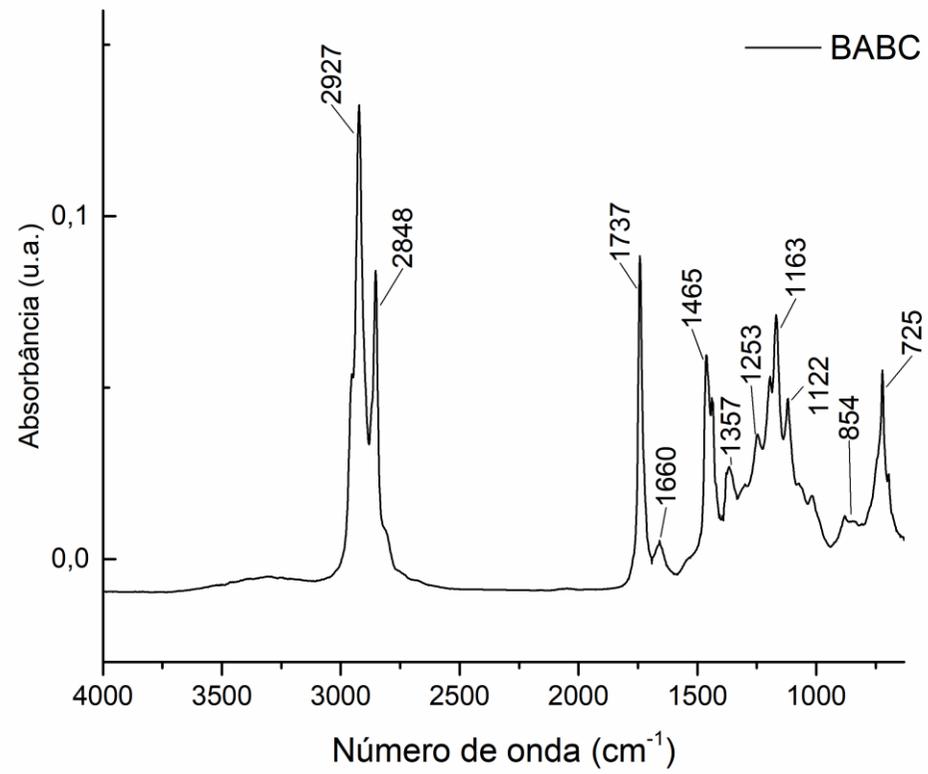
**Apêndice I.** Espectro de infravermelho da amostra IIBC.



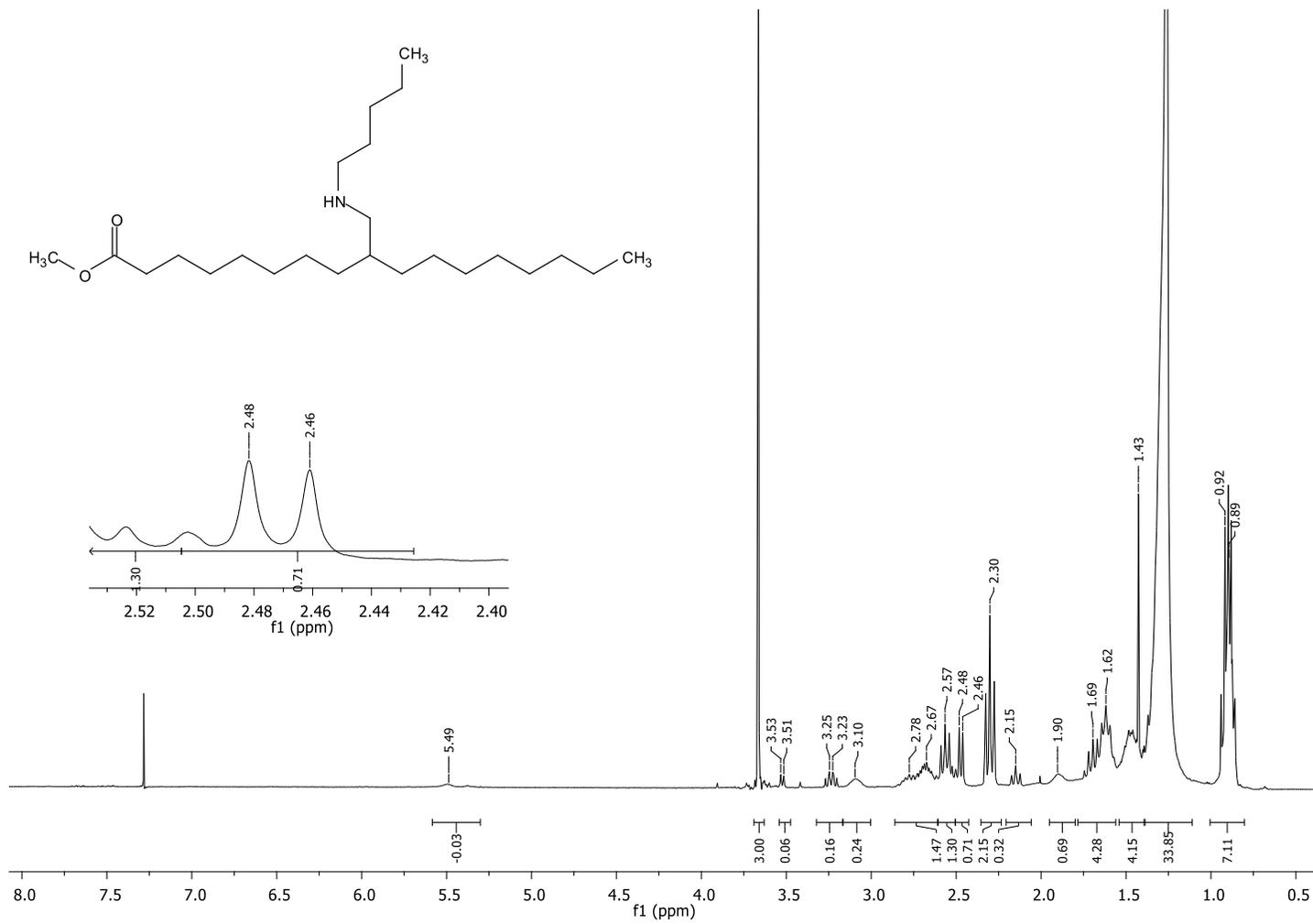
Apêndice J. Espectro de RMN H<sup>1</sup> de 300 MHz da amostra BABC.



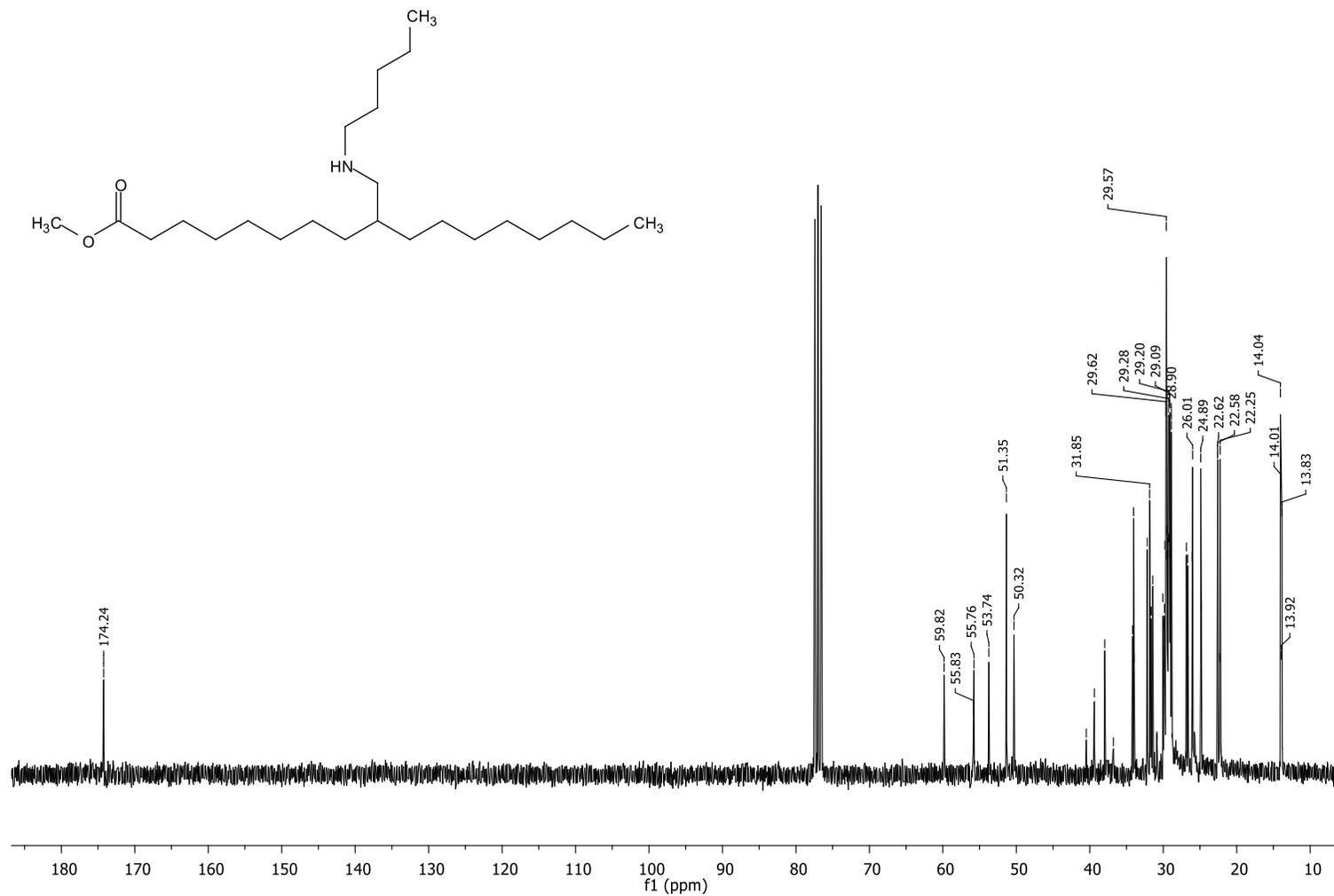
Apêndice K. Espectro de RMN C<sup>13</sup> de 300 MHz da amostra BABC.



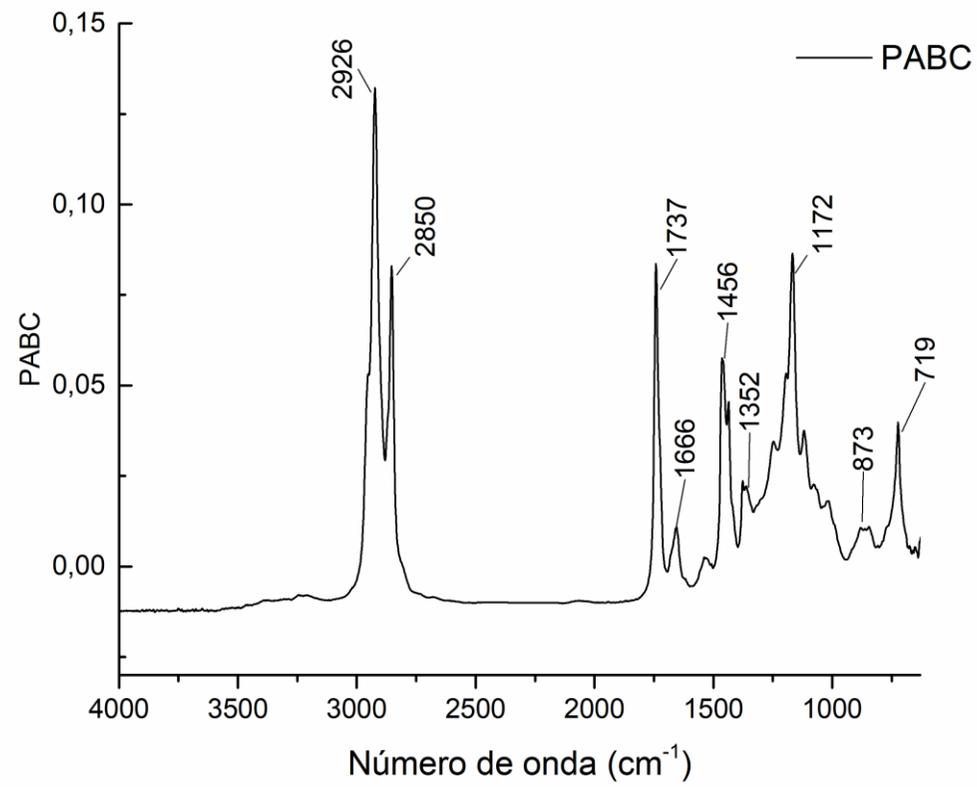
**Apêndice L.** Espectro de infravermelho da amostra BABC.



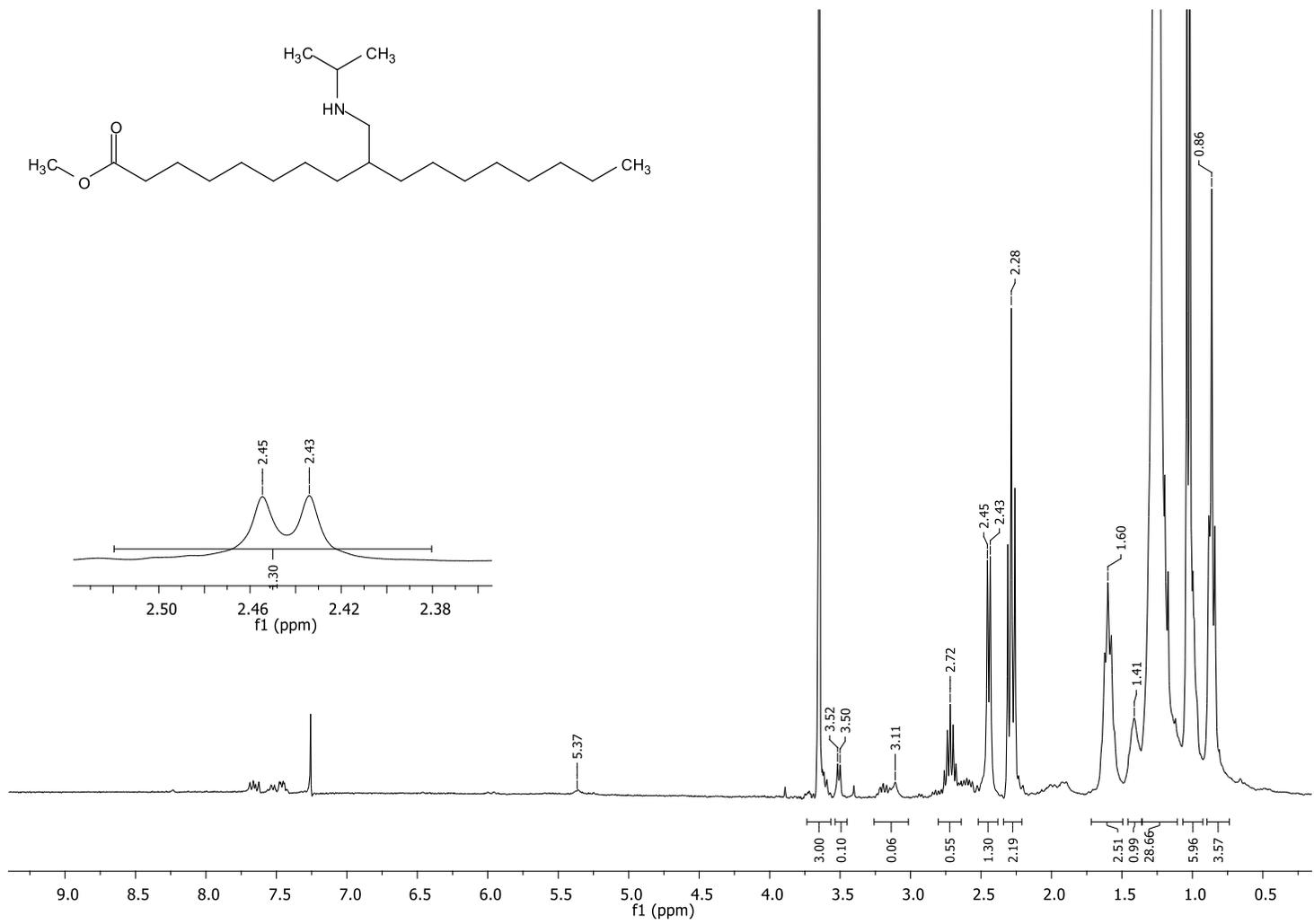
**Apêndice M.** Espectro de RMN H<sup>1</sup> de 300 MHz da amostra PABC.



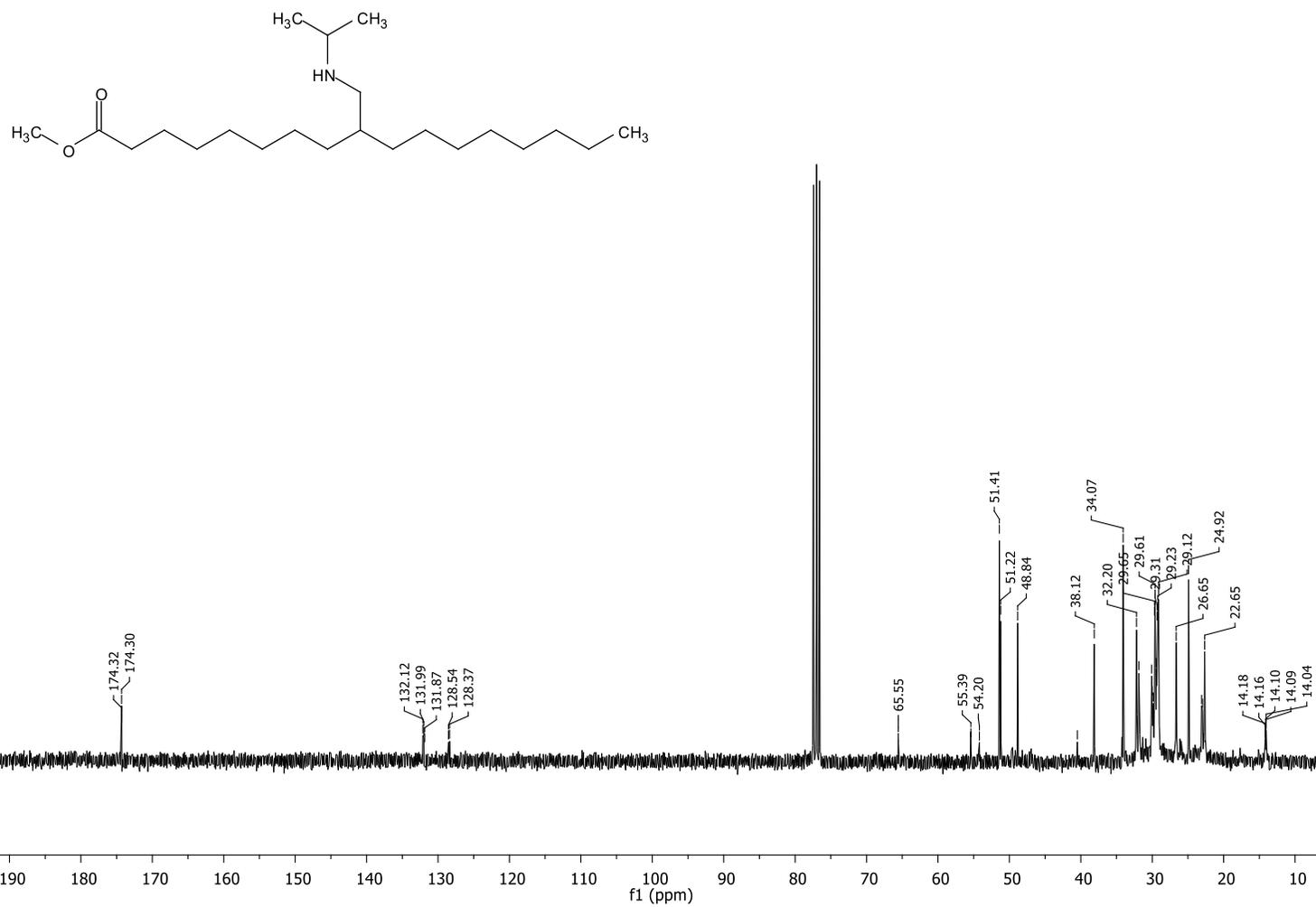
Apêndice N. Espectro de RMN  $\text{C}^{13}$  de 300 MHz da amostra PABC.



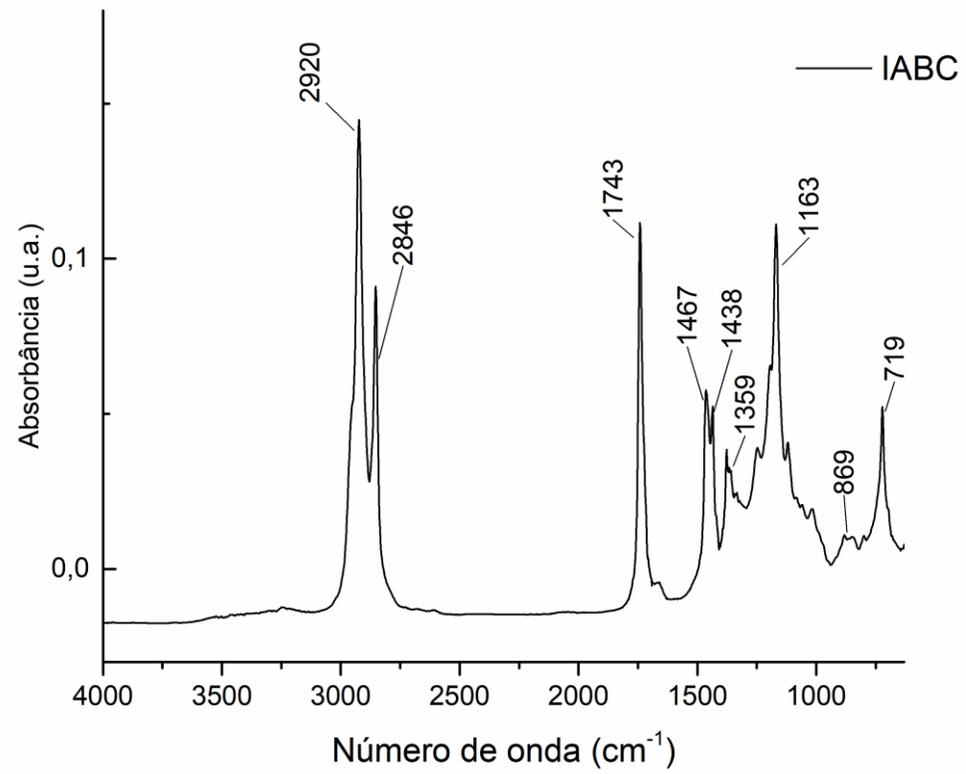
**Apêndice O.** Espectro de infravermelho da amostra PABC.



**Apêndice P.** Espectro de RMN H<sup>1</sup> de 300 MHz da amostra IABC.



Apêndice Q. Espectro de RMN  $\text{C}^{13}$  de 300 MHz da amostra IABC.



**Apêndice R.** Espectro de infravermelho da amostra IABC.