



**UnB**

**Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS  
E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADITIVOS MULTIFUNCIONAIS PARA  
BIODIESEL.**

**FERNANDO NOGUEIRA ROCHA**

**Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez**

**Coorientador: Prof. Dr. Wender Alves da Silva**

**FERNANDO NOGUEIRA ROCHA**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS  
E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADITIVOS MULTIFUNCIONAIS PARA  
BIODIESEL.**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília - UnB, como requisito legal para obtenção do Grau de Mestre em Química.

**Orientador:**

**Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez**

**Coorientador:**

**Prof. Dr. Wender Alves da Silva**

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Fernando Nogueira Rocha**, matrícula nº **15/0103972**, intitulada "**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADITIVOS MULTIFUNCIONAIS PARA BIODIESEL**", apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 6 de julho de 2017.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Dr. Rafael Silva Menezes  
Membro Titular (MCT)

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva  
Membro Titular (IQ/UnB)

Dra. Flavia Carneiro da Cunha Oliveira  
Membro Suplente (ANA)

Em 6 de julho de 2017.

## **Agradecimentos**

À minha família.

À Deus!

Amigos da vida;

Aos colegas e amigos do LMC.

Aos meus orientadores;

A banca examinadora.

Gostaria de agradecer a todos que fizeram parte diretamente e indiretamente do meu trabalho.

## Resumo

Neste trabalho, utilizou-se de várias vertentes para sintetizar moléculas orgânicas e explorar seu potencial biocida e antioxidante para uso como aditivo químico multifuncional em biodiesel. Na primeira parte do trabalho, se realizou a epoxidação do biodiesel de soja para atuar como precursor do produto sob ação catalítica de  $\text{SnCl}_2$  e  $\text{ZnCl}_2$  para formar um aminoálcool de cadeia longa. Para tanto, foi realizado estudo das melhores condições de reação no tempo de 2 h, 4 h e 6 h, bem como na temperatura TA (temperatura ambiente), 80 °C e 150 °C. O estudo demonstrou que ocorreu a abertura do anel oxirânico e amidação da estrutura do oleato de metila epoxidado. Dessa forma, nas reações catalisadas com  $\text{SnCl}_2$ , a variável tempo teve maior influência tanto para as reações de amidação quanto abertura do anel epóxido. Observou-se que, no tempo de 4 h, as reações se completam mesmo a TA. No caso das catalisadas por  $\text{ZnCl}_2$ , à medida em que há o aumento da temperatura, há uma crescente conversão da reação no produto, principalmente à partir das temperaturas de 80°C. Quando realizados os testes biológicos para essas amostras, obteve-se uma atividade para as catalisadas por zinco e estanho no tempo de 4 h e temperatura de 80 °C. Estas condições mostraram-se ideais para a formação do produto esperado, uma vez que em temperaturas superiores, há formação de produtos secundários, como polímero. Outra vertente do trabalho foi a síntese de quinonas funcionalizadas com grupos amina. A quinona foi escolhida, inicialmente, pela sua capacidade em ser um bom antioxidante e, quando funcionalizada com grupo amina, agrega a ela um caráter biocida. Foram sintetizadas duas moléculas— a dodecilaminoquinona e n-butilaminoquinona. Os testes preliminares das blendas contendo n-butilaminoquinona apontam uma melhora na estabilidade oxidativa do biodiesel em até 20 vezes. Em relação ao caráter biocida, apenas o composto puro e as blendas de concentração 0,5% e 1% apresentaram atividade. Com relação a dodecilamina, esta não apresentou atividade biocida, possivelmente associada ao tamanho da parte alifática da molécula que pode exercer impedimento estérico do grupo ativo biocida bem como o aumento da massa molar.

Palavras-chave: biodiesel, aditivo, antioxidante, biocida.

## Abstract

In this study, several strands were used to synthesize organic molecules and explore their biocidal and antioxidant potential for use as a multifunctional chemical additive in biodiesel. In the first part of the work, epoxidation of soybean biodiesel was performed. Then the oxiran ring was catalytically opened in the presence of  $\text{SnCl}_2$  and  $\text{ZnCl}_2$  to form a long chain aminoalcohol. In order to study the best reaction conditions, it was performed reactions under different times (2 h, 4 h and 6 h) and temperatures (Ambient Temperature (AT), 80 °C and 150 °C). It was expected the amine, in this case the pyrrolidine, to be inserted in the epoxide ring positions. However, the study demonstrated that occurred not only the oxiranic ring opening but also the amidation of the ester group. In this way, it could be seen that in the reactions catalyzed by  $\text{SnCl}_2$ , the reaction time had a great influence in the amidation. Note that at TA the reaction was completed in 4 h. On the other hand, using  $\text{ZnCl}_2$  as catalyst, it was also observed an increasing reaction yield when enhancing the temperature. Regarding the biological activity, the pyrrolidine derivatives was able to inhibit microbial growth. Another aspect of the work was the synthesis of functionalized quinones with amine groups. Two molecules - dodecylaminoquinone and n-butylaminoquinone - were synthesized. To date, preliminary tests using blends containing n-butylaminoquinone indicate an improvement in the oxidative stability of biodiesel by up to 20 times. Regarding its potential use as biocide activity, only some blends (0.5% and 1%) and pure compound presented activity. Besides, dodecylamine did not present biocide activity, probably because of the size of the aliphatic part of the molecule that can exert steric hindrance of the active biocidal group.

Key-words: biodiesel, additive, antioxidant, biocide,

## Lista de Abreviatura e Acrônimos

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHT	Butil-hidroxitolueno
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CEN	Comité Européen de Normalisation
DNA	Deoxyribonucleic Acid
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
MBO	3,3-metileno-bis-(5-metilcazolidina)
NAD(P)H	Nicotinamida Adenina Dinucleótido fosfato
PFA	Peroxiácido
PG	Propil Galato
PRÓ-ÁLCOOL	Programa Nacional do Álcool
PRÓ-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
(LipDH)10	Lipoamida Desidrogenase
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SnCl <sub>2</sub>	Cloreto de Estanho
TA	Temperatura Ambiente
TBHQ	Terc-Butil-hidroquinona
UV/VIS	Espectroscopia no ultravioleta visível
ZnCl <sub>2</sub>	Cloreto de Zinco

## Sumário

1	Introdução.....	11
2	Objetivos .....	13
3	Referencial Teórico.....	14
3.1	Óleos e gorduras como matéria prima para produção de Biodiesel. ....	14
3.2	Oxidação do Biodiesel .....	16
3.3	Quinonas e Funcionalização .....	19
3.4	Contaminação microbiológica .....	22
3.5	Reações de epoxidação .....	25
4	Metodologia .....	28
4.1	Síntese dos ésteres metílicos (biodiesel).....	28
4.2	Preparação do Epóxido .....	28
4.3	Reações de abertura do anel epóxido utilizando aminas <sup>76</sup> .....	29
4.4	Síntese alquilamino-naftoquinona .....	29
4.4.1	Síntese de Alquenilcarboxilato de naftoquinona.....	29
4.4.2	Síntese do Alquilamino quinona.....	30
4.5	Caracterização dos produtos .....	31
4.5.1	Testes biológicos .....	31
5	Resultados e discussões.....	33
5.1	Evidência de formação de biodiesel e epóxido de soja.....	33
5.2	Reações de aminólise empregando-se catalisadores de SnCl <sub>2</sub> e ZnCl <sub>2</sub> em Epóxido do biodiesel de soja. ....	36
5.3	Estudo da Seletividade das reações de aminólise empregando-se os catalisadores de SnCl <sub>2</sub> e ZnCl <sub>2</sub> . ....	39
5.3.1	Testes biocida das reações de aminólise.....	47
5.4	Compostos alquilamino-naftoquinona.....	48
5.4.1	Testes biológicos das Quinonas Funcionalizadas.....	61
5.4.2	Testes de Oxidação, Viscosidade e Densidade do biodiesel e das blendas de quinonas funcionalizadas .....	62
6	Conclusões e Perspectivas.....	65
7	Referências .....	66
8	Anexos.....	72
	.....	75

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Seletividade Amidação das reações catalisadas com SnCl <sub>2</sub> .....	41
<b>Tabela 2:</b> Seletividade para abertura do anel epóxido. ....	42
<b>Tabela 3:</b> Deslocamentos químicos de núcleos <sup>13</sup> C do produto de Aminólise.....	44
<b>Tabela 4:</b> Seletividade das Reações de amidação catalisadas por ZnCl <sub>2</sub> .....	47
<b>Tabela 5:</b> Seletividade das Reações de abertura do epóxido catalisadas por ZnCl <sub>2</sub> .....	47
<b>Tabela 6:</b> Multiplicidades e Deslocamentos químicos da molécula Naftoquinona.....	50
<b>Tabela 7:</b> Deslocamentos químico dos carbonos da Metoxinaftoquinona. ....	51
<b>Tabela 8:</b> : Deslocamentos químicos e mutiplicidade dos Hidrogênios da N-butilamina-Naftoquinona .....	55
<b>Tabela 9:</b> Desclocamentos químicos dos carbonos da N-Butilamino-Naftoquinona. ...	57
<b>Tabela 10:</b> Multiplicidades e deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio do produto Dodecilaminoquinona. ....	59
<b>Tabela 11:</b> Deslocamentos químicos <sup>13</sup> C do produto Dodecilaminoquinona. ....	61
<b>Tabela 12:</b> Tempos de indução das blendas de biodiesel de Soja com aditivo de N-butilaminaquinona e Dodecilaminoquinona.....	63
<b>Tabela 13:</b> Tabela de viscosidade e densidade das blendas contendo N-butilaminoquinona.....	64

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Reação de transesterificação. ....	15
<b>Figura 2:</b> Mecanismo Transesterificação Básica. ....	16
<b>Figura 3:</b> Mecanismo de oxidação de ácido graxo. ....	17
<b>Figura 4:</b> Principais antioxidantes fenólicos. ....	18
<b>Figura 5:</b> Classificação dos grupos quinonas. ....	19
<b>Figura 6:</b> Quinonas extraídas das plantas. ....	20
<b>Figura 7:</b> Semiquinonas produzidas pela redução de quinonas ou pela oxidação de <i>-para</i> e <i>-orto</i> difenóis ....	21
<b>Figura 8:</b> Ciclo redox induzido por quinonas em ambiente celular. ....	22
<b>Figura 9:</b> 1) e 2) formação do peróxiácido em fase aquosa. 3) reação epoxidação em biodiesel de soja.. ....	25
<b>Figura 10:</b> Mecanismo reação de epoxidação via peroxiácidos. ....	26
<b>Figura 11:</b> Reação de abertura de anel epóxido com amins presença catalítica de $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . ....	27
<b>Figura 12:</b> Cromatograma biodiesel de soja. ....	33
<b>Figura 13:</b> Espectro de $^1\text{H}$ do biodiesel de soja. ....	34
<b>Figura 14:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ epóxido do biodiesel de soja. ....	35
<b>Figura 15:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ biodiesel de soja. ....	35
<b>Figura 17:</b> Espectro de infravermelho do epóxido e do produto de aminólise. ....	37
<b>Figura 19:</b> Estudo reacional aminólise com catalisador $\text{SnCl}_2$ no tempo de 2 horas. ...	39
<b>Figura 20:</b> Espectro de infravermelho das reações de aminólise a Temperatura ambiente (TA) com $\text{SnCl}_2$ nos tempos 2h, 4h e 6h. ....	40
<b>Figura 21:</b> Espectros de RMN $^1\text{H}$ das reações de abertura catalisadas com $\text{SnCl}_2$ no tempo 2h. ....	42
<b>Figura 22:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ da reação catalisada com $\text{SnCl}_2$ por 2h em $150^\circ\text{C}$ . ....	43
<b>Figura 23:</b> Espectro de infravermelho das reações catalisadas com $\text{ZnCl}_2$ no tempo de 4 horas. ....	44
<b>Figura 24:</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do produto aminoálcool catalisado por $\text{ZnCl}_2$ a 4h... 46	46
<b>Figura 25:</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ do produto aminoálcool. ....	46
<b>Figura 26:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ da metóxinaftoquinona. ....	49
<b>Figura 27:</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da molécula Metóxinaftoquinona. ....	50
<b>Figura 28:</b> Espectro de infravermelho da Dodecilaminoquinona. ....	52
<b>Figura 29:</b> Espectro de infravermelho N-butilaminoquinona. ....	53
<b>Figura 30:</b> Estrutura da molécula de N-Butilamino-Naftoquinona. ....	53
<b>Figura 31:</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ da N-Butilamino-naftoquinona. ....	54
<b>Figura 32:</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ N-butilamino- Naftoquinona.. ....	56
<b>Figura 33:</b> Estrutura dodecilamino- Naftoquinona. ....	57
<b>Figura 34:</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do produto Dodecilamino-Naftoquinona. ....	58
<b>Figura 35:</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do produto Dodecilamino-Naftoquinona. ....	60

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a necessidade de insumos químicos e energia para suprir demanda da sociedade de consumo do mundo moderno é crescente. Segundo o U.S. Energy Information Administration (EIA) o consumo energético em 2013 foi de  $1,024 \times 10^{20}$  J com projeção de aumento em 2040 para  $1,115 \times 10^{20}$  J<sup>1</sup>. De tal demanda, mais de 80 % é proveniente principalmente de matérias-primas como o petróleo, gás natural e carvão mineral, recursos não-renováveis que diante do consumo atual se esgotarão nos próximos anos<sup>2</sup>.

Estima-se que o maior consumidor de energia não renovável é o setor de transportes com mais 63%. Em 2014, o consumo diário mundial alcançou valores de 92,1 milhões de barris de petróleo. No Brasil, o consumo foi de cerca de 3,2 milhões de barris/dia alcançando o quinto lugar ou 3,5% do total mundial, sendo o óleo diesel o combustível mais consumido<sup>3</sup>.

Não obstante, uma das maiores preocupações ambientais da atualidade está relacionado com a alta emissão de gases poluentes provenientes, majoritariamente, da queima desses combustíveis fósseis. Dentre eles estão os gases monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e óxidos nitrosos (NO<sub>x</sub>) e sulfurosos (SO<sub>x</sub>) cujos impactos negativos à saúde humana e ao meio ambiente são consideráveis<sup>4</sup>. Neste sentido, diversas medidas vêm sendo tomadas para mitigar os efeitos nocivos de acumulação dos mesmos na atmosfera.

Dentre essas medidas, está a utilização fontes energéticas renováveis para a produção de combustíveis líquidos, planejados a partir de materiais advindos da biomassa, seja ela de origem vegetal, animal ou microbiana, obtida direta ou indiretamente<sup>5</sup>. Como representante dessa classe está o biodiesel, uma mistura de mono alquil ésteres produzidos a partir da transesterificação de triacilglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos<sup>5,6</sup>.

O Brasil, por possuir um vasto território e um clima diversificado mostra-se favorável para produção de diversas fontes oleaginosas que sirvam de matéria-prima para produção de biocombustíveis com destaque para a soja<sup>6</sup>.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece algumas especificações com o intuito de atestar o controle de qualidade do biodiesel,

bem como as misturas biodiesel/diesel <sup>7,8</sup>. Entretanto, fatores associados à natureza química da matéria-prima, as condições climáticas e o armazenamento mostram-se como empecilho para o cumprimento da qualidade especificada pelo órgão fiscalizador. O óleo de soja, por exemplo, é composto majoritariamente (80%) de ácidos graxos insaturados. Como o potencial de oxidação é diretamente proporcional ao número de duplas ligações, temos que os monoalquilésteres oriundos dessa matriz apresentam baixa estabilidade à oxidação quando em contato com o ar atmosférico. Outro problema é a propensão à contaminação por micro-organismos no diesel (inerte à sua ação), porém na presença de água pode ocasionar a atividade catabólica e proliferação dos micro-organismos na matéria orgânica do biodiesel deteriorando assim os tubos e filtros do motor, diminuindo sua vida útil <sup>9, 10, 11</sup>.

Naturalmente, os óleos que dão origem ao biodiesel possuem compostos antioxidantes em sua constituição, porém são removidos no processo tratamento do combustível. Para suprimir tais problemas, são adicionados aditivos antioxidantes e biocida. Entretanto, esses compostos apresentam algumas desvantagens, tais como o fato de não serem renováveis e de comprometerem as características físico-químicas do combustível, além de elevar os custos agregados na sua produção <sup>12,13,14</sup>. Assim, o presente trabalho tem por objetivo contornar esses empecilhos de forma a sintetizar compostos que possuam características antioxidantes e, ao mesmo tempo, biocida.

Também, pela modificação ocorrer na própria molécula do biodiesel, que o aditivo sintetizado possa não alterar as propriedades físico-químicas do mesmo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver aditivos multifuncionais, planejados a partir do biodiesel de soja, tanto por meio de suas modificações moleculares bem como utilizando-o, para a incorporação de moléculas com possível atividade biocida e antioxidante.

#### **2.1.1 Objetivos específicos:**

- Sintetizar éster metílico de soja;
- Síntese de epóxido de ésteres metílicos de soja e estudo da reação de abertura e/ou inserção de moléculas contendo amina em sua estrutura em detrimento aos substituintes grupos epóxidos dos monoésteres, utilizando estanho e zinco como catalisadores e aminas nas reações;
- Sintetizar a metóxiquinona a partir do sal sódico do ácido 1,2-naftoquinona-4-sulfônico;
- Sintetizar alquilamino-naftoquinonas a partir da funcionalização da metóxiquinona com N-butilamina e dodecilamina;
- Avaliação das propriedades físico-químicas e estabilidade oxidativa dos produtos formados;
- Avaliação da atividade biológica dos produtos obtidos para utilização como aditivos biocidas.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Óleos e gorduras como matéria prima para produção de Biodiesel.

Os óleos e gorduras estão presentes no cotidiano dos seres vivos, sendo compostos, majoritariamente, por triacilglicerídeos. Eles são definidos quimicamente como ésteres de ácidos graxos e glicerol. Seu uso como combustível, deu-se no fim do século XIX por Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna, que utilizava óleo de amendoim *in natura* em seus ensaios. Porém, com a grande oferta e baixo preço do petróleo, o uso de óleos e gorduras sem tratamento ou processamento como combustível entrou em declínio. O desenvolvimento de novas tecnologias com o passar do tempo tornou os motores do ciclo diesel cada vez mais eficientes e econômicos em relação ao consumo energético, fazendo com que o uso de óleos e petróleo *in natura* fosse deixado de lado<sup>12</sup>.

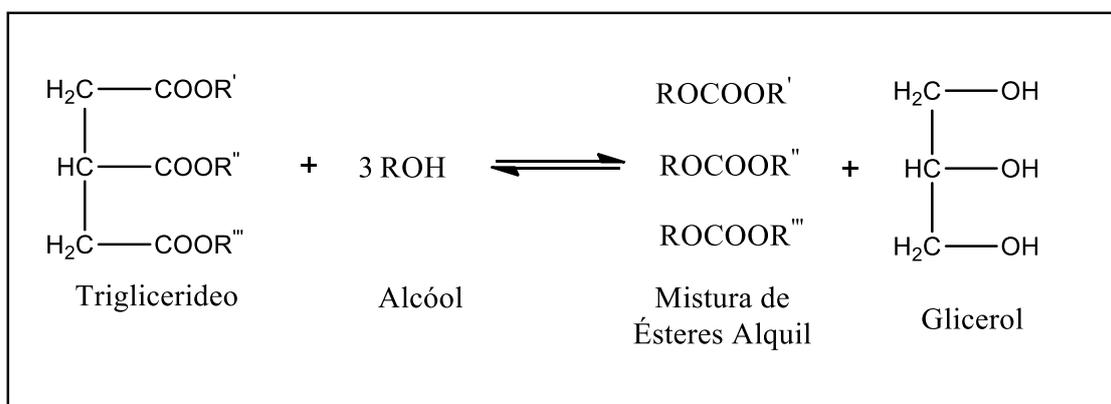
Mediante à crise de abastecimento de petróleo e os conflitos armados iniciados na década de 1930, principalmente a Segunda Guerra Mundial, estudos foram realizados com o intuito de transformar os triacilglicerídeos e ácidos graxos em combustíveis líquidos com propriedades físico-químicas mais próximas possível dos combustíveis líquidos utilizados nos motores de ciclo Otto e Diesel. Deste modo, surgiram dois processos: *cracking* ou craqueamento que consiste na pirólise a altas temperaturas de óleos e gorduras, e a *transesterificação*, ou seja, uma mistura ésteres originados da reação entre triacilglicerídeos e álcoois metílicos ou etílicos, atualmente é conhecido como biodiesel<sup>12,13</sup>.

A inserção do uso de biocombustíveis no Brasil, se iniciou em meados da década de 1970 e 1980 com o PROALCOOL e PRÓ-ÓLEO, que previam, respectivamente, a substituição gradativa de gasolina por etanol e do diesel por óleos vegetais ou biodiesel. Porém, com a baixa do preço do petróleo, o Pró-óleo foi abandonado, permanecendo apenas o Proálcool. A retomada mais efetiva da substituição do diesel por biodiesel deu-se em 2004 com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)<sup>7,8</sup>.

Atualmente no Brasil, existem 3 tipos de diesel comercializados A, B e BX. O diesel A, refere-se ao diesel puro originário do refino de petróleo e gás natural. O Diesel B e BX surgiram em decorrência da Lei nº 11.097, sancionada em de 13 de janeiro de 2005 que dispõe sobre a adição gradativa do percentual em volume de biodiesel no diesel tipo A. No caso, a lei determinou que 2% de biodiesel (B2) fossem adicionados ao diesel tipo A opcionalmente até 2008. Em 2010, tornou-se obrigatória a adição de 5% (B5). Posteriormente, a resolução foi alterada, passando a exigir a adição 6% (B6) em julho

2014. Atualmente, concentração da mistura de diesel/biodiesel é 8% (B8), obrigatória desde Março de 2017. A lei 13.623/2016 dispõe sobre o cronograma de aumento no teor de biodiesel em 10% (B10) até 2019. No caso o BX, corresponde à mistura do tipo B que está em concentração superior ao especificado pela legislação em proporção definida (X%)<sup>7, 13</sup>.

De acordo com a Resolução ANP n° 45/2014, o biodiesel é definido como sendo um composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas de origem vegetal ou animal, e que atenda às especificações da referida agência<sup>7</sup>.

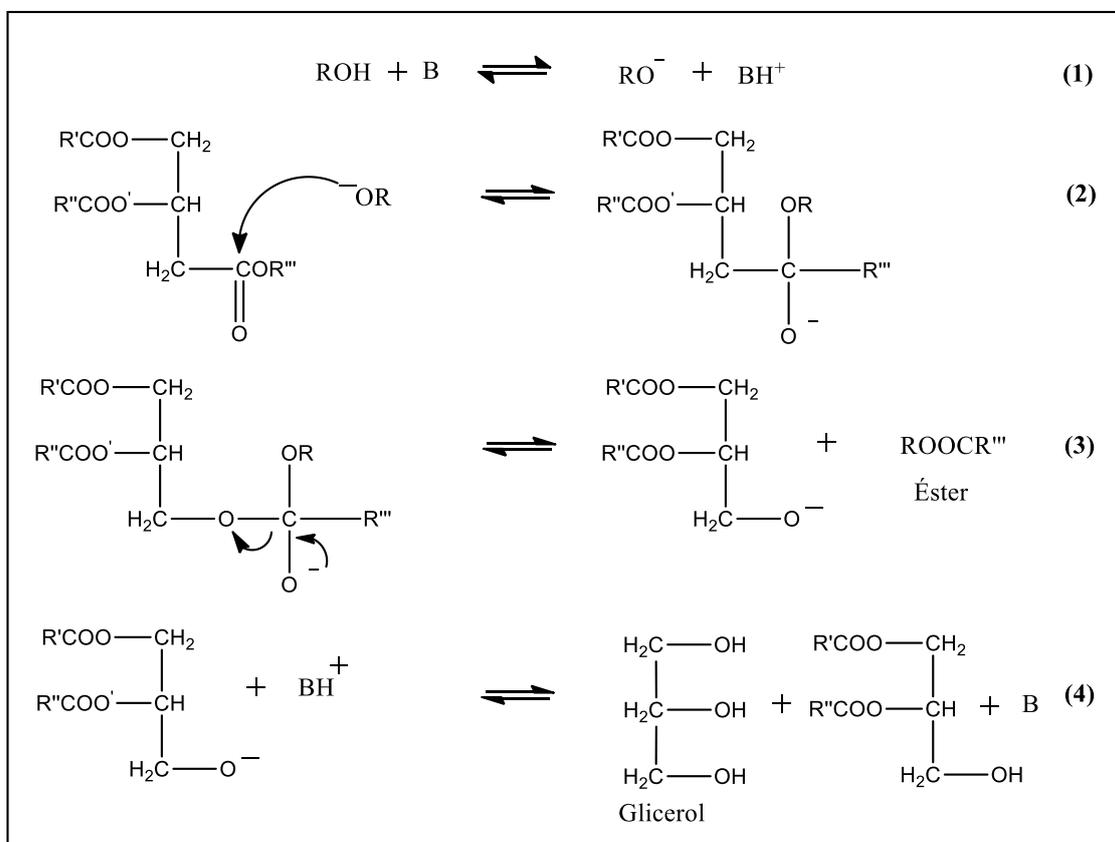


**Figura 1:** Reação de transesterificação. (FONTE: Schuchardta, 1998-adaptado.)

A transesterificação baseia-se na reação entre um triacilglicerídeo e um monoalcool formando mono ésteres de ácidos graxos e glicerol (Fig.1). Para acelerar a reação devem ser empregados catalisadores.

Na literatura, existem várias metodologias para produção de biodiesel, porém as mais comuns são a catálise ácida e catálise básica<sup>14, 15, 16, 17</sup>. Na primeira, são empregados ácidos de Bronsted tal como ácido sulfúrico e sulfnicos. Para uma maior conversão, a temperatura deve ser mantida a uma média de 100 °C e agitação vigorosa, sempre utilizando excesso do monoalcool em relação ao material graxo. A catálise ácida é realizada quando se tem altos teores de ácidos graxos livres no leo. Quando o teor dos mesmos é baixo, se utiliza a catálise básica (Fig. 2). Esta, geralmente é mais rápida que a primeira, e comumente empregados hidróxidos, óxidos ou alcóxidos de íons de metais alcalinos, em que hidróxido de sódio e potássio são os mais usados. O lcool tem seu hidrogênio ácido abstraído ao entrar em contato com a base, formando íon alcóxido (1). Tal íon realiza um ataque nucleofílico  carbonila do triacilglicerídeo (2) formando um intermediário

tetraédrico (3) que produz, por sua vez o éster e o glicerol. Após a desprotonação, o catalisador regenera a espécie ativa e o ciclo de desprotonação do álcool é então reiniciado (4)<sup>12,14</sup>.



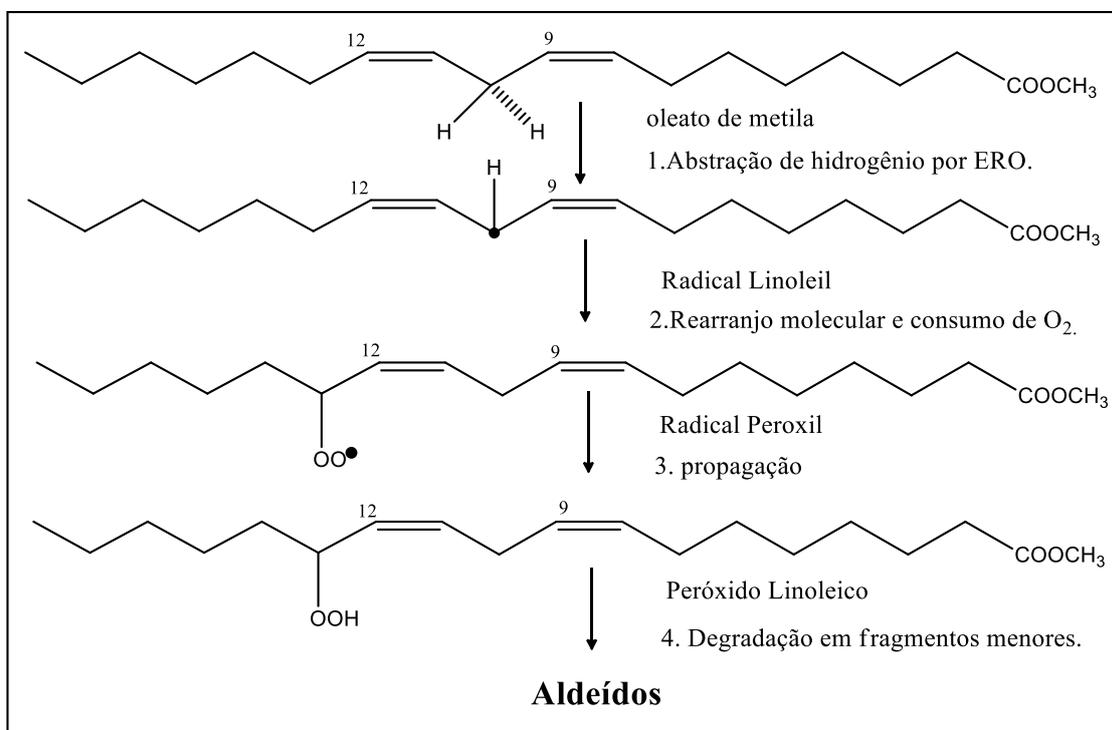
**Figura 2:** Mecanismo Transesterificação Básica. (FONTE: Schuchardt, 1998 - adaptado.)

Tem-se que, pela sua estrutura química e a fonte de matéria-prima, o biodiesel apresenta algumas vantagens quando comparado ao diesel como, por exemplo, ser biodegradável, atóxico, livre de compostos de enxofre e aromáticos, possui maior densidade, viscosidade e um maior ponto de fulgor que o diesel de petróleo e emitir menor quantidade de monóxido de carbono durante a queima<sup>18,7</sup>. Entretanto, quando comparado ao diesel apresenta algumas desvantagens que comprometem às suas propriedades físico-químicas: a menor estabilidade à oxidação e a maior contaminação microbiana.

### 3.2 Oxidação do Biodiesel

A estabilidade oxidativa é um fator importante no controle de qualidade do biodiesel. Sabe-se que sua oxidação é proporcional à quantidade de insaturações presentes na matéria-prima graxa que deu origem a combustível. Desta forma, na presença de ar, luz,

calor e metais o processo de oxidação é acelerado, ocasionando mudanças nas características físico-químicas do biocombustível <sup>18</sup>.



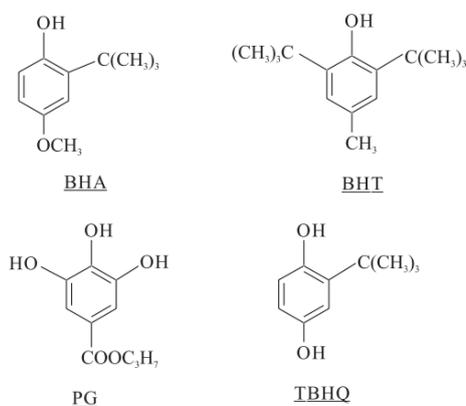
**Figura 3:** Mecanismo de oxidação de ácido graxo. (FONTE: Bock, 2009 - adaptado)

O óleo de soja, principal matéria-prima utilizada no Brasil para a produção de biodiesel, possui ácidos graxos insaturados em sua constituição: o oleico (C18:1) de 17 – 30%; o linoléico (C18:2) de 25 – 60%; e o linolênico (C18:3) de 2 – 15%. Ou seja, mais de 80% de sua constituição, em média, é composta de ácidos graxos mono e poli-insaturados, possuindo assim, uma grande tendência à oxidação. Como a maior parte do biodiesel produzido no país é oriundo do óleo de soja, sua degradação se dá de maneira análoga à oxidação dos ácidos graxos. Durante o mecanismo de degradação da matéria graxa (Fig.3) ocorre a incorporação de um hidrogênio por espécies reativas ao oxigênio (1). Após, tem-se a formação de radicais oxigenados que atacam as insaturações e formam um radical livre centrado no carbono (2), o qual pode migrar para outro carbono pra formar o isômero *trans*, mais estável, ou reagir com oxigênio formando o radical peróxil (OOR) (3). Pela sua natureza instável, este pode abstrair um hidrogênio de outra molécula adjacente que leva a formação de peróxidos e hidroperóxidos (4), os quais podem sofrer rearranjo e formar compostos tóxicos como aldeídos. Tais compostos ocasionam, além

da oxidação, formação de gomas, sedimentos, polimerização, hidrólise, aumento da viscosidade. No motor, isso pode levar ao entupimento dos filtros, injetores e formação de sedimentos, diminuindo sua vida útil.<sup>10, 19,20,21</sup>

Esse parâmetro é regulamentado tecnicamente pela norma ANP N° 45/2014 baseando-se em normas ABNT e internacionais. O “Comité Européen de Normalisation” (CEN) estabelece pela norma EN 14112 o limite mínimo da estabilidade oxidativa pelo método de Rancimat a 110°C e 6h sendo que, no Brasil, o tempo de indução mínima a partir de Novembro de 2014 é de 8h.<sup>10, 21</sup>

Para contornar os problemas relativos à degradação e garantir as especificações determinadas pela ANP são adicionados aditivos químicos com caráter antioxidantes. Existem uma gama de aditivos antioxidantes<sup>22, 23,24</sup>. Dentre eles, estão os antioxidantes quelantes, primários, sinésistas, removedores de oxigênio, antioxidantes biológicos, mistos, dentre outros. Os *quelantes*<sup>25</sup> se complexam com metais que catalisam reações de oxidação. Os *Sinesistas*<sup>14</sup> são aqueles que possuem pouca ou nenhuma atividade antioxidante, porém em contato com outros antioxidantes podem potencializar esse caráter. Os *removedores de oxigênio*<sup>25,26</sup> são substâncias que agem capturando oxigênio, impedindo-o de propagar a reação oxidativa, p.e o ácido ascórbico. *Antioxidantes biológicos*<sup>25,27</sup> são substâncias de origem natural como, por exemplo, as enzimas. Por fim, existem os *antioxidantes primários*<sup>28,29</sup> que são substâncias pertencentes aos grupos funcionais fenólicos que inativam ou removem os radicais livres formados durante a degradação, interrompendo a propagação. Os integrantes mais comuns desse grupo são os *terc*-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxitolueno (BHT), propil galato (PG), butil-hidroxi-anisol (BHA) (Fig.4) e alguns que ocorrem naturalmente na natureza como os flavonoides, tocoferóis, ácidos cinâmico<sup>22,24</sup>.



**Figura 4:** Principais antioxidantes fenólicos.

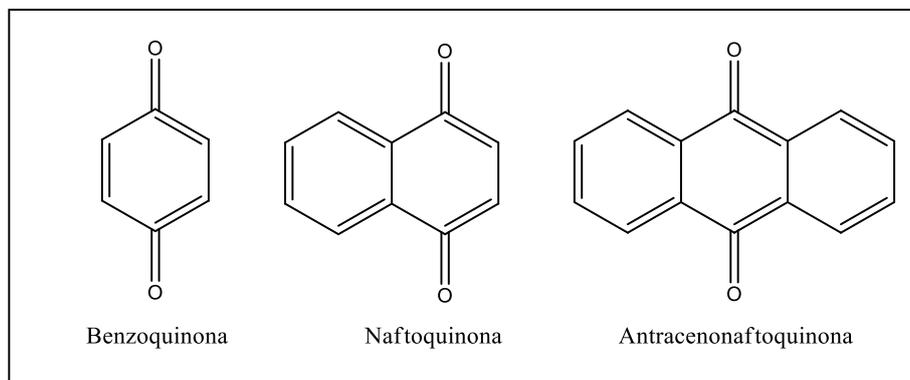
(FONTE: Ramalho, 2006. Adaptado.)<sup>30</sup>

Diante desta problemática, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com intuito de estudar o efeito antioxidante de compostos com fenólicos e precursores. Domingos e colaboradores, testaram a influência da atividade de alguns antioxidantes (BHA, BHT e TBHQ) no biodiesel de soja. Tal estudo, foi realizado no equipamento Rancimat à temperatura de 110 °C. Como resultado, notaram que a presença do BHA mostrou-se mais efetivo em concentrações altas e o TBHQ apresentou maior potencial estabilizador <sup>22, 31</sup>.

Tal como o estudo acima, no presente trabalho, o presente estudo apresentará em misturas de biodiesel com compostos quinônicos funcionalizados com grupos nitrogenados para avaliação antioxidante e, ao mesmo tempo, biocida.

### 3.3 Quinonas e Funcionalização

As quinonas fazem parte de uma classe de compostos orgânicos cíclicos, cromóforos (coloridos) e relativamente voláteis. São pertencentes à classe dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAS). Sua estrutura pode apresentar dois grupos carbonila adjacentes na posição *orto* ou *para* em um anel benzênico <sup>32</sup>. Estas, são classificadas de acordo com o tipo de associação ao sistema aromático. As benzoquinonas, por exemplo, contém um anel aromático; as naftoquinonas se caracterizam por um anel naftalênico e as antracenoquinonas por anéis antracênicos.



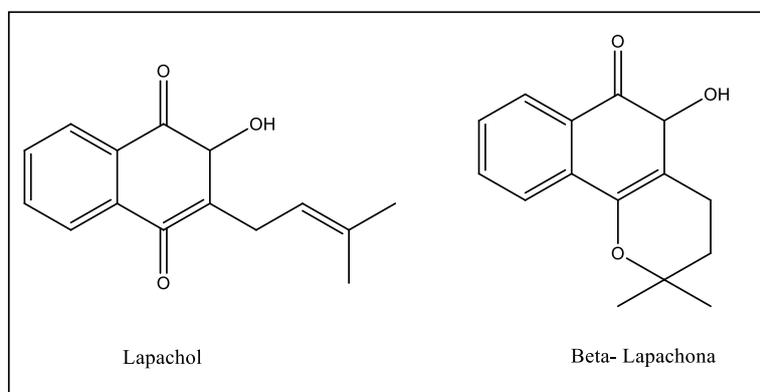
**Figura 5:** Classificação dos grupos quinonas. (FONTE: próprio autor)

Biologicamente, as quinonas são sintetizadas a partir do processo oxidativo de substâncias endógenas como estrógenos e catecolaminas produzidas nos organismos vivos. No solo, estão presentes através da queima incompleta da matéria orgânica contendo quinonas, tais como madeira; e no ar pela oxidação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) que, a partir desses, também podem ser geradas pela sua foto-oxidação na atmosfera. Pela variação das propriedades químicas de cadeia, podem ser solúveis

tanto em compostos polares como a água quanto apolares, como por exemplo, lipídios <sup>33, 34</sup>.

Na natureza, as quinonas apresentam-se de várias formas e sua notoriedade está no fato de apresentarem atividade anticarcinogênica <sup>35,36</sup>, fungicida e bactericida <sup>37, 38</sup>, anti-malarial <sup>39</sup>, leishmanicida, tripanossomicida <sup>40</sup> e anti-inflamatória <sup>41</sup>. Por estas características, sua atividade biológica é alvo de vários estudos.

Naturalmente, são encontradas sob forma do composto 2-hidróxi-3(3-metil-2-butenil)-1,4-naftoquinona, cujas estruturas mais conhecidas são o Lapachol e a  $\beta$ -Lapachona ( Fig. 6) extraídas naturalmente de várias espécies de plantas da famílias das Bigoniáceas, típicas de florestas pantropicais da América do Sul <sup>42,43</sup>.



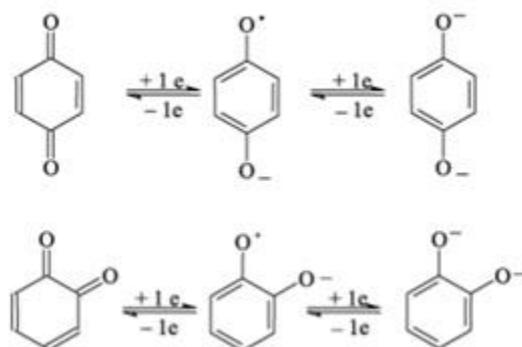
**Figura 6:** Quinonas extraídas das plantas. (FONTE: próprio autor)

O Lapachol foi isolada pela primeira vez por Paterno <sup>44</sup>, em 1882 a partir do tronco das plantas *Tabebuia avellanedae* que chega a apresentar 5% em massa a partir da madeira seca. No Brasil, as plantas desse gênero mais conhecidas são o Ipês roxo (*Handroanthus impetiginosus*) e o Pau D' Arco (*Tabebuia*) <sup>45</sup>. Os extratos das cascas internas da sua madeira são utilizadas pela medicina popular nas regiões interioranas brasileiras pelo caráter anti-inflamatório, diurético, analgésico e antineoplásico <sup>46, 47, 48</sup>.

A atividade tóxica das quinonas a certos tipos de células são oriundos, dentre outras, por duas características cruciais: ( i ) por apresentar propriedades oxidantes, podendo assim participar de muitas reações redox no sistema fisiológico de células; e ( ii ) são espécies eletrofílicas, capazes de ligar-se ao DNA celular quebrando-os, causando anomalias genéticas <sup>46,49</sup>.

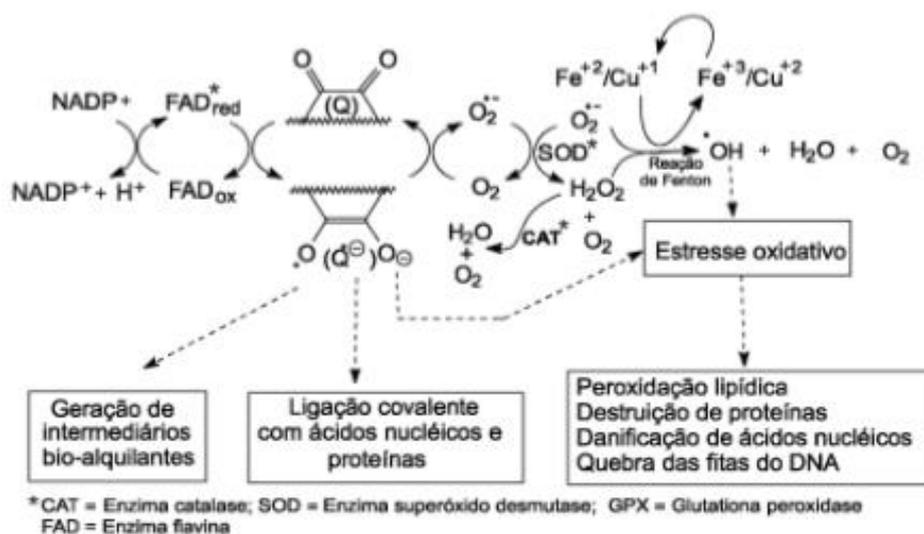
Em meio fisiológico, as quinonas podem alterar sua forma iônica influenciadas pelo pH num processo chamado de bio-redução. Neste, podem estar protonadas ou não,

na forma de uma semiquinona (Fig. 7), onde sua forma protonada tem um maior potencial oxidante que sua forma iônica. Neste caso, as quinonas aceitam ou doam elétrons formando uma radical/ânion semiquinônico cujo caráter oxidante é muito menor que sua forma protonada devido à repulsão entre os pares de elétrons e por não serem básicas suficiente para serem protonadas <sup>46, 49</sup>.



**Figura 7:** Semiquinonas produzidas pela redução de quinonas ou pela oxidação de *-para* e *-orto* difenóis (FONTE: Budziak, 2004) <sup>46</sup>

Mesmo o radical semiquinona não sendo bom oxidante, em ambiente celular, elas são capazes de gerar peróxidos via ciclo redox que são tóxicos. Esse mecanismo ocorre por meio de algumas enzimas redutases- a NAD(P)H desidrogenase ou lipoamida desidrogenase (LipDH)<sup>10</sup>. Estas, promovem a bio-redução do substrato Q, gerando uma semiquinona que, entrar em contato com oxigênio molecular ( $O_2^{\cdot -}$ ), gera o radical superóxido de hidrogênio que, com o auxílio da enzima superóxido desmutase, forma peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Numa etapa conhecida como reação de Fenton, o radical oxigênio molecular e o peróxido formado, reagem para formar o radical  $\cdot OH$  que desencadeia o processo de estresse oxidativo. Na presença de  $Fe^{2+}$  e  $Cu^{1+}$  essa etapa é facilitada <sup>46,49</sup>.



**Figura 8:** Ciclo redox induzido por quinonas em ambiente celular. (FONTE: Ferreira, 2010)

Constam na literatura, alguns trabalhos envolvendo naftoquinonas e a presença de átomos de nitrogênios em sua estrutura. Compostos alquilamino, por exemplo, além de estarem presentes uma gama de produtos naturais, conferem às quinonas características biologicamente interessantes, principalmente, serem biocidas<sup>36, 38, 40, 50</sup>.

### 3.4 Contaminação microbiológica

Problemas relacionados ao entupimento das tubulações e dos filtros de motores à diesel vêm chamando atenção de pesquisadores. No Brasil, tais problemas são causados, na maioria das vezes, pela existência de matéria orgânica residual na interface diesel/água que provoca a corrosão dos tanques de armazenamento de diesel.<sup>51</sup>

O diesel de petróleo é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, compostos organosulfurados, nitrogenados, sais de metais dentre outros. Mesmo puro, durante o processo de extração, refino ou transporte, adquire contaminantes como metais, fungos e bactérias. Estas, dependendo das condições de armazenamento do combustível, encontram na própria matriz petrolífera uma fonte de nutrientes para sua reprodução. A principal causadora da corrosão nos tanques de estocagem de diesel são as bactérias anaeróbicas redutoras de sulfatos (BRS). Entretanto, bactérias e fungos aeróbicos também podem estar envolvidos nesse processo.<sup>46,52</sup>

Nos últimos anos, com a adição de biodiesel no diesel, aumentaram os relatos de contaminação influenciados por micro-organismos. Existe na literatura vários trabalhos

relatando suscetibilidade de contaminação microbiana à mistura de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo, uma vez que o primeiro possui uma fonte de nutrientes mais facilmente degradáveis que o segundo.<sup>53</sup> Pasquale e colaboradores, demonstraram a suscetibilidade da biodegradabilidade de blendas com aumento de concentração de biodiesel. Prince e colaboradores observaram que, por um estudo com CG/ MS, a degradação ocorre na seguinte ordem: ésteres de ácidos graxos metílicos, n- alcanos e iso-alcenos, compostos aromáticos e naftenos. Isso acarreta acúmulo de sedimentos nos reservatórios de combustíveis, gomas, aumento da corrosividade e alterações de pH mediante a deterioração das paredes dos tanques causados pelos micro-organismos<sup>46, 54,55</sup>.

A presença de água é imprescindível para reprodução dos micro-organismos e ocorre geralmente dissolvida no combustível de modo a formar gotículas que, quando aglomeradas, se depositam no fundo do tanque<sup>56</sup>. Constatou-se que 1% de água no combustível é suficiente para propagação de bactérias e fungos enquanto que concentrações abaixo desse valor são o ideais para sobrevivência de cepas, as quais se reproduzem nas paredes do reservatório ou na camada de biofilme – uma interface composta de óleo/água;<sup>57</sup>. Os organismos comumente encontrados em diesel ou em blendas geralmente são *Hormoconis resiniae*, *Aspergillus fumigatus*, *Paecilomyces variotii* *Penicillium* sp., *Rhodotricula glutinis*, *Candida silvícola*<sup>58,59</sup>.

A água pode incorporar-se no recipiente de armazenamento de várias formas. Primeiramente, através de interações de hidrogênio entre a água presente no ar e os grupos carbonílicos ou oxigenados do biodiesel. Outras formas, se dão durante processo de lavagem dos tanques e também como produto das reações do metabolismo de fungos e bactérias, os quais, além de água, geram ácidos orgânicos como subproduto. Em consequência disso, o pH do tanque reservatório sofre alterações que varia entre 4- 9. Quando o pH atinge um caráter ácido, favorece a oxidação dos mesmos (bio-corrosão) e a contaminação por metais, polímeros e etc.<sup>60,61</sup>.

Em meio aos problemas causados pela deterioração do combustível por micro-organismos, é imprescindível o desenvolvimento de novos compostos que visem combater ou reduzir o desenvolvimento dos mesmos no combustível, bem como melhorar suas características físico-químicas. Os agentes biocidas, mostram-se como uma alternativa.<sup>62,63</sup>

Os biocidas são caracterizados como sendo substâncias de origem orgânica ou inorgânica que apresentam a capacidade de esterilizar, inibir ou neutralizar organismos vivos indesejados e/ou nocivos presentes no meio<sup>59,60</sup>.

A principal forma de ação do biocidas nas células se dá pela interação dos mesmo com a parede celular dos micro-organismos ou com estruturas citoplasmáticas ou membranas citoplasmáticas das células. Tais interações, ocasionam rupturas nas paredes celulares do micro-organismo ou causam danos metabólicos que levam morte ou inativação dos mesmos <sup>59, 60</sup>.

Alguns parâmetros são fundamentais para que um composto seja considerado um biocida eficiente na indústria ou em tanques de armazenamento. Dentre eles, podemos destacar a sua seletividade em eliminar os micro-organismos alvo, não ser corrosivo ao material do tanque de armazenamento, ser biodegradável; não afetarem sua eficácia na presença de outras substâncias e ter baixo custo. Entretanto, muitos destes, além de não se enquadrarem dos requisitos citados, também são tóxicos ou alteram as propriedades físico-químicas do combustível <sup>58, 59, 60</sup>.

Os biocidas não fazem parte de substâncias usadas como aditivo adicionadas aos combustíveis. Porém, nos Estados Unidos, a adição de biocidas é uma prática recomendada de modo que há uma lista de compostos com princípios ativos empregados para este fim. Dentre estes, estão as isotiazolonas, dioxiborinanas, ditiocarbamatos, glutaraldeídos, por exemplo. <sup>59, 60</sup>.

Apesar de compostos biocidas ainda não serem usados como aditivos no Brasil, existem vários estudos utilizando os princípios ativos já conhecidos no mercado como também novos compostos que possuem as mesmas ou que, adicionadas ao combustível mantenham suas as características físico-químicas. Produtos com tais características, foram obtidos por Ramalho e colaboradores. Neste trabalho, foi realizada a modificação química do biodiesel de soja e outros derivados de ácidos graxos insaturados através da reação de hidroformilação seguida de condensação com aminas cujos produtos obtiveram uma excelente atividade microbiana contra fungos e bactérias encontrados em tanques de armazenamento de diesel <sup>64</sup>.

Em outro trabalho, Zimmer e colaboradores <sup>65</sup>, usando blendas B10 da mistura biodiesel/diesel e água, avaliaram a atividade multifuncional biocida da molécula 3,3-metilenobis(5-metiloxazolidina)- (MBO) e seu derivado (AM-MBO50) no controle de proliferação microbiana em condições de armazenamento simuladas em escala laboratorial e nos tanques de armazenamento em escala piloto. Foram monitorados também as mudanças da viscosidade, densidade, presença e ausência de água e aditivo, bem como a estabilidade oxidativa das blendas. Como resultado, concluíram que, a molécula avaliada mostrou-se eficiente para controlar o crescimento microbiano numa concentração de 1000

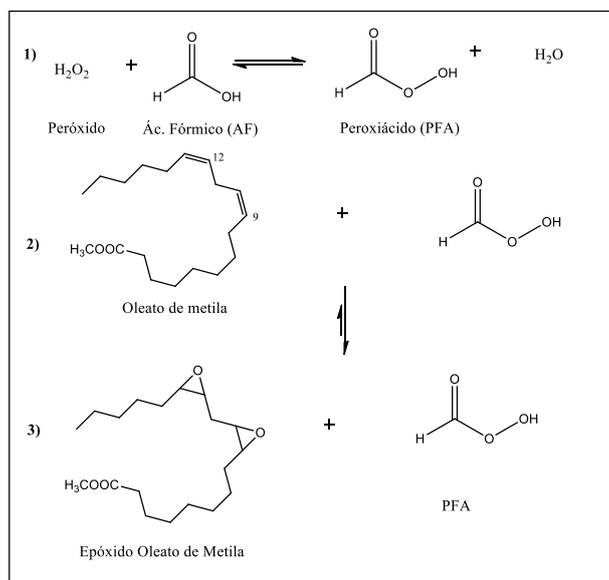
ppm em escala laboratorial. Nos tanques apresentou potencial biocida e bioestático. Além disso, não houve formação de biofilme na interface óleo/ água, não comprometendo assim, os parâmetros de viscosidade, densidade e estabilidade oxidativa do combustível avaliado <sup>51,59,62</sup>.

### 3.5 Reações de epoxidação

Devido à degradabilidade do biodiesel, torna-se necessária a adição de substâncias capazes de retardar tal processo. Além disso, alternativas como reações de modificação químicas no biodiesel são vantajosas, pois incorporam grupos funcionais às cadeias dos ésteres que podem funcionar como inibidores de crescimento microbiano e aumentar a estabilidade oxidativa da mistura.

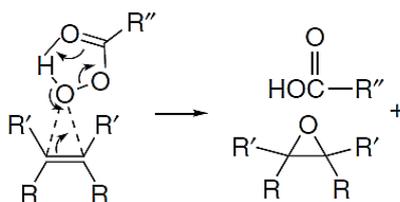
A reação de epoxidação é bastante utilizada na síntese de lubrificante, polímeros e como intermediário nas reações orgânicas. Tal demanda, é justificada pela grande tensão do anel oxirânico de três membros, bastante instável, que o torna mais susceptível ao ataque por ácidos, bases e agentes oxidantes <sup>66,67</sup>.

A reação de epoxidação em óleos vegetais geralmente se dá mediante o ataque das insaturações na fase orgânica com os peroxiácidos (PFA) gerados em fase aquosa pela reação de peróxido de hidrogênio concentrado com ácido acético ou ácido fórmico (AF.) (Fig. 9)<sup>68</sup>.



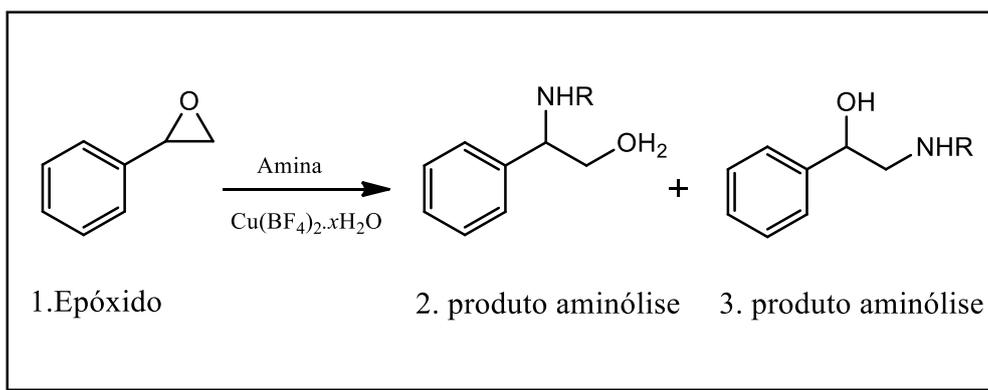
**Figura 9:** 1) e 2) formação do peróxiácido em fase aquosa. 3) reação epoxidação em biodiesel de soja. (FONTE: Santacesaria, 2011- Adaptado ) <sup>61</sup>.

O mecanismo da reação baseia-se nos esquemas de setas (Fig. 10). Neste, a olefina agindo como nucleófilo realiza um ataque eletrofílico, doando elétrons para o oxigênio polarizado peroxiácido, quebrando a ligação O-O, e subsequente formação de uma carbonila. Os elétrons do grupo carbonil adjacente abstrai o hidrogênio, cujos elétrons são utilizados pelo oxigênio e, assim, formar a ligação C-O. Consta na literatura que grupos doadores de elétrons aumentam a taxa de conversão de epoxidação enquanto que a reatividade do eletrófilo é aumentada pela presença de grupos retiradores de densidade eletrônica <sup>69,70</sup>.



**Figura 10:** Mecanismo reação de epoxidação via peroxiácidos. (FONTE: Carey,2007)

Como relatado anteriormente, as reações de modificações do anel de oxirânico de epóxidos apresentam nuances em suas aplicações. Há relatos na literatura da catálise ácida nas reações de abertura do anel oxirânico para produção de biolubrificantes a partir da hidrólise e inclusão de grupos acil em derivados do óleo de soja. Tal recurso, além de melhorar as propriedades físico-químicas dos materiais, acabam por ter um efeito ambiental positivo explicada pela biodegradabilidade do produto. Porém, o uso de ácidos fortes na ativação de abertura do anel epóxido acaba por ir em contracorrente à prerrogativa ambiental, pois necessita-se de mais etapas nos processos de purificação do produto final, além de gerarem resíduos indesejáveis. Como alternativa, o uso de catalisadores heterogêneos mostra-se viável, pois reduz quantidades significativas de matéria-prima dos métodos clássicos de produção e modificação de epóxidos. Como representantes mais comuns na catalise heterogênea temos as zeólitas, metais dopados em alumina ou óxidos de metais como estanho e zinco, do tipo  $(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SnO})_y(\text{ZnO})_z$ . <sup>71, 72, 73, 74</sup>. Um importante exemplo da reação de abertura de epóxidos é sua reação com aminas para a síntese  $\beta$ -amino álcoois (Fig.10). Estes, são uma classe muito importante na química medicinal pela sua alta atividade biológica, possuindo uma variabilidade de aplicações que abrangem, principalmente, estereoespecificidade de fármacos <sup>75, 76</sup>.



**Figura 11:** Reação de abertura de anel epóxido com aminas presença catalítica de  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . (FONTE: Kamal, 2005. Adaptado)<sup>69</sup>

Os métodos clássicos para produção de amino álcoois requerem, além de longos tempos de reação, aquecimento a altas temperaturas, excesso de aminas e baixa seletividade. Recentemente, vários métodos empregando o uso de metais e sais metálicos<sup>77,78</sup> e alguns polímeros suportados em metal<sup>79</sup> tem sido propostos para melhorar a seletividade dessas reações e tornando-as possíveis em condições mais brandas<sup>80, 81</sup>.

Um trabalho realizado por Kamal e colaboradores, demonstrou a possibilidade de contornar tais empecilhos reagindo-se várias aminas aromáticas com óxido de estireno na presença catalítica de  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  para geração de aminoálcoois, em tempos curtos e alta seletividade. Concluiu-se também que a reação do epóxido 1 (Fig. 10) com várias aminas aromáticas, como a anilina, resultou na abertura do anel epóxido com maior regioseletividade (produto 2) por um ataque nucleofílico ao carbono benzílico. No caso de aminas alifáticas, o ataque ocorre no carbono terminal do epóxido, provavelmente por mecanismo  $\text{S}_\text{N}2$ <sup>69</sup>.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Síntese dos ésteres metílicos (biodiesel)

O biodiesel foi obtido a partir da reação de transesterificação básica do óleo de soja comercial e previamente seco à pressão reduzida em um balão tipo Schlenk. Em outro balão, foi preparado mistura do alcóxido, dissolvendo-se hidróxido de potássio (KOH) em metanol, na proporção mássica de 1:40, respectivamente, em relação à massa do óleo vegetal. A esta mistura, foi adicionado o óleo de soja seco e deixou-se reagir por 2 h, a 60 °C, sob agitação magnética, em refluxo. Ao final da reação, observou-se a formação de duas fases- a superior, de cor amarela com o biodiesel e a inferior, uma mistura contendo glicerol, metanol e o catalisador básico em tom castanho escuro. A fase inferior foi separada em funil de separação e o produto da fase superior foi lavado com água e solução 5% de ácido fosfórico para neutralizar os resquícios de catalisador. A função dessa, além de acidificar os sais de sabão formados durante o processo é de estabilizar as microemulsões. Esta lavagem foi repetida até que não se observasse turbidez na água residual. O material lavado foi filtrado em funil de placa sinterizada, seco em bomba de pressão reduzida e congelado para evitar degradação. Foram realizadas análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e infravermelho cujos espectros encontram-se em nos anexos 1, 2 e 3, respectivamente.<sup>72</sup>

### 4.2 Preparação do Epóxido

O biodiesel de soja obtido foi submetido à reação de Epoxidação em um balão de 2 bocas (1 L) onde foram adicionadas 166 gramas de biodiesel. Após, adicionou-se 156 mL de tolueno e mantido sob agitação vigorosa. À esta mistura, foi adicionada uma solução peroxiacídica de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio 30 % (v/v), na proporção molar 1:10, 20 mL e 121 mL, respectivamente. Esta solução foi adicionada gota a gota com funil de adição. A reação foi conduzida em refluxo a 90 °C com agitação magnética vigorosa durante 6 h. Ao fim da reação, pôde se observar a formação de duas fases – a superior, orgânica, contendo os ésteres metílicos de ácido graxo epoxidado e a inferior, aquosa, contendo excesso de ácido, peróxidos de hidrogênio e água. Separou-se a fase orgânica com funil de separação e com intuito de neutralizá-la lavou-se abundantemente

com solução saturada de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ). Posteriormente, o produto líquido amarelado foi seco a baixas pressões e condicionado a baixas temperaturas para se evitar degradação. Após, foram realizadas análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e infravermelho cujos espectros encontram-se em nos anexos 4 e 5 e 3 respectivamente.<sup>72,64</sup>

### **4.3 Reações de abertura do anel epóxido utilizando aminas <sup>76</sup>.**

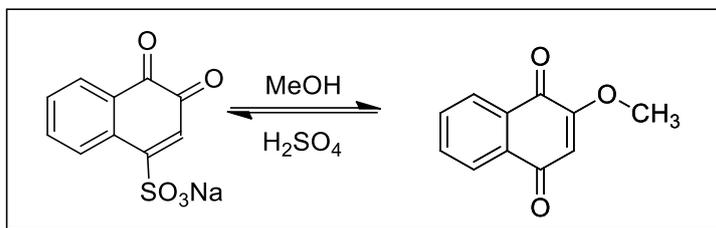
Em um reator de aço inox selado de 100 mL com copo de vidro, foram adicionados 2 g epóxido de soja, 100mg do precursor catalítico ( $\text{SnCl}_2$ ) e pirrolidina (proporção molar amina: grupos epóxido igual a 3:1). Após a adição dos reagentes, o reator foi selado e a reação ocorreu em diferentes tempos (2 h, 4 h e 6 h) e temperaturas (T.A, 80 °C e 150 °C) numa chapa de aquecimento com agitação magnética vigorosa. Ao final de cada reação, o reator foi submetido a alto vácuo para remoção do excesso de amina que não reagiu. Foram realizadas análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e infravermelho cujos espectros encontram-se nos anexos 6 a 41.

### **4.4 Sintetise alquilamino-naftoquinona <sup>82</sup>**

#### **4.4.1 Síntese de Alquilcarboxilato de naftoquinona**

O primeiro passo para síntese do referido produto foi a síntese de seu precursor, a metóxinaftoquinona. Para tal, 8 mL de metanol foram colocados em um balão de fundo redondo de 100 mL e, sob um banho de gelo a 0 °C, adicionou-se lentamente 0,64 mL de ácido sulfúrico concentrado, sob vigorosa agitação. Transcorrido o tempo, retirou-se o balão do banho de gelo e 2 g do sal sódico do ácido 1,2-naftoquinona-4-sulfônico foram adicionados até se formar uma pasta homogênea. Após 30 min, ainda sobre agitação, a temperatura subiu entre 15 °C e 20 °C, a partir daí a temperatura foi aumentada gradualmente até o sistema alcançar refluxo, onde permaneceu por 15 min. A mistura tornou-se vermelha, ocorre a liberação de dióxido de enxofre e a metóxinaftoquinona começa a separar-se. Ainda sob agitação, foi adicionado 8 mL de metanol e deixado sob agitação magnética com aquecimento por mais 20 min. Em seguida a reação é resfriada até a temperatura atingir 15°C, momento em que água destilada e gelo são adicionados para interromper a reação. O sólido de cor amarela foi filtrado e lavado até atenuação

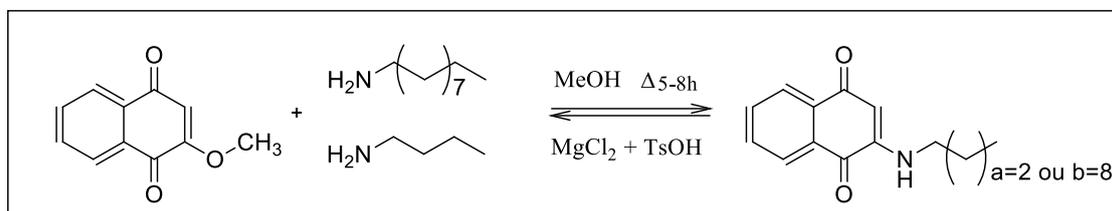
da sua cor. Purificou-se o sólido formado por recristalização em etanol e colocado num dessecador para remover água.<sup>82</sup>.



**Esquema 1:** Formação Alquenilcarboxilato de naftoquinona.

#### 4.4.2 Síntese do Alquilamino quinona

Para a síntese do alquilamino naftoquinona colocou-se num balão de fundo redondo 9,7 mL de metanol, 0,63 mmol da metóxilausona juntamente com os catalisadores cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) e ácido p-tolueno sulfônico em proporções molares de 5% mmol (5% cat1 + 5% cat2) em relação a quantidade molar da lausona. Após, foi adicionado 0,775 mmol da respectiva amina, no caso, dodecilamina e N-butilamina. A solução foi deixada refluxo por 8 h e a formação do produto foi acompanhado por CCD em acetato de etila/ hexano na proporção de 3:7. Após esse período, interrompeu-se a reação adicionando água destilada, obtendo-se a formação de um precipitado o qual foi filtrado em funil de Buckner e lavado, seco e dissolvido numa solução de acetato de etila/ hexano e filtrado em sílica para se retirar resquícios dos catalisadores, amina e metanol. Os RMN de  $^1H$  e  $^{13}C$  bem como os espectros de infravermelho encontram-se na seção dos resultados e discussões.



**Esquema 2:** Formação Alquilamino Naftoquinona.(FONTE: Próprio autor.)

## 4.5 Caracterização dos produtos

Para calcular a conversão do óleo de soja em biodiesel pela reação de transesterificação foi utilizado um aparelho de Cromatografia líquida de alta eficiência HPLC CTO-20A da Shimadzu com detector UV/VIS operando a 205 nm, equipado com uma coluna Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno).

A avaliação da formação e rendimento dos produtos esperados nas reações de modificação do biodiesel, os compostos antioxidantes e biocidas foram realizadas por espectroscopia de infravermelho, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em dois equipamentos: Varian Gemini modelo Mercury 300 MHz e Bruker modelo Avance III HD 600 MHz.

Os espectros absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FT-IR modelo IR Prestige da Shimadzu utilizando uma célula modelo ATR Miracle que abrange a região de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A estabilidade oxidativa foi realizada como especificado pela ANP de acordo com a norma EN14112 em aparelho 813 Biodiesel Rancimat da Metrohm Penslab. Neste, o tempo de oxidação da amostra é medido pelo aumento da condutividade elétrica da água em que de 3g de amostra (biodiesel/blendas) é degradada por aquecimento a uma temperatura de 110 °C e fluxo de ar de 10L/h.

As viscosidades e densidades dos produtos através do aparelho digital Stabinger Viscometer da marca Anton Paar, modelo SVM 3000. Nesta, as medidas são feitas pela injeção de amostra no equipamento, o qual emite os dados das medidas em temperaturas de 20°C e 40 °C.

### 4.5.1 Testes biológicos <sup>64, 83</sup>

Foi utilizada para a avaliação microbiológica a técnica de difusão em ágar, que consiste em perfurar um orifício no ágar como reservatório. Este reservatório irá conter a substância a ser testada após a placa ser inoculada com a cultura de micro-organismos e incubada, sendo que o diâmetro da zona de inibição (onde não houver crescimento) foi o parâmetro a ser medido. Durante a incubação, as substâncias difundem-se dos orifícios para o meio de cultura inoculado.

O inóculo de fungos filamentosos foi preparado a partir do micélio oriundo culturas cultivadas em ágar batata dextrose por 5 dias a 35 °C. De onde é preparada uma

suspensão com os esporos dos fungos filamentosos com salina 0,85% esterilizada na proporção 1:5 obtendo-se 0,4 a 5,0 x10<sup>4</sup> UFC/mL.

O inóculo bacteriano foi preparado a partir de colônias de bactérias cultivadas em nutritivo por 24 h a 35 °C em seguida selecionam-se colônias bem isoladas com uma alça bacteriológica, foi transferida para um tubo de solução salina 0,85 %. A suspensão bacteriana então deve ser comparada com o padrão 0,5 da escala McFarland.

Para o teste de difusão em ágar foram utilizadas as cepas bacterianas e fúngicas padronizadas segundo a ATCC (*American Type Culture Collection*). Os microorganismos usados na análise foram escolhidos a partir dos estudos na área, selecionando os mais detectados nos combustíveis, como os fungos, *Aspergillus niger* 40067 ATCC 10535, *Fusarium solani* 40099 ATCC 36031 e as bactérias *Bacillus subtilis* 00002 ATCC 19659 e *Acinetobacter* sp. 00087 ATCC 14293<sup>84</sup>.

O teste foi realizado sobre meio de cultura ágar batata dextrose (para fungos) e ágar nutriente (para bactérias), e os resultados foram observados a partir de 48 h de Incubação a 32-37 °C. Os halos de inibição foram medidos, incluindo o diâmetro da perfuração, com o auxílio de projetor ótico, régua milimetrada ou paquímetro; para ser considerada suscetível a cepa deve apresentar média de halo deve ser superior a 10 mm. O cálculo foi feito tirando-se a média das leituras da amostra sob teste. Colônias que crescerem no halo de inibição foram consideradas resistentes, cada teste foi feito em triplicata.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Evidência de formação de biodiesel e epóxido de soja

O biodiesel obtido apresentou viscosidade cinemática a 40 °C de 4,1 m<sup>2</sup>/s e densidade a 20 °C foi de 0,8813 g/cm<sup>3</sup>. Conforme apresentado na Figura 12 no cromatograma obtido por HPLC. Foi obtido uma conversão total superior a 99% do óleo de soja em biodiesel. Desta forma, a conversão máxima do biodiesel pôde ser calculada a partir da razão entre área de cada pico pela soma total das áreas dos picos do cromatograma. Obteve-se, então, o teor em porcentagem de cada alquil éster formado, sendo eles: triacilglicerídeo (TAG), diacilglicerídeo (DAG), monoacilglicerídeo (MAG), éster metílico (EMAG) (Fig. 12).

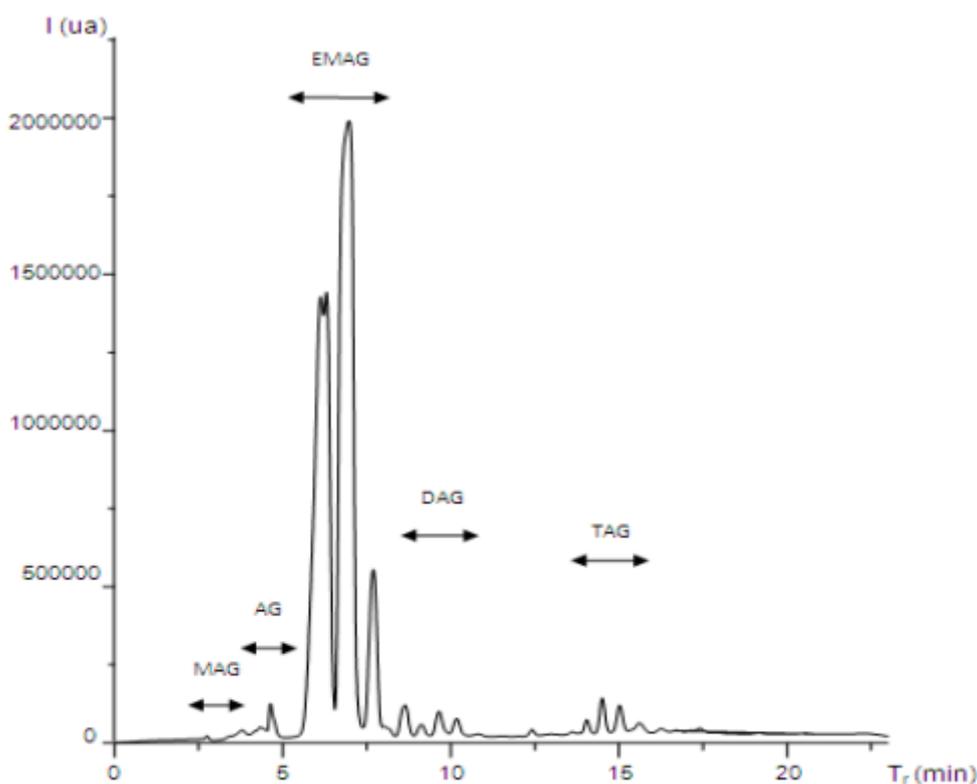


Figura 12: Cromatograma biodiesel de soja. (FONTE: Próprio autor).

O cálculo da conversão das insaturações do biodiesel em epóxido de soja foi realizado a partir da área de integração dos picos no espectro de <sup>1</sup>H-RMN do biodiesel de soja (Anexo 1). Primeiramente, pela equação 1, obteve-se as quantidades de duplas ligações do biodiesel de soja (QDL) que foi calculado dividindo-se pela metade, a área dos picos correspondentes aos 2 hidrogênios olefínicos, entre 5,0-5,5 ppm (pico Y Fig.13),

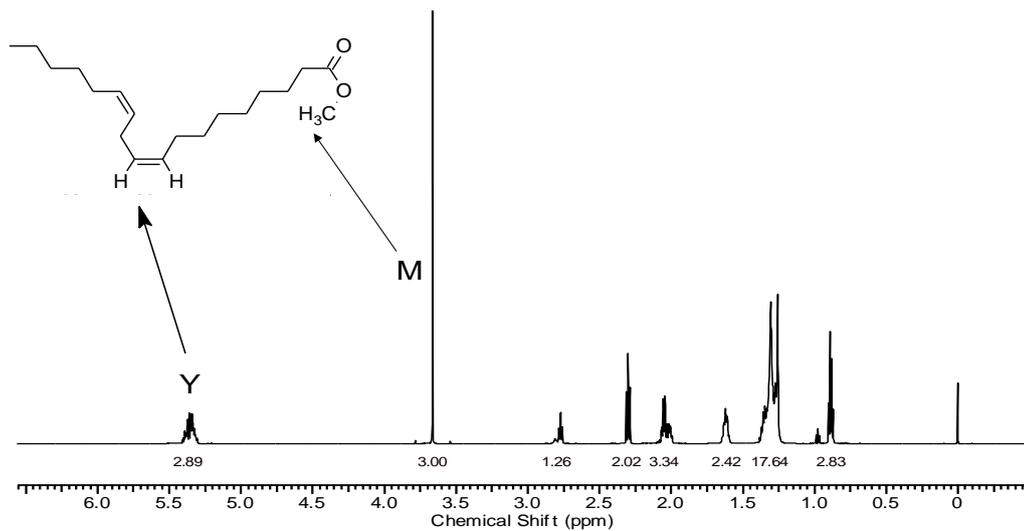
pela terça parte da área dos picos situados em 3,6 ppm (pico **M** na Fig.13) que corresponde aos três hidrogênios metílicos do éster, utilizados como padrão interno.

$$QDL = \frac{Y / (\frac{M}{3})}{2} \quad \text{(Equação 1)}$$

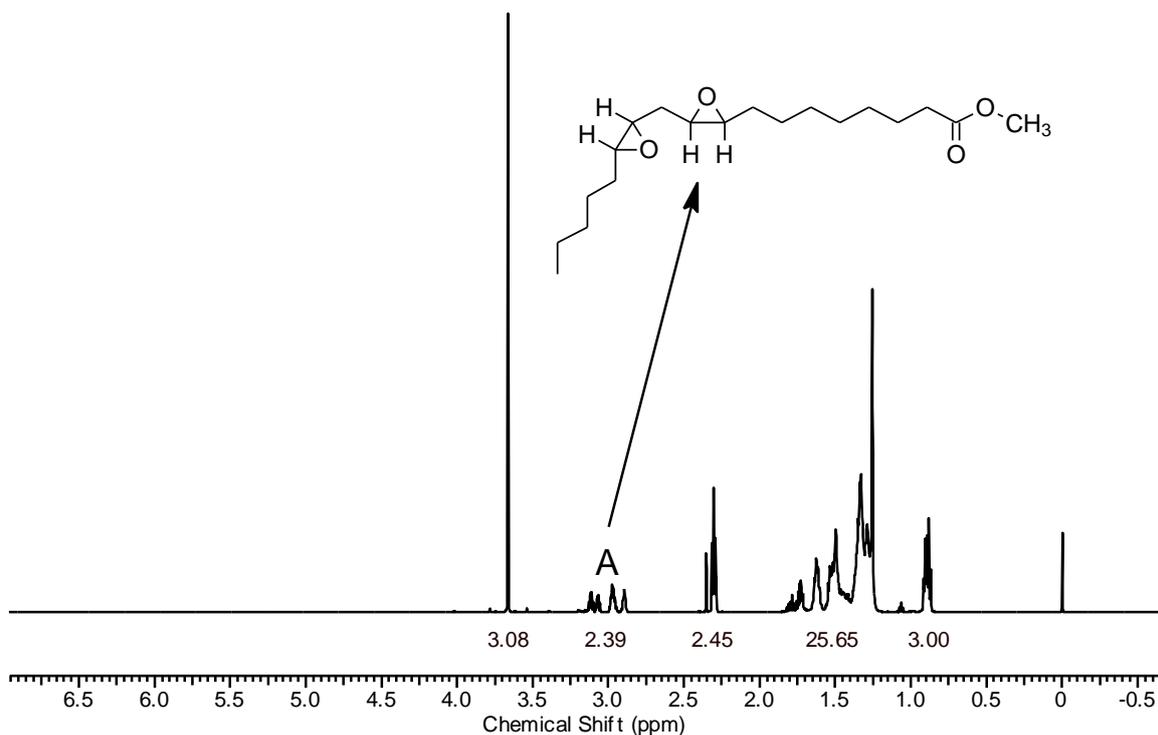
Pela variação das quantidades iniciais e finais da quantidade de duplas ligações (Equação 2), obteve-se o cálculo da conversão das ligações duplas do biodiesel em epóxido de soja que foi de 99,9 %. (Equação 3).

$$\Delta QDL = QDL_i - QDL_f \quad \text{(Equação 2)}$$

$$\text{Conversão \%} = \frac{QDL_i - QDL_f}{QDL_i} \times 100 \quad \text{(Equação 3)}$$

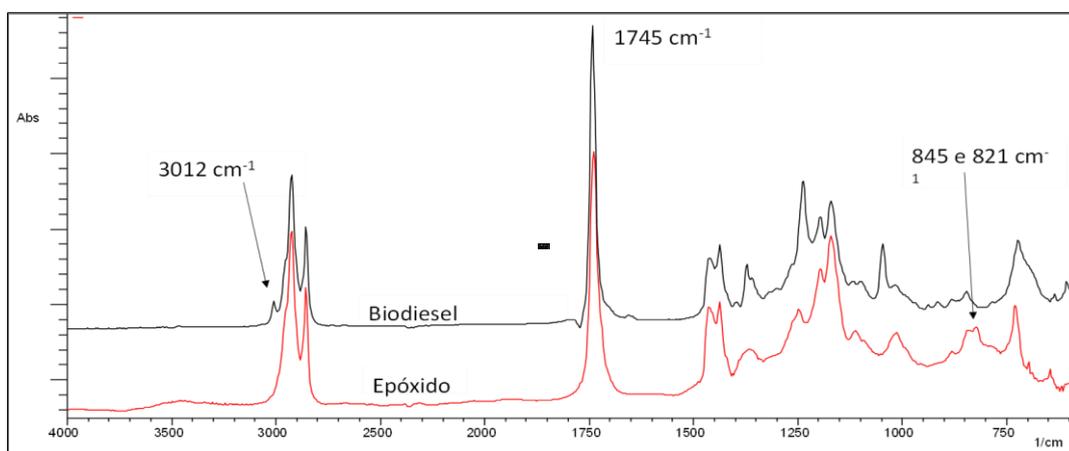


**Figura 13:** Espectro de  $^1\text{H}$  do biodiesel de soja.



**Figura 14:** Espectro RMN  $^1\text{H}$  epóxido do biodiesel de soja. (FONTE: Próprio autor)

Na Figura 15, tem-se um espectro de na região de IV típico do biodiesel de soja, cujas bandas características são, respectivamente,  $1745\text{ cm}^{-1}$  e  $3012\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos estiramento da carbonila do grupo éster ( $\text{C}=\text{O}$ ) e ao estiramento  $\text{CH-sp}^2\text{-cis}$  dos hidrogênios dos grupos olefínicos. Na mesma figura, após a reação de epoxidação, percebe-se o aparecimento das bandas em  $821\text{ cm}^{-1}$  e  $845\text{ cm}^{-1}$  referente aos estiramentos C-H ligados ao anel epóxido bem como o desaparecimento da banda de  $3012\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento C-H do grupo olefínicos do éster.



**Figura 15:** Espectro de FTIR comparativo do biodiesel de soja e epóxido de soja. (FONTE: Próprio autor).

Comparando os espectros das Figuras 13 e 14 bem como os espectros integrados nos Anexos 1 e 3 não se observa a presença dos multipletos entre 5,40- 6,00 ppm correspondentes aos hidrogênios das insaturações o que demonstra uma completa conversão das duplas ligações em epóxido. Também há o aparecimento de picos ressonantes de hidrogênio em 2,90 e 3,10 ppm simbolizados por **A**. Esses deslocamentos são característicos de epóxidos *cis*, pois hidrogênios de grupos *trans* tem suas ressonâncias em 2,63 ppm. Tais evidências reforçam a hipótese da formação do epóxido. A seletividade para esta reação é calculada mediante a divisão da metade da área do pico entre **A** em 2,90 -3,10 ppm referentes aos dois hidrogênios do anel epóxido; pelo  $\Delta$ QDL da equação 2. Multiplicando-se a conversão pela seletividade tem-se o rendimento o qual foi de 99,5%. Os espectros com as áreas das integrais encontram-se nos anexos de 1 a 5.

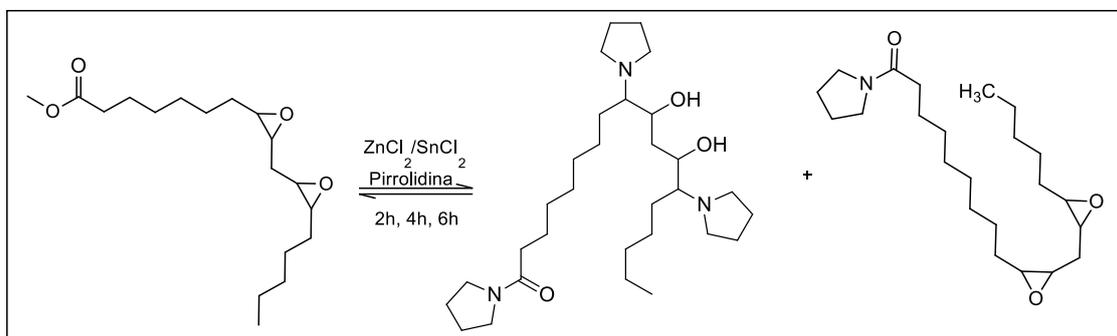
$$\text{Seletividade epóxido: } \frac{\frac{E}{2}}{\Delta \text{QDL}} * 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Rendimento: Conversão x Seletividade

## 5.2 Reações de aminólise empregando-se catalisadores de SnCl<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub> em Epóxido do biodiesel de soja.

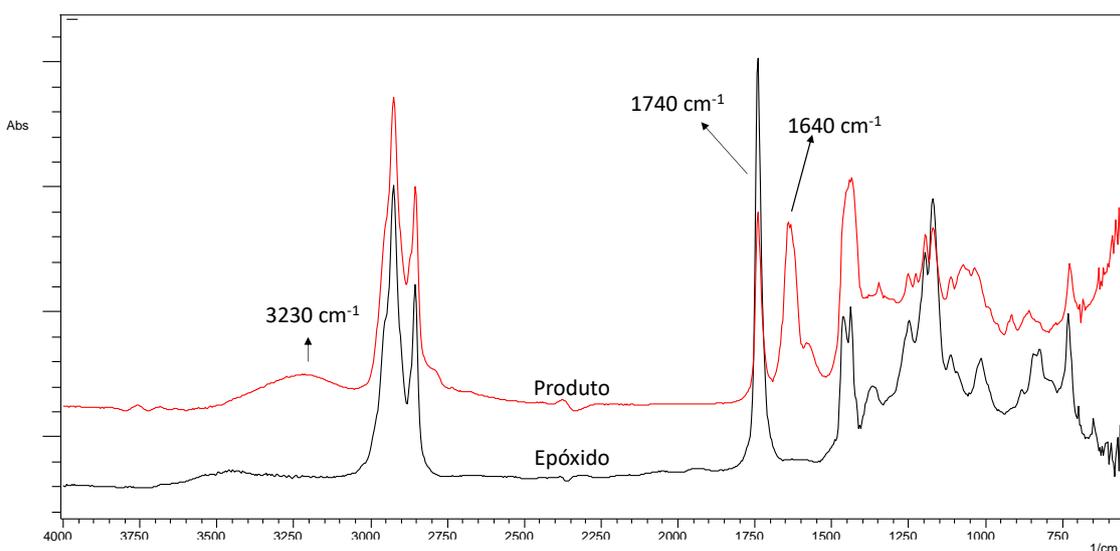
Com base trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa, optou-se pela utilização da pirrolidina como amina pelo seu maior caráter nucleofílico e por ser conhecida na literatura por elevada atividade biocida <sup>85</sup>.

Para análise da conversão dos anéis epóxido do biodiesel de soja em um amino álcool foi empregado procedimento como descrito no esquema 3.



**Esquema 3:** Reação de modificação do epóxido do biodiesel de soja com aminas e produtos formados. (FONTE: Próprio autor)

Analisando o espectro de infravermelho do produto da aminólise (Fig. 17), este apresenta algumas mudanças significativas se comparado ao espectro do epóxido: há o aparecimento de uma banda em  $3230\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento O-H que indica abertura do anel epóxido. A banda referente ao estiramento C-H do anel epóxido em  $823\text{ cm}^{-1}$  desaparece. Há também o deslocamento da banda de estiramento C=O de éster em  $1740\text{ cm}^{-1}$  para  $1680\text{ cm}^{-1}$ , característica de carbonila de amidas e que indica a inserção do anel pirrolidínico no lugar da metoxila do éster, um produto inesperado na reação.



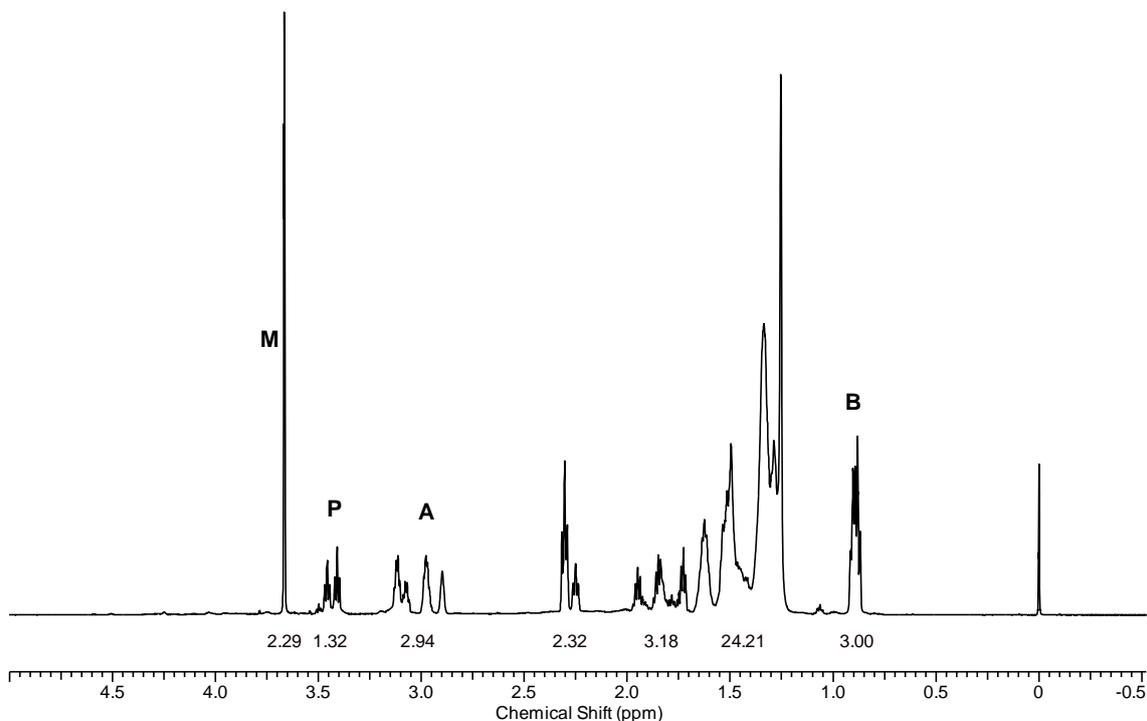
**Figura 16:** Espectro de infravermelho do epóxido e do produto de aminólise. (FONTE: Próprio autor)

Para avaliar as seletividades das reações de aminólise e amidação foram utilizadas as áreas das integrais dos picos nos espectros de RMN  $^1\text{H}$ .

A seletividade da abertura do anel epóxido pôde ser calculada utilizando-se a área das integrais correspondentes aos hidrogênios do mesmo (**A**, na Fig. 18 e nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  a partir do Anexo 9) antes e após a reação. Como padrão interno utilizou-se o pico com deslocamento de 0,88 ppm (**B**) que é referente a metila terminal do Epóxido do biodiesel de soja que não se modifica durante a reação. O cálculo da seletividade é dado pela Equação 5:

$$\text{Seletividade abertura} = \frac{(A_i - A_f)}{2} / \left(\frac{B}{3}\right) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde,  $A_i$  e  $A_f$  são as áreas dos hidrogênios do epóxido antes e após a reação. **B** é a metila terminal do epóxido.



**Figura 18:** Espectro produto aminólise/ amidação (FONTE: Próprio autor).

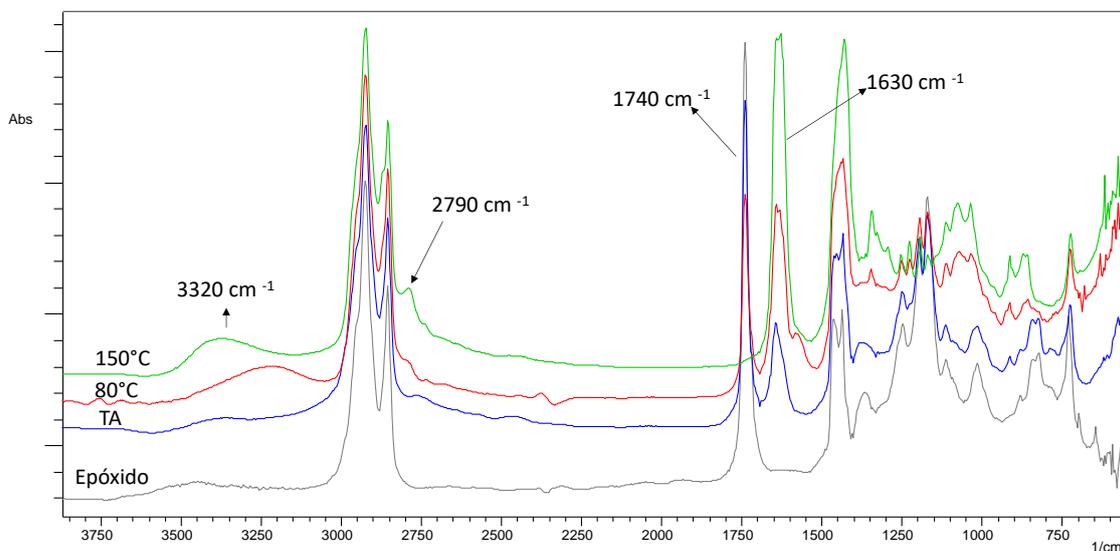
Já a seletividade da reação de amidação, foi calculada utilizando as áreas das integrais da metoxila terminal do éster em 3,66 ppm (**M**, Fig. 17 e dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do Anexo 9) antes e após a reação. Nota-se também, a presença de um multiplete em 3,41-3,46 ppm (**P**, na Fig. 17) dos hidrogênios do anel pirrolidínico, indicando a presença do mesmo na molécula funcionalizada. As seletividades da amidação foram calculadas pela Equação 5:

$$\text{Seletividade amidação} = \frac{\left(\frac{M_i - M_f}{3}\right)}{M1/3} = (M_i - M_f)/MF \quad (\text{Equação 6})$$

Onde,  $M_i$  e  $M_f$  representam, respectivamente, as áreas das integrais dos hidrogênios referentes à metila ligada ao oxigênio do Epóxido em 3,66 ppm antes e após a reação. Todos os espectros de RMN  $^1\text{H}$  integrados dos produtos encontram-se em Anexo, a partir do Anexo de número 9.

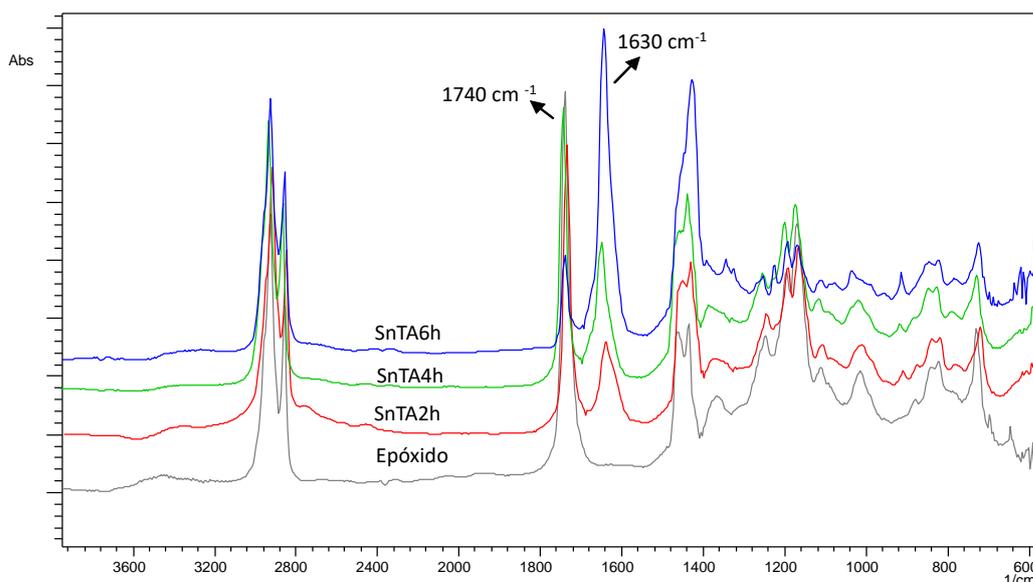
### 5.3 Estudo da Seletividade das reações de aminólise empregando-se os catalisadores de $\text{SnCl}_2$ e $\text{ZnCl}_2$ .

Inicialmente, foi realizado um estudo para avaliar as melhores condições reacionais variando-se a Temperatura em Ambiente (TA), 80 °C e 150 °C e o tempo reacional em 2 h, 4 h e 6 h.



**Figura 17:** Estudo reacional aminólise com catalisador  $\text{SnCl}_2$  no tempo de 2 horas.  
(FONTE: Próprio autor).

O produto esperado para as reações a princípio, seria um aminoálcool em consequência da abertura do anel epóxido, porém também se observou a formação de amidas.



**Figura 18:** Espectro de infravermelho das reações de aminólise a Temperatura ambiente (TA) com  $\text{SnCl}_2$  nos tempos 2h, 4h e 6h. (FONTE: Próprio autor)

Isso pode ser evidenciado pela diminuição da banda  $\text{C}=\text{O}$  gradativa de éster em  $1740\text{ cm}^{-1}$  e aumento da banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  característico  $\text{C}=\text{O}$  de amidas. Percebe-se também que, tanto aumento da temperatura quanto o tempo favorecem a reação de abertura do anel epóxico, evidenciado pelo aumento da banda em  $3300\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\text{O}-\text{H}$  assim como o aumento da banda  $\text{C}=\text{O}$  de amidas, citada anteriormente. Se compararmos os FTIR de 2 h, 4h e 6h a temperatura ambiente (TA) a variável tempo favorece a seletividade para o produto com amida. Isso pode ser observado na Fig. 20. Os espectros na região do infravermelho das reações catalisadas com  $\text{SnCl}_2$  nos tempos de 2 h, 4 h e 6 h encontram-se nos Anexos 6, 7 e 8

Tal efeito pode ser explicado pela maior suscetibilidade da  $\text{C}=\text{O}$  do éster em sofrer o ataque nucleófilo à carbonila. Esta é mais desimpedida estericamente que o anel epóxico. Na presença do metal, seus orbitais vazios interagem com os pares de elétrons não ligantes do oxigênio, fazendo com que ocorra o aumento de densidade eletrônica positiva no carbono carbonílico, ou seja, aumento do LUMO do eletrófilo. Como a reatividade depende da diferença entre o LUMO do eletrófilo e HOMO do nucleófilo, com a diminuição da energia do LUMO na presença do metal, ocorre a reatividade e consequentemente amidação<sup>69,70</sup>. Já a abertura do epóxico pode se dar por duas vias: ( i ), a temperatura ambiente, a abertura pode ser facilitada pela presença do metal atuando como um ácido de Lewis, interagindo seus orbitais com os elétrons não ligantes do oxigênio do anel protonando-o e favorecendo o ataque nucleofílico da pirrolidina no lado mais substituído

do estado de transição sendo uma etapa muito rápida; ( *ii* ) por se tratar de uma reação onde há excesso de amina atuando tanto como base e solvente da reação, o aumento da temperatura torna o anel mais instável e o ataque ocorre diretamente sem a formação do estado de transição protonado. Como o oxigênio do epóxido não é um bom grupo de saída própria base estabiliza seu ânion doando um próton e o ataque ocorre pelo lado menos substituído ou com menor quantidade de grupos doadores de densidade eletrônica. Todos esses fatores contribuem para que a seletividade da reação de abertura de epóxido tenha diferentes isômeros <sup>69,70</sup>.

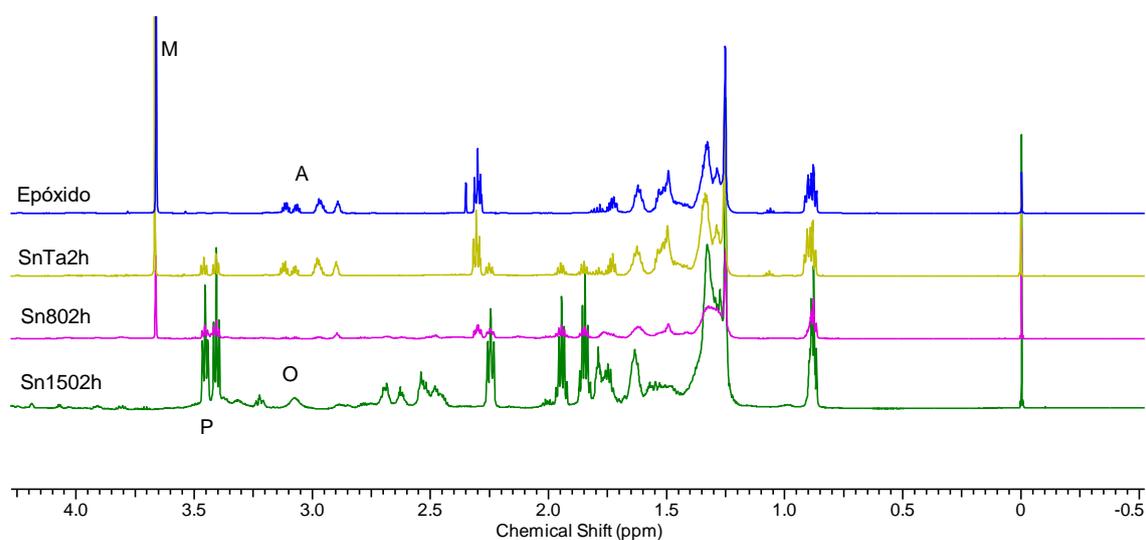
Ao analisarmos os espectros de RMN <sup>1</sup>H dos produtos catalisados por SnCl<sub>2</sub> no tempo de 2 h, qualitativamente, percebemos que, variando-se a temperatura, nota-se evidência da abertura do anel oxirânico (**A**, Fig. 21) tem-se que os multipletos referentes a seus hidrogênios em 2,96 e 3,11 ppm deixam de existir dando lugar a um único pico por volta de 3,00-3,1 ppm com área de integração igual a 1, que pode estar associado ao hidrogênio da hidroxila –OH (**O**, Fig. 21). Há também que o aumento da temperatura favorece gradativamente a formação da amidação. Isso é evidenciado pela diminuição da área do pico referente aos hidrogênios da metoxila do biodiesel epoxidado em 3,61 ppm (**M**, Fig 21). Em contra partida, há o aparecimento de multipletos em 3,41 ppm e 3,46 ppm com área de integração próxima a 4. Este, está associado aos hidrogênios do anel pirrolidina na estrutura (**P**, Fig 21). Os resultados dos cálculos das seletividades das reações de abertura do anel e amidação pelas equações 4 e 5, respectivamente, estão apresentados nas Tabelas 2. Os espectros com as áreas das integrais encontram-se na secção de anexos.

Tempo	Sn TA	Sn 80 °C	Sn 150 °C
2h	<b>16%</b>	<b>52%</b>	<b>100%</b>
4h	<b>27%</b>	<b>51,3%</b>	<b>100%</b>
6h	<b>75%</b>	<b>45%</b>	<b>100%</b>

**Tabela 1:** Seletividade Amidação das reações catalisadas com SnCl<sub>2</sub>.  
( **FONTE:** Próprio Autor).

Tempo	Sn TA	Sn 80 °C	Sn 150 °C
2h	<b>0%</b>	<b>64%</b>	<b>100%</b>
4h	<b>12%</b>	<b>59%</b>	<b>100%</b>
6h	<b>32%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

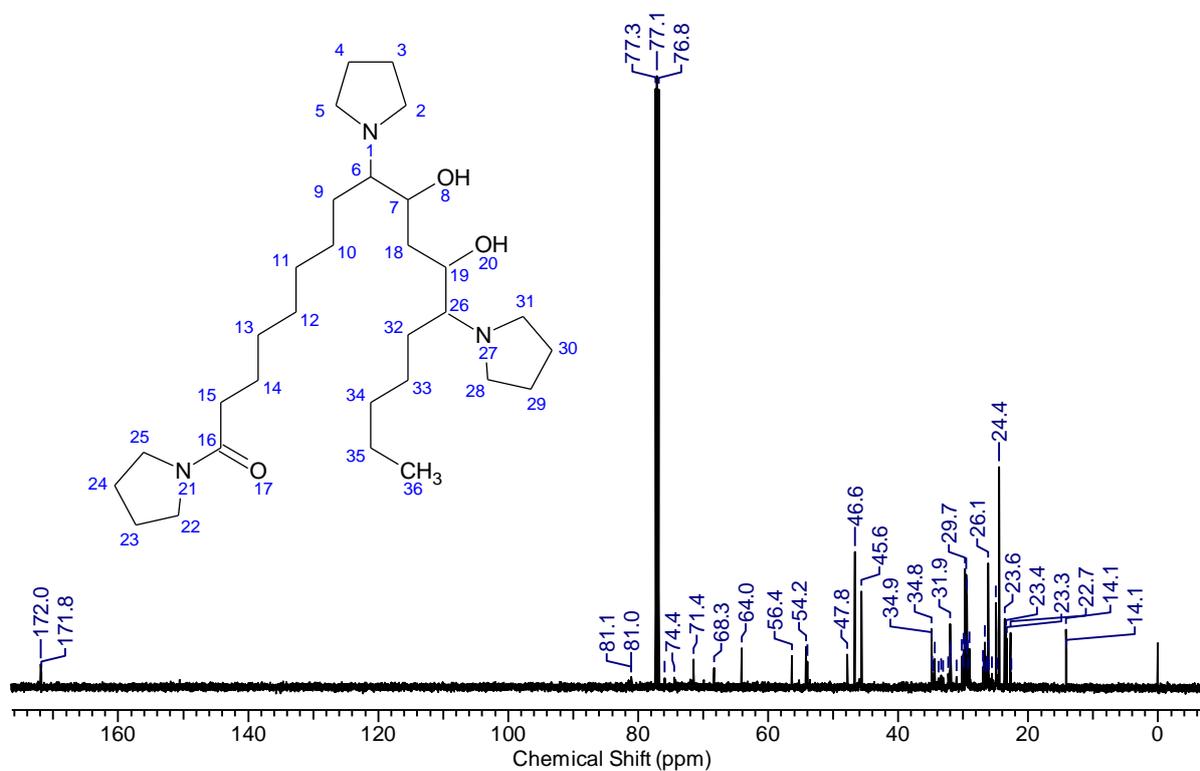
**Tabela 2:** Seletividade para abertura do anel epóxido catalisadas com SnCl<sub>2</sub>.  
(FONTE: Próprio autor)



**Figura 19:** Espectros de RMN <sup>1</sup>H das reações de abertura catalisadas com SnCl<sub>2</sub> no tempo 2h. (FONTE: Próprio autor)

Em consequência do grande número de núcleos provenientes das ligações de C-H<sub>2</sub> na molécula do produto, estes interferem nos desdobramentos de campo magnético entre os núcleos, fazendo com que, no espectro de hidrogênio, não seja possível diferenciar com precisão os deslocamentos químicos de cada pico, apenas alguns característicos. Além disso, pode haver formação de vários produtos como discutido anteriormente. A análise dos deslocamentos químicos de carbono no espectro de RMN <sup>13</sup>C, oferece mais informações a respeito dos possíveis produtos. A Tabela 3 demonstra a correlação entre os deslocamentos de carbono no espectro de RMN <sup>13</sup>C (Fig. 22) com os carbonos da estrutura de um dos possíveis produtos de acordo com a literatura <sup>45</sup>. Para elucidação da estrutura do composto, faz-se necessária a utilização de outras técnicas espectroscópicas tal como espectroscopia de massa.

O espectro de  $^{13}\text{C}$  apresenta mais ou menos 16 picos, porém pode se evidenciar a presença de 11 picos que definem a estrutura de um possível produto. Em 171.8 ppm correspondente ao carbono da carbonila de amidas. Em 71.4 ppm tem-se os carbonos ligados à pirrolidina após a abertura. Em 68.3 ppm tem-se os carbonos ligados à hidroxila. Em 56.4 ppm e 23,6 ppm tem-se os carbonos dos anéis pirrolidínicos nas posições nas de abertura do anel epóxido. Em 46,6 ppm e 26.1 ppm os carbonos do anel pirrolidina ligados à carbonila. E por fim, em 14 ppm que corresponde à metila terminal.

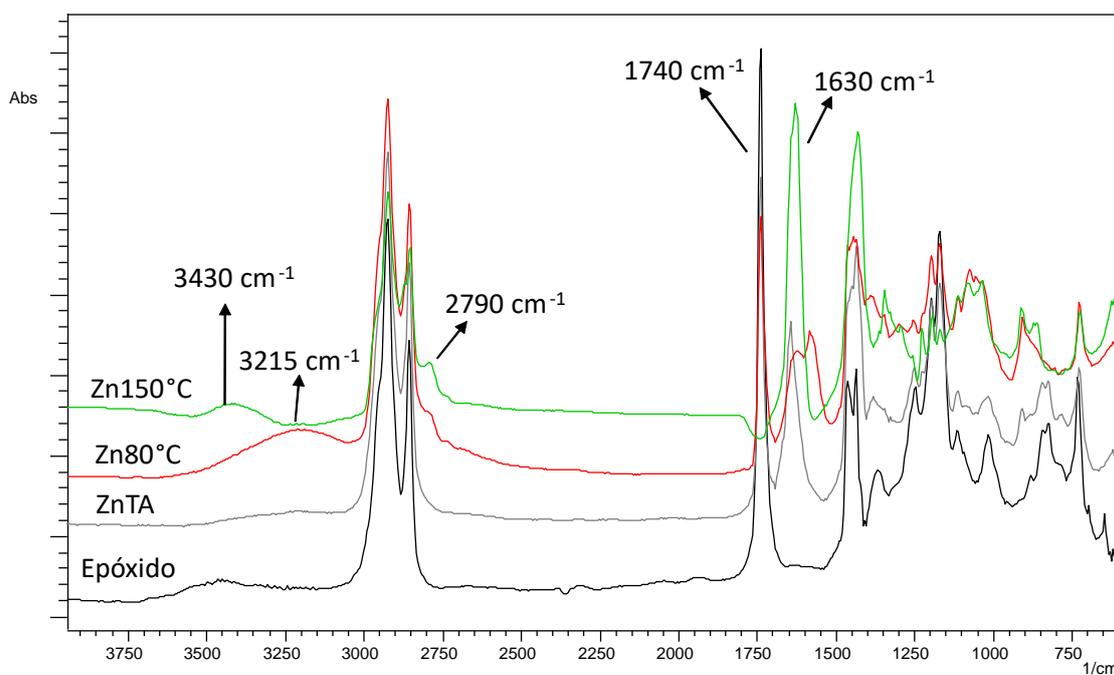


**Figura 20:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  da reação catalisada com  $\text{SnCl}_2$  por 2h em  $150^\circ\text{C}$ .  
(FONTE: Próprio Autor)

$\delta_c$ (ppm) produto	$\delta_c$ (ppm) literatura	Carbonos cor- respondentes
14.0	14.2	C <sub>36</sub>
22.7	22.7	C <sub>35</sub>
23.6	23.9	C <sub>3, 4, 29, 30</sub>
26.1	25.4	C <sub>23,24</sub>
34.8	34.3	C <sub>15</sub>
-	38,4	C <sub>18</sub>
46.6	49	C <sub>22,25</sub>
56.4	56	C <sub>2,5, 28,31</sub>
68.3	68	C <sub>7,19</sub>
71.4	70	C <sub>6,26</sub>
171.8	171	C <sub>16</sub>

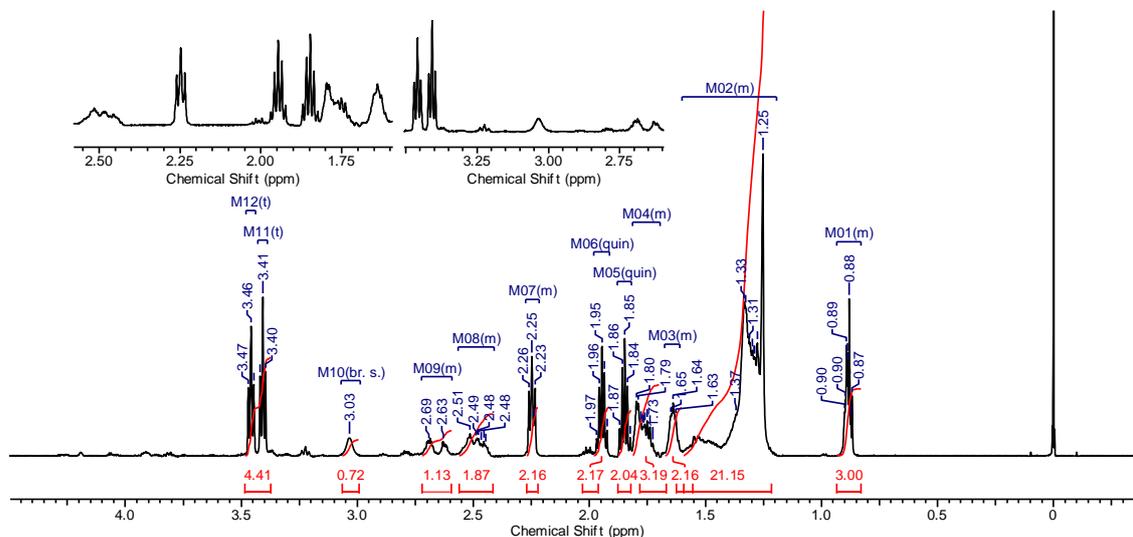
**Tabela 3:** Deslocamentos químicos de núcleos <sup>13</sup>C do produto de Aminólise.

Nas reações empregando-se ZnCl<sub>2</sub>, pode se perceber mesmo padrão reacional das reações realizadas com SnCl<sub>2</sub>. A análise dos espectros de FTIR pode ser observado na Fig. 23 e nos Anexos 39 e 40.

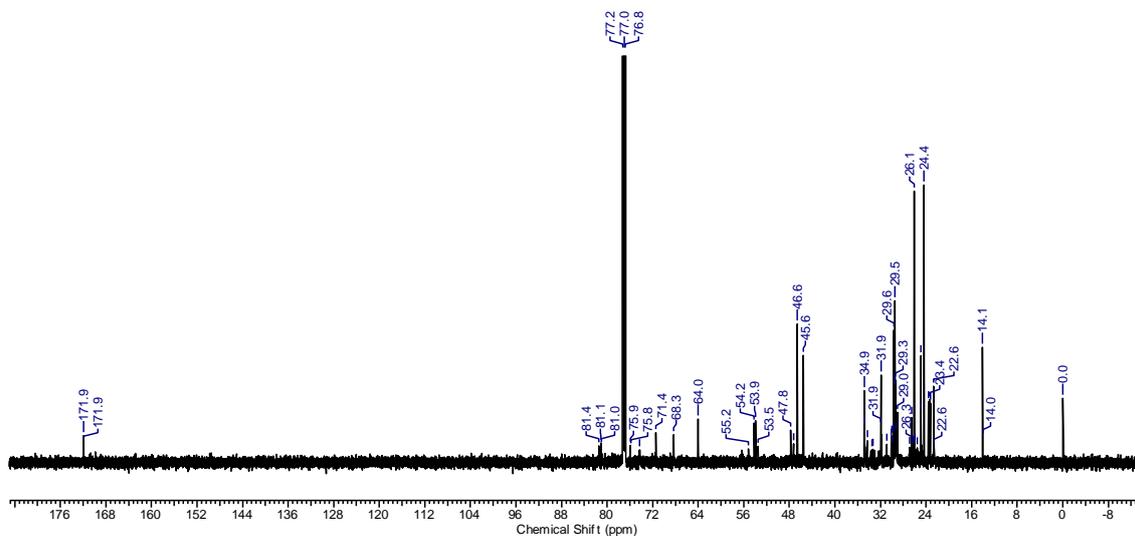


**Figura 21:** Espectro de infravermelho das reações catalisadas com ZnCl<sub>2</sub> no tempo de 4 horas. (FONTE: Próprio Autor)

Observa-se que a formação da amida aumenta com o decorrer da temperatura. Isso pode ser evidenciado pela diminuição gradativa da banda C=O de éster em  $1740\text{ cm}^{-1}$  e aumento da banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  característico C=O de amidas. Diferentemente das reações com  $\text{SnCl}_2$ , onde com o aumento do tempo reacional (2 h, 4 h e 6 h) à temperatura ambiente (TA) se tinha conversão gradativa da amidação (Fig. 20). Nas reações empregando-se  $\text{ZnCl}_2$ , esse padrão não manteve-se nos espectros na região do infravermelho (Anexo 41). Fato esse, justificado pelo caráter ácido mais pronunciado do  $\text{SnCl}_2$  que o  $\text{ZnCl}_2$ . A abertura do anel epóxido é confirmada pelo aumento da banda em  $3215\text{-}3415\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento O-H. Esse padrão, é melhor observado nas condições reacionais de 4 h. Os resultados das análises dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  mostram que a formação de amida corrobora com o descrito nos FTIR e acontece pela diminuição e intensidade da área do picos em 3,66 ppm que correspondem aos deslocamento químico dos hidrogênios da metila terminal do éster com conversão total em  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Porém, quando se olha para a região de abertura do anel, em 3,01 ppm que corresponde ao H da hidroxila do aminoálcool formado, em temperaturas inferiores a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  é impreciso afirmar que há uma abertura do anel e, caso aconteça, ocorre de maneira lenta e simultânea, uma vez que os 2,90-3,01 ppm se sobrepõem o que pode estar associado surgimento do pico da hidroxila <sup>86</sup>. O espectro de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{ZnCl}_2$  4 h são apresentados na Fig. 24 e 25.



**Figura 22:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto aminoálcool catalisado por  $\text{ZnCl}_2$  a 4h. (FONTE: Próprio autor.)



**Figura 23:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do produto aminoálcool. (FONTE: Próprio autor)

De maneira análoga às observações descritas nas seletividades empregando-se catalisador de  $\text{SnCl}_2$ , tem-se também para o catalisador  $\text{ZnCl}_2$  representadas nas Tabelas 4 e 5, onde são relacionadas as seletividades das reações para abertura e amidação. Estas, foram calculadas à partir dos Espectros de RMN  $^1\text{H}$  que encontram-se na secção dos Anexos 25 ao 38.

Tempo	Zn TA	Zn 80 °C	Zn 150 °C
2h	<b>26 %</b>	<b>62 %</b>	<b>100%</b>
4h	-	<b>61 %</b>	<b>100%</b>
6h	<b>57%</b>	<b>84 %</b>	<b>100%</b>

**Tabela 4:** Seletividade das Reações de amidação catalisadas por ZnCl<sub>2</sub>.

Tempo	Zn TA	Zn 80 °C	Zn 150 °C
2h	<b>16%</b>	<b>52%</b>	<b>100%</b>
4h	-	<b>100%</b>	<b>100%</b>
6h	<b>34%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

**Tabela 5:** Seletividade das Reações de abertura do epóxido catalisadas por ZnCl<sub>2</sub>.

### 5.3.1 Testes biocida das reações de aminólise

O aditivo puro produzido nas reações de aminólise foi testado para avaliação biocida em teste de perfuração em ágar com bactérias e fungos. Como convenção, diâmetros de halos de inibição superiores ou igual a 10 mm é o limite mínimo para atestar a atividade biocida do composto <sup>83</sup>.

Os compostos catalisados por zinco e estanho na temperatura de 80 °C no tempo de 4 h (Zn804h e Sn804h, respectivamente) mostraram atividade para o fungo filamentosu *Aspergillus niger*. O composto Zn804h apresentou média de halo de inibição de 24,50 ± 2,5 mm e o composto Sn804h com halo medindo 22,00 ± 0,5 mm.

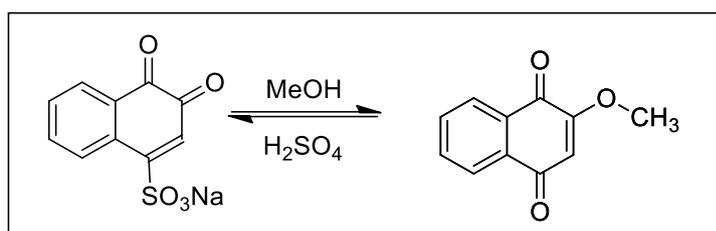
Com base dos resultados obtidos através dos espectros de RMN e as Tabelas 1, 2, 4 e 5 percebe-se que nas reações realizadas em temperaturas superiores a 80 °C, independentemente do tempo, a determinação dos deslocamentos químicos dos picos nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foi comprometida devido a formação de produtos secundários, tais como polímeros. Fato este, observado pelo aumento acentuado das viscosidades.

Nota-se que comparando as tabelas de seletividade de amidação/abertura com as amostras que apresentaram atividade biocida, percebe-se que a influência apenas do tempo não é suficiente, ou seja, mesmo havendo formação de amidas ou aminoálcool nos tempos de 2 h, 4 h e 6 h a temperatura ambiente (TA), as suas seletividades não são suficientes para a formação do produto ativo. O aumento da temperatura em demasia (a 150 °C), leva a formação de um produto polimérico muito viscoso que dificulta sua difusão do no ágar e, conseqüentemente, a interação intermolecular com sítios que podem danificar a parede celular, neste caso, dos fungos. Em contra-partida, as reações realizadas a 80 °C no tempo de 4 h, reúne condições físico-químicas ideais para a formação do produto ativo. Químicas, pois sugere que as seletividades para amidação/abertura atingem valores consideráveis. Físicas, pois há presença de quantidades quase equivalentes de produtos contendo a metoxila nos monoésteres epoxidados bem como do composto na qual a pirrolidina a substitui. Juntos, estes formam uma mistura de produtos cujas interações intermoleculares, favorecem a difusão no ágar, diferentemente dos produtos nos quais há polimerização.

Apesar disso, os compostos mostraram atividade e uma promissora aplicação para sua utilização como aditivo biocida. Porém, estudos complementares para elucidação dos produtos formados deverão ser realizados com o intuito de determinar qual dos produtos é o biologicamente ativo. Devido as mobilidades nas viscosidades dos produtos nas diversas temperaturas e tempos, as moléculas aqui sintetizadas podem, além da aplicação biológica, também serem utilizadas como lubrificante. Outra alternativa, que poderá ser explorada em estudos posteriores.

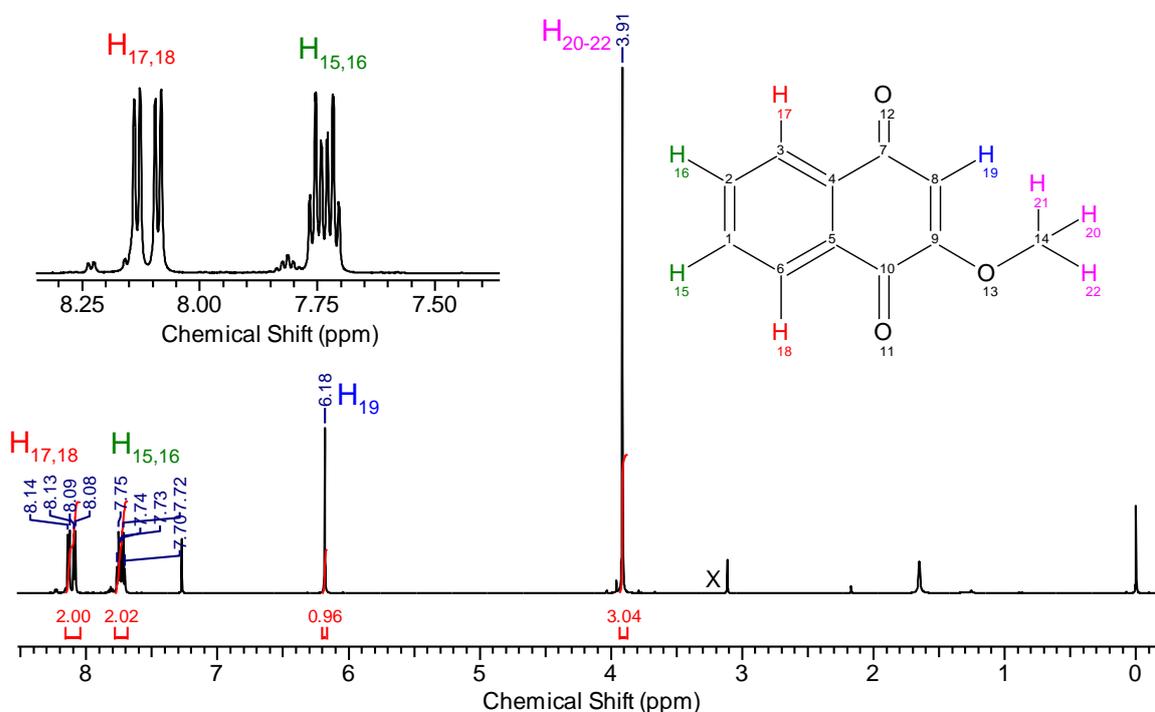
#### **5.4 Compostos alquilamino-naftoquinona**

Os compostos esperados bem como os substratos de partida são representados no Esquema 4.



**Esquema 4:** Formação da metóxinaftoquinona. (FONTE: Próprio autor)

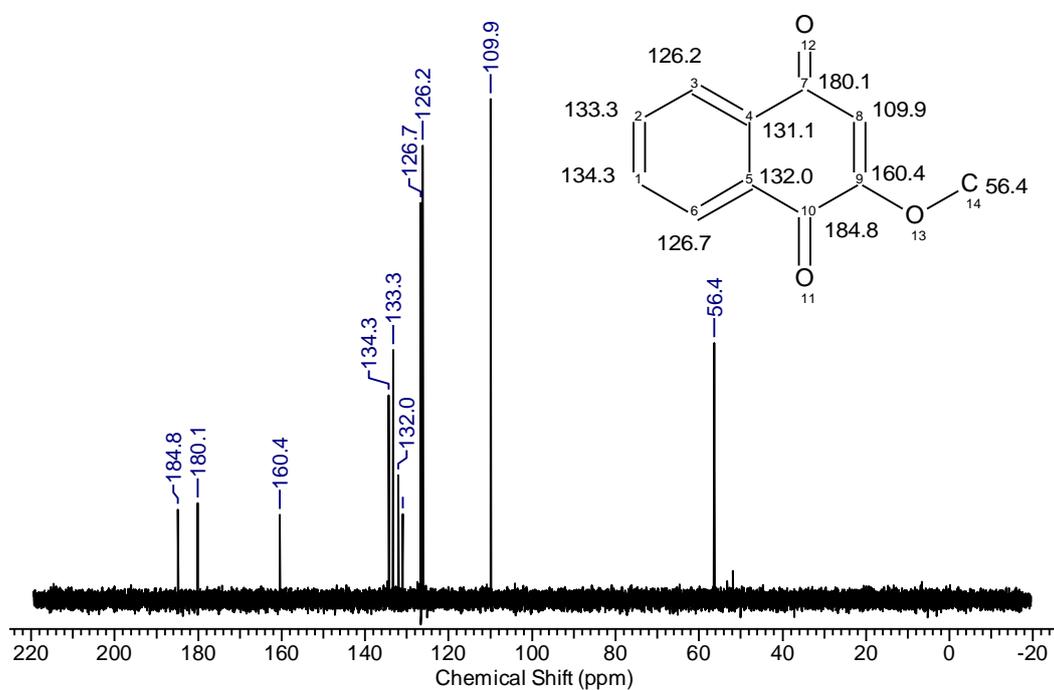
Após a síntese da metóxinaftoquinona partir do sódio-1,2-naftoquinona-4-sulfonato, o rendimento foi calculado, encontrando-se o valor de 52%. O ponto de fusão do sólido amarelado foi 181 °C, estando de acordo com o valor da literatura<sup>82</sup>. Foram realizadas análises de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, apresentadas nas Figuras 26 e 27. Temos que os os singleto em 3,91 ppm representa os hidrogênios da metoxila (H<sub>20-22</sub>); em 6,18 ppm o hidrogênio H<sub>19</sub> e em 7,74 e 7,75 ppm os (H<sub>17,18</sub>); em 8,08 a 8,14 ppm os hidrogênios (H<sub>15,16</sub>) na figura 26. O espectro de <sup>13</sup>C dos carbonos foram enumerados e seus deslocamentos em ppm encontram-se na estrutura e todos os valores vão de encontro aos encontrados na literatura<sup>87</sup>.



**Figura 24:** Espectro RMN <sup>1</sup>H da metóxinaftoquinona. (FONTE: Próprio autor)

$\delta_h$ (ppm)	$\delta_h$ (ppm) lit. <sup>87</sup>	Multiplicidade	Hidrogênios Correspon- dentes	$J$ (Hz)
3,91	3,61-4,11	singleto	H <sub>20-22</sub>	-
6,18	6,45	singleto	H <sub>19</sub>	-
7,75	7,73-7,79	triplete de duplete	H <sub>15</sub>	1,1; 7,5
7,75	7,73-7,79	triplete de duplete	H <sub>16</sub>	1,1-7,5
8,08	8,09-8,05	duplo de dubleto	C <sub>17</sub>	1,1-7,5
8,14	8,09-8,05	duplo de duplete	C <sub>18</sub>	1,1-7,5

**Tabela 6:** Multiplicidades e Deslocamentos químicos da molécula Metoxinaftoquinona.

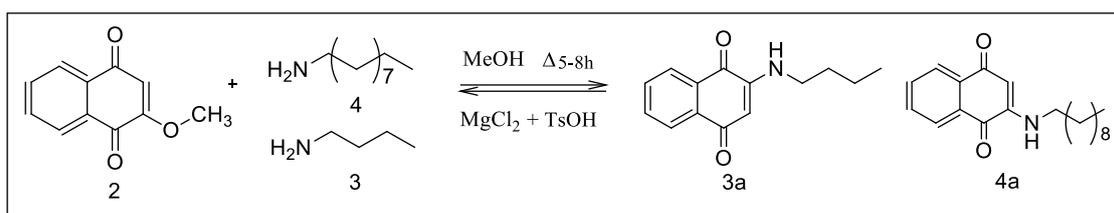


**Figura 25:** Espectro de RMN <sup>13</sup>C da molécula Metoxinaftoquinona. (FONTE: Próprio autor)

$\delta_c$ (ppm) composto	$\delta_c$ (ppm) literatura <sup>87</sup>	Carbonos cor- respondentes
56,4	56,7	C <sub>14</sub>
109,9	120,0	C <sub>8</sub>
126,2	126,4	C <sub>3</sub>
126,7	126,9	C <sub>6</sub>
131,1	131,0	C <sub>4</sub>
132,0	132,1	C <sub>5</sub>
133,3	133,6	C <sub>2</sub>
134,3	134,8	C <sub>3</sub>
160,4		C <sub>9</sub>
180,1	180,8	C <sub>7</sub>
184,8	183,3	C <sub>10</sub>

**Tabela 7:** Deslocamentos químico dos carbonos da Metoxinaftoquinona. (FONTE:Próprio autor)

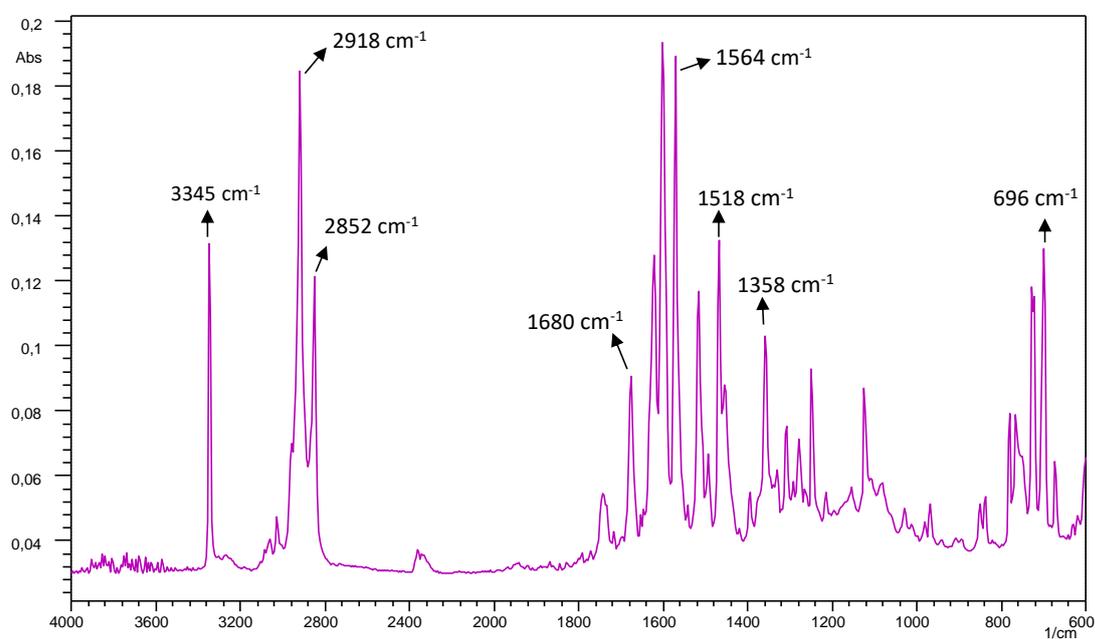
Foram observados dez picos no espectro de RMN <sup>13</sup>C do composto. Tem-se que em 180,1 ppm e 184 ppm os carbonos da carbonila. Em 160,4 ppm o carbono aromático ligado ao oxigênio da metoxila. Em 56,4 ppm o carbono metílico ligado ao oxigênio. E por fim, os carbonos aromáticos entre 109 ppm e 134 ppm. Esta molécula serviu como substrato na síntese do alquilaminoaftoquinona como descrito no Esquema 5.



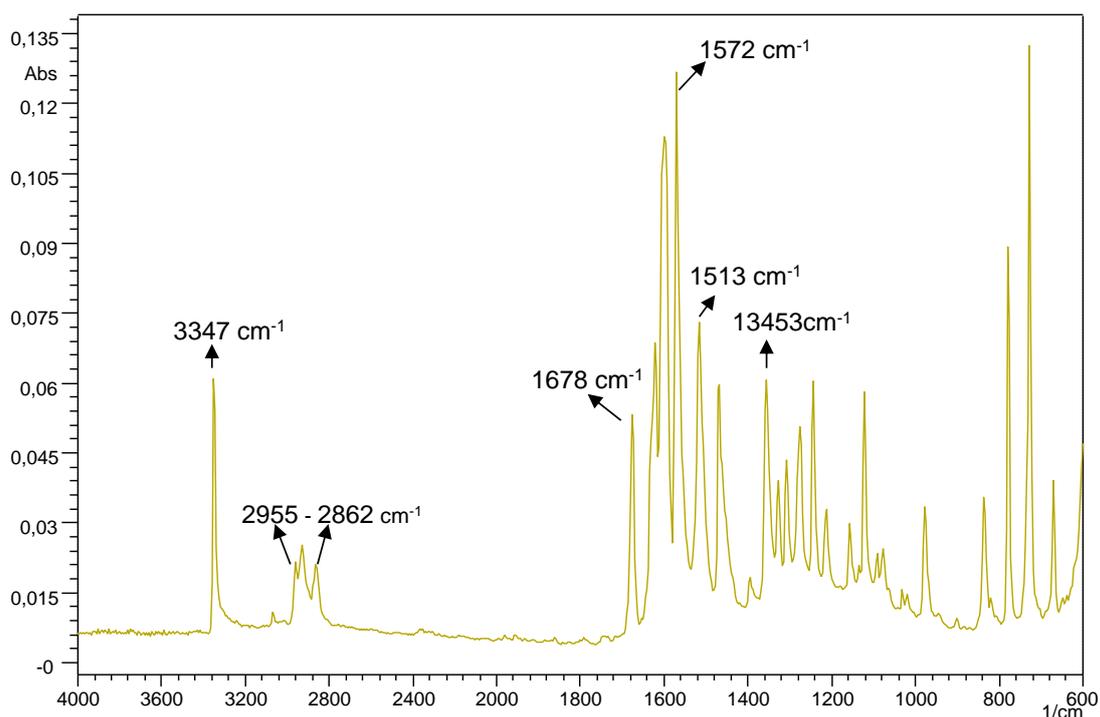
**Esquema 5:** Esquema formação do N-butilaminoquinona (3a) e Dodecilaminoquinona (4a). (FONTE: Próprio autor)

Os produtos N-butilaminoquinona (3a) e dodecilaminoquinona (4a) foram obtidos. O primeiro (3a) foi sólido de cor alaranjada cujo rendimento foi 30% e ponto de fusão 128°C. O segundo (4a), também um sólido de cor alaranjada, cujo rendimento foi 50% e o ponto de fusão 91°C. Suas estruturas foram elucidadas mediante a análise dos espectros de FTIR e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, apresentados nas Figuras de 27 e 28. No produto

3a e 4a tem-se a presença das bandas em cerca de  $3347\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento N-H de aminas secundárias que por estar associada a estrutura aromática aparece bastante pronunciada. Outra banda por volta de  $1518\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$  referente a vibração de dobramento N-H ligação C=C de anel aromático. Em  $1358\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-N. Tem-se, também, N-H fora do plano é observada em  $800\text{ cm}^{-1}$ . A presença de da banda C=O de cetonas que, pelo efeito ressonância e hiperconjugação com a estrutura aromática aparece em  $1680\text{ cm}^{-1}$ , valor mais baixo que o convencional. Na estrutura dodecilaminoquinona (4a) tem-se as bandas responsáveis pelo estiramento de C-H- $\text{sp}^3$  em  $2852\text{ cm}^{-1}$  e C-H- $\text{sp}^2$  em  $2918\text{ cm}^{-1}$  mais pronunciada devido a maior presença desses grupos provenientes da estrutura da dodecilaminoquinona.

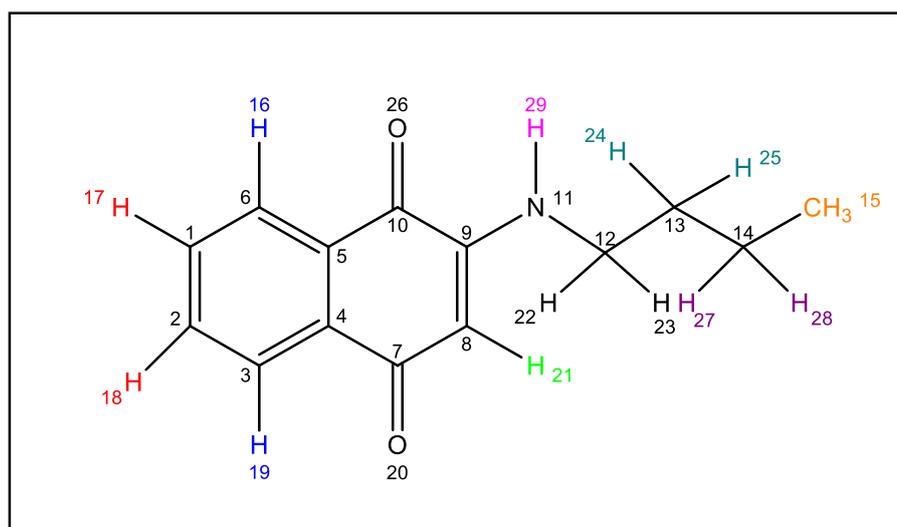


**Figura 26:** Espectro de infravermelho da Dodecilaminoquinona. (FONTE: Próprio autor)



**Figura 27:** Espectro de infravermelho N-butilaminoquinona. (FONTE:Próprio autor)

Pela análise e correlação dos picos referentes aos deslocamentos em ppm nos espectros de hidrogênio e carbono nas Figuras 31 e 32 é possível evidenciar a formação do composto pretendido.



**Figura 28:** Estrutura da molécula de N-Butilamino-Naftoquinona. (FONTE: Próprio autor)

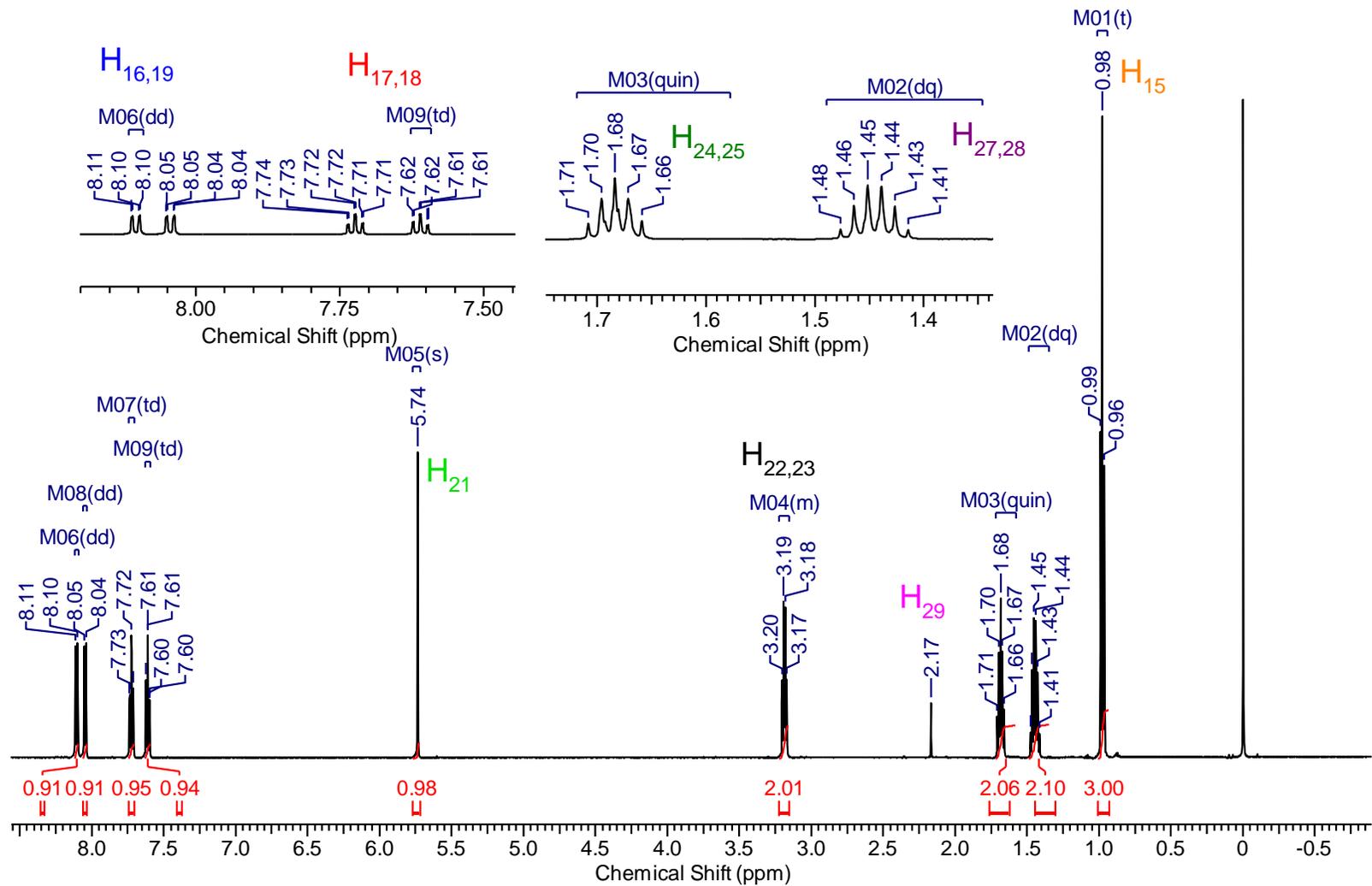


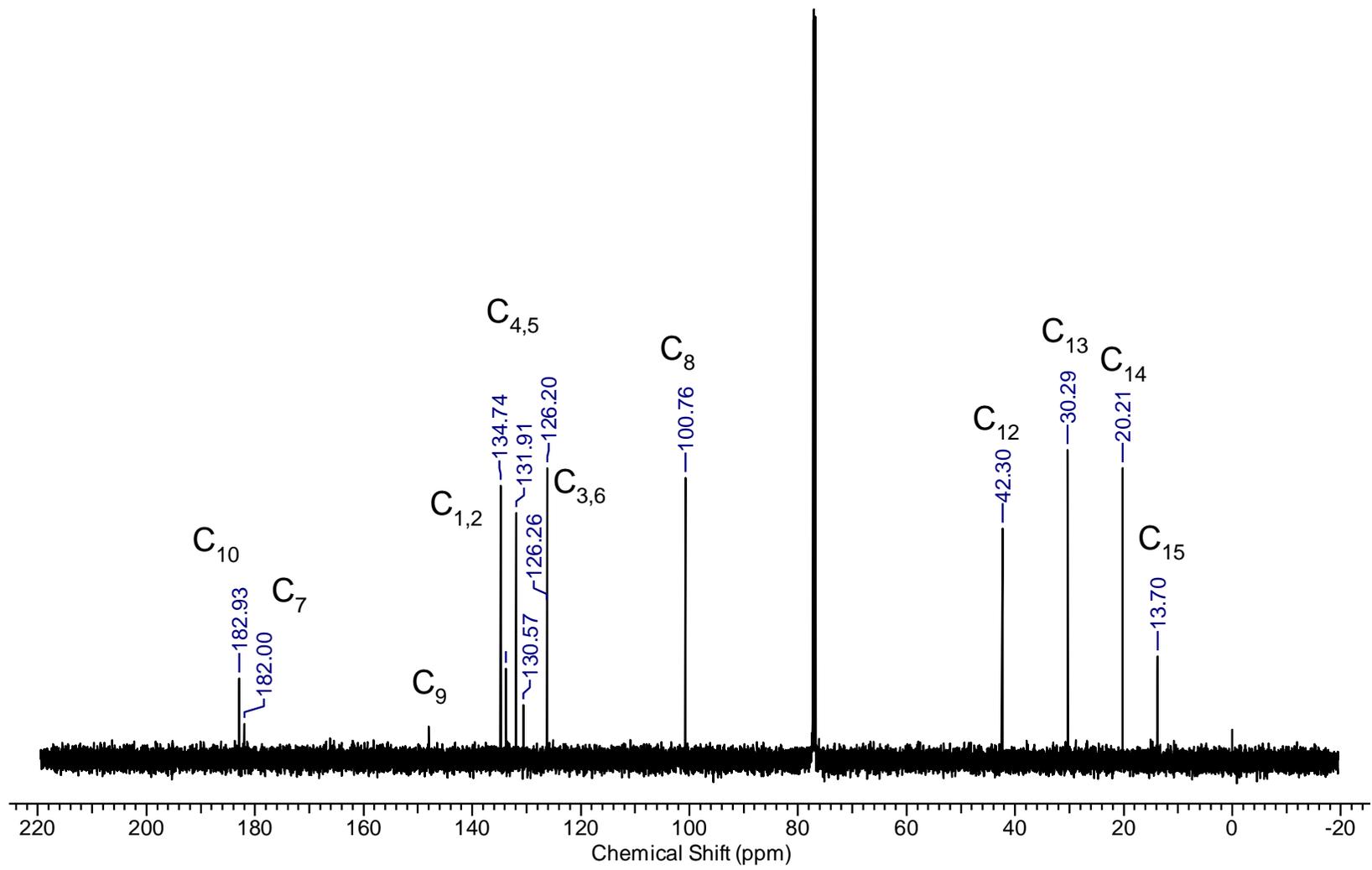
Figura 29: Espectro RMN  $^1\text{H}$  da N-Butilamino-naftoquinona. (FONTE: Próprio Autor)

Os deslocamentos químicos bem como as multiplicidade dos sinais estão relacionados tabela a seguir:

$\delta_h$ (ppm)	$\delta_h$ (ppm) lit. <sup>x</sup>	Multiplicidade	Hidrogênios Cor-respondentes	$J$ (Hz)
0,98		Tripleto	CH <sub>3</sub> (H <sub>15</sub> )	7
1,45		duplo quintupletto	CH <sub>2</sub> (H <sub>27,28</sub> )	15,0
1,68		Quintupletto	CH <sub>2</sub> (H <sub>24,25</sub> )	7,0
3,15-3,22		Multipletto	CH <sub>2</sub> (H <sub>22,23</sub> )	-
5,74		Singleto	CH arom. (H <sub>21</sub> )	-
7,61		tripletto de dupletto	CH arom.(H <sub>17</sub> )	1,0;8,0
7,72		tripletto de dupletto	CH arom. (H <sub>18</sub> )	1,0;8,0
8,04		duplo dupletto	CH arom. (H <sub>16</sub> )	8
8,10		duplo dupletto	CH arom. (H <sub>19</sub> )	8

**Tabela 8:** Deslocamentos químicos e mutiplicidade dos Hidrogênios da N-butilamina-Naftoquina.

Tem-se um tripletto em 0.88 ppm que corresponde aos hidrogênios da metila; um duplo quintupletto e um quintupletto com  $J = 7$  Hz correspondente aos hidrogênios metileno H<sub>27,28</sub> e H<sub>24,25</sub> um multipletto em 3,15-3,22 dos H<sub>22,23</sub>. Um singleto em 5,74 do H<sub>21</sub> aromático. Finalmente, tem-se os hidrogênios aromáticos H<sub>17-19</sub> com multiplicidade tripletto de dubletto e duplo dubletto e  $J = 1$  Hz e 8 Hz.

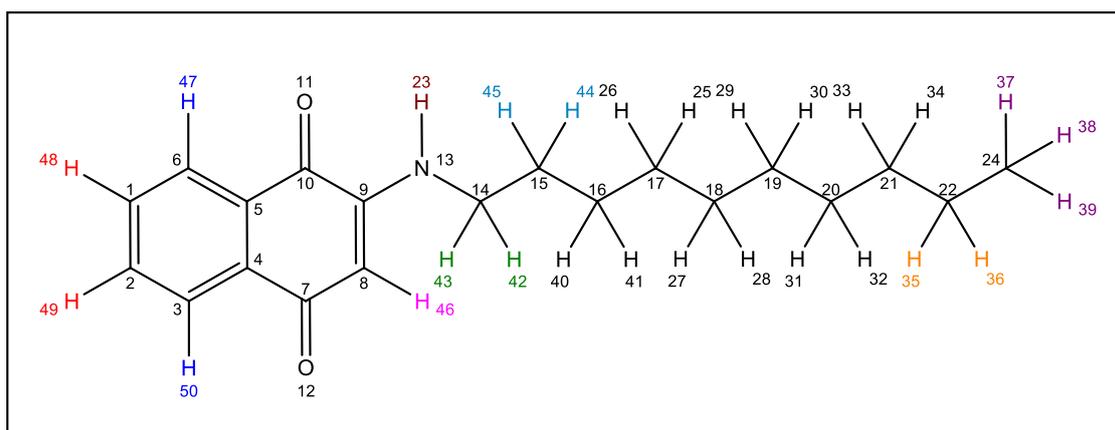


**Figura 30:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  N-butilamino- Naftoquinona. (FONTE: Próprio autor).

$\delta_c$ (ppm) composto	$\delta_c$ (ppm) literatura <sup>88</sup>	Carbonos Correspondentes
13,70	11,6	CH <sub>3</sub> ( C <sub>15</sub> )
20,2	21,71	CH <sub>2</sub> ( C <sub>14</sub> )
30,2	29,3	CH <sub>2</sub> ( C <sub>13</sub> )
42,3	44,39	NCH <sub>2</sub> ( C <sub>12</sub> )
100,7	99,79	CH arom. ( C <sub>8</sub> )
126,2	126	CH arom- <i>p</i> ( C <sub>3</sub> )
126,0	126	CH arom- <i>p</i> ( C <sub>6</sub> )
130,5	130	CH arom- <i>p</i> ( C <sub>4</sub> )
131,9	133	CH arom- <i>p</i> ( C <sub>5</sub> )
134,7	134	CH arom- <i>p</i> ( C <sub>1,2</sub> )
148,0	151,58	C-C-N (C <sub>9</sub> )
182,0	178	C=O ( C <sub>7</sub> )
182,9	178	C=O ( C <sub>10</sub> )

**Tabela 9:** Desclocamentos químicos dos carbonos da N-Butilamino-Naftoquinona.

De maneira análoga, foi avaliado a formação do produto Dodecilaminonaftoquinona. (Fig. 33 a 35).



**Figura 31:** Estrutura dodecilamino- Naftoquinona. (FONTE: Próprio autor)

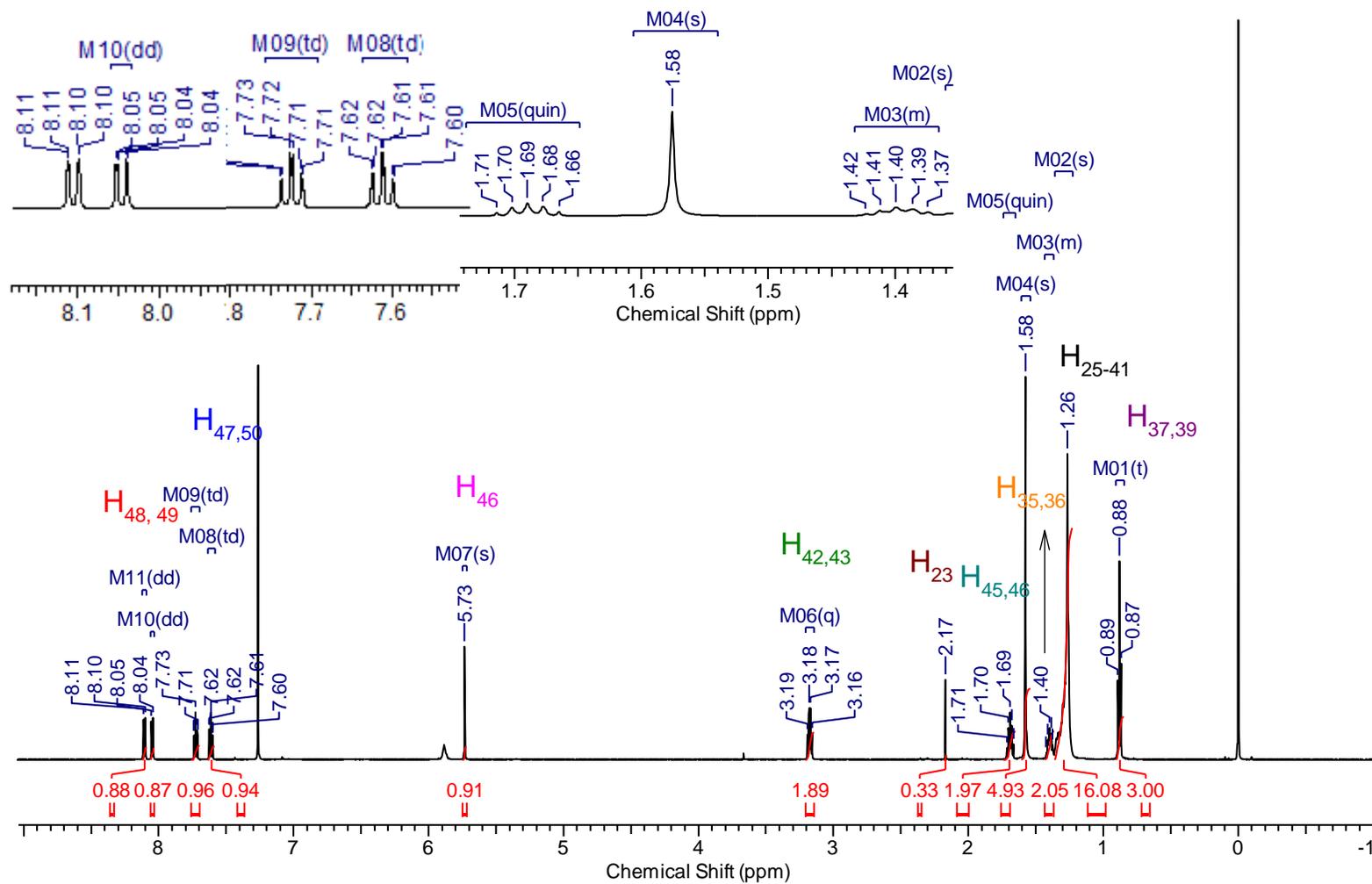
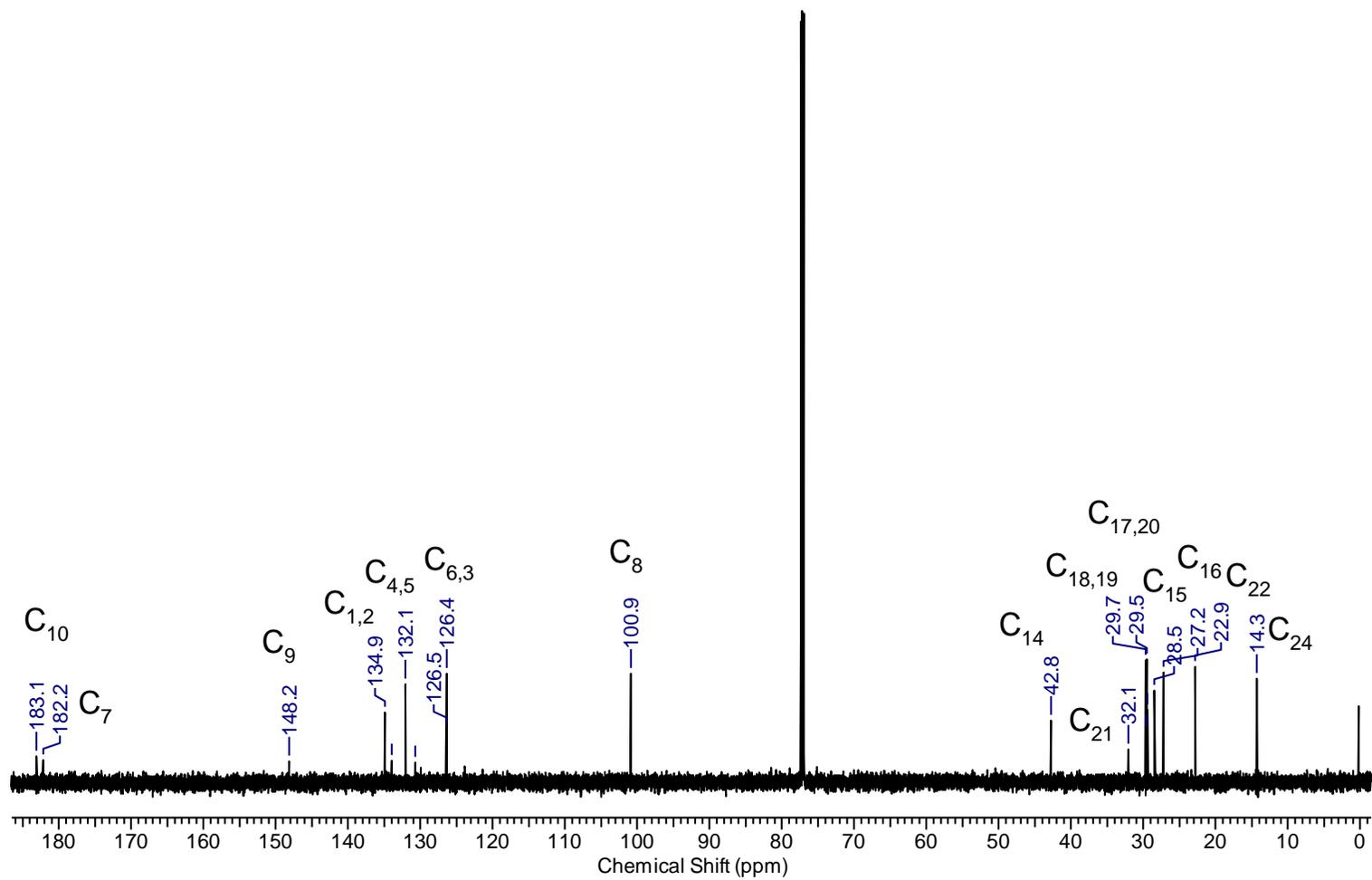


Figura 32: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto Dodecilamino-Naftoquinona. (FONTE: Próprio autor)

As mutiplicidades dos picos deslocamentos estão dados na tabela 10:

$\delta_h$ (ppm)	$\delta_h$ (ppm) lit. <sup>89</sup>	Multiplicidade	Hidrogênios Corres- pondentes	$J$ (Hz)
0,88		Tripleto	CH <sub>3</sub> (H <sub>37,39</sub> )	7
1,26		Singleto	CH <sub>2</sub> (H <sub>25-41</sub> )	-
1,37-1,43		Multipleto	CH <sub>2</sub> (H <sub>35,36</sub> )	-
1,58		Singleto	Solvente	-
1,69		Quintupletto	CH <sub>2</sub> .(H <sub>45,46</sub> )	7,0
3,17		Quadripleto	CH arom. (H <sub>18</sub> )	7,0
2,17		Singleto	H-N (H <sub>23</sub> )	
5,73		Singleto	CH arom (H <sub>46</sub> )	-
7,61		Tripleto de du- pleto	CH arom. (H <sub>48</sub> )	1,0;8,0
7,72		Tripleto de du- pleto	CH arom. (H <sub>49</sub> )	1,0;8,0
8,05		Duplo dupletto	CH arom. (H <sub>47</sub> )	1,0;8,0
8,10		Duplo dupletto	CH arom. (H <sub>50</sub> )	1,0;8,0

**Tabela 10:** Multiplicidades e deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio do produto Dodecilaminoquinona.



**Figura 33:** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do produto Dodecylamino-Naftoquinona. (FONTE: Próprio autor)

$\delta_c$ (ppm) composto	$\delta_c$ (ppm) literatura <sup>89</sup>	Carbonos Corresponden- tes
14,3	11,6	CH <sub>3</sub> (C <sub>24</sub> )
22,9	21,71	CH <sub>2</sub> (C <sub>22</sub> )
27,3	29,3	CH <sub>2</sub> (C <sub>16</sub> )
28,5		CH <sub>2</sub> (C <sub>15</sub> )
29,4		CH <sub>2</sub> (C <sub>17</sub> )
29,5		CH <sub>2</sub> (C <sub>20</sub> )
29,7		CH <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> )
29,8		CH <sub>2</sub> (C <sub>19</sub> )
32,1		CH <sub>2</sub> (C <sub>21</sub> )
42,8	44,39	N-H <sub>2</sub> C (C <sub>14</sub> )
100,9	99,79	CH arom (C <sub>8</sub> )
126,4	126	CH arom (C <sub>3</sub> )
126,5	126	CH arom (C <sub>6</sub> )
130,8	130	CH arom (C <sub>4</sub> )
132,1	133	CH arom (C <sub>5</sub> )
134,0	134	CH arom (C <sub>1</sub> )
134,9	134	CH arom (C <sub>2</sub> )
148,2	151,58	CH arom (C <sub>9</sub> )
182,2	178	C=O arom (C <sub>7</sub> )
183,1	178	C=O arom (C <sub>10</sub> )

**Tabela 11:** Deslocamentos químicos <sup>13</sup>C do produto Dodecilaminoquinona.

#### 5.4.1 Testes biológicos das Quinonas Funcionalizadas

Os testes foram realizados utilizando os seguintes micro-organismos: as bactérias *Acinetobacter* sp. e *Bacillus subtilis* e os fungos o *Aspergillus niger* e *Fusarium solani*. Contra esses micro-organismos foram testadas amostras de doceillaminoquinona e N-butilaminoquinona puras (100%) e em blendas de 0,5% e 1%.

Dos compostos puros, a N-butilaminoquinona foi ativa para o *Bacillus subtilis* com média de halo de 23,00 mm. A Dodecilaminoquinona foi ativa apenas para o *Aspergillus niger* com média de inibição de  $13,00 \pm 2,2$  mm. A blenda a 1% com N-butilaminoquinona foi ativa para o *Bacillus subtilis* com média de halo de  $23,00 \pm 1,5$  mm e *Aspergillus niger* com média de inibição de  $20,00 \pm 1,2$  mm.

Na literatura encontram-se alguns trabalhos descrevendo a funcionalização das quinonas e sua atividade biológica, porém não se encontrou relatos para aplicação no combate à proliferação de micro-organismos no biodiesel sendo a aplicação destas moléculas um feito inédito. Como perspectiva, se pretende fazer o estudo do mecanismo de ação das mesmas em escala laboratorial e em tanques de armazenamento de biodiesel/ diesel. Isso, pode servir para avaliar, por exemplo, se há formação de borras durante o processo de degradação do biocombustível. Outra perspectiva, é o estudo dos produtos gerados durante a queima do biodiesel na presença dessas moléculas e descobrir se há formação de gases indesejados que possam ser ambientalmente nocivos. Mesmo com essas etapas a serem concluídas, os resultados preliminares apontam que o composto aqui sintetizado mostra que foi alcançado o objetivo inicial do projeto e é promissor quando à sua utilização como aditivo.

#### **5.4.2 Testes de Oxidação, Viscosidade e Densidade do biodiesel e das blendas de quinonas funcionalizadas**

Os testes foram realizados no equipamento Biodiesel Rancimat, que mede o aumento de condutividade da água medida em ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) versus o tempo que o composto analisado oxida sob condições de exposição ao ar e à temperatura de 110 °C. Neste, quando maior o tempo o tempo gasto para atingir 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mais estável é o composto. No caso, os compostos analisados foram blendas das quinonas funcionalizadas, cujos tempos de oxidação foram comparados ao do biodiesel de soja puro. Este, possui um alto teor de ésteres de ácidos graxos insaturados que o torna sensível à degradação oxidativa e apresenta um baixo tempo de indução. Por tal motivo, o biodiesel de soja in natura fica fora das especificações estabelecidas pela ANP. Para contornar esse fator, ao biodiesel de soja comercial é adicionado sebo bovino, que possui maior resistência à oxidação, assim como aditivos antioxidantes para assim, se enquadrar nos padrões que a ANP estabelece. A tabela 4, representa os valores de densidade, viscosidade e oxidação a 110 °C especificados pela resolução ANP nº 45/2014. A tabela 12 e 13 representa

os tempos de indução em horas e as viscosidades e densidade dos compostos e biodiesel puro, respectivamente.

Concentração blenda* % (massa bio/massa aditivo)	Tempo (h) de indução N-Butilaminoquinona	Tempo (h) de Indução Dodecilaminoquinona	Valor limite Redução n° 45/2014
0 <sup>1</sup>	0,17		
0,01	0,39	0,18	
0,05	0,50	0,33	8h
0,1	0,81	0,37	
0,5	1,84	0,45	
1	3,19	0,52	

**Tabela 12:** Tempos de indução das blendas de biodiesel de Soja com aditivo de N-butilaminaquinona e Dodecilaminoquinona.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 12, o composto N-butilaminoquinona sintetizado foi diluído no biodiesel nas proporções percentuais massa/massa. Este, aumentou o parâmetro antioxidante do biodiesel em escala crescente de concentração das blendas de modo que, a concentração 1% demonstra um biodiesel pelo menos 18 vezes mais estável. Com relação as blendas contendo o aditivo Dodecilaminoquinona, os testes não se mostraram tão eficientes se comparado à primeira. Em concentração de 1% o composto tornou o biodiesel 3 vezes mais estável.

O aumento do caráter antioxidante nas blendas, deve-se a presença das quinonas funcionalizadas que, sob condições propícias à degradação, são capazes de transformarem-se em radicais livres preferencialmente em relação ao biodiesel. Em detrimento a isso, a elevada densidade eletrônica provenientes dos elétrons  $\pi$  nas moléculas, estabilizam os radicais livres gerados nos ésteres retardando ou interrompendo a propagação do mecanismo de oxidação <sup>22</sup>.

Testes de DSC contendo as blendas foram realizados (Anexo 42 e 43) e demonstraram que não houveram alterações significativas no ponto de congelamento das blendas em relação

<sup>1</sup> Biodiesel puro

ao biodiesel puro. Desta forma, a presença da quinona funcionalizada não compromete o seu uso como aditivo no combustível.

Foi realizado o teste de viscosidade e densidade das blendas e cujos valores encontram-se na Tabela 13. Pelos resultados obtidos, percebe-se que a inserção da molécula funcionalizada não altera significativamente as propriedades de viscosidade e densidade do biocombustível, visto que os valores se encontram dentro das especificações.

Concentração	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)		Densidade (kg/m <sup>3</sup> )		Valores especificados Resolução n° 45/2014
	20°C	40°C	20°C	40°C	
0%		4,1059	0,8813		Massa específica a 20 °C 850 a 900 kg/ m <sup>3</sup>
0,01%	6,6767	4,2328	0,8822	0,8677	
0,05%	7,1421	4,4708	0,8820	0,8675	Viscosidade Cinemática a 40 °C
0,1%	6,6323	4,2104	0,8822	0,8677	3,0 a 6,0 mm <sup>2</sup> /s
0,5%	6,7265	4,2620	0,8826	0,8680	
1%	6,6733	4,2440	0,8831	0,8685	

**Tabela 13:** Tabela de viscosidade e densidade das blendas contendo N-butilaminoquinona.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No trabalho desenvolvido até aqui, obteve-se produtos derivados da modificação química do biodiesel de soja utilizando reações de epoxidação para inserção de grupos com atividade biocida. Nas reações em que se empregaram epóxidos como produto de partida foram adicionados anéis pirrolidínicos ao final da cadeia do oleato de metila epoxidado bem como abertura do anel oxirânico. Tais compostos, foram testados para avaliação biocida para alguns micro-organismos. Dos compostos testados, apenas 2 apresentaram atividade fungicida- a Sn804h e Zn804h. Como perspectiva, pretende-se repetir as reações utilizando outras aminas. Devido as mobilidades nas viscosidades dos produtos das diversas temperaturas e tempos, as moléculas aqui sintetizadas podem, além da aplicação biológica, também serem utilizadas como lubrificante. Outra alternativa, que poderá ser explorada em estudos posteriores.

Os compostos sintetizados a partir de quinonas funcionalizadas aumentaram a estabilidade oxidativa do biodiesel em até 20 vezes. Porém, testes adicionais deverão ser realizados para avaliar a dinâmica de oxidação das blendas. Tais estudos, servirão para atestar a estabilidade do composto ao longo do tempo, por exemplo, bem como avaliar quais os subprodutos gerados nessa etapa. Outra investigação a ser realizada, é a capacidade do composto continuar dissolvido no biodiesel mediante ao abaixamento de temperatura. Quanto à atividade biocida, os dois compostos puros apresentaram atividade e as blendas em concentração de 0,5% e 1% de N-butilaminoquinona apresentaram atividade. Futuramente, pretende-se reduzir a os grupos carbonílicos das quinonas a hidroxilas com intuito de torná-los mais resistentes à oxidação. Novos testes e análises físico-químicas serão realizadas com o intuito de se estudar a influência dessas moléculas na presença de biodiesel.

Apesar de serem necessários alguns testes para deliberar a utilização dos produtos sintetizados neste trabalho como aditivo, os compostos mostraram atividade antioxidante e biocida. Tais fatos, demonstram uma promissora aplicação bem como indica, através dos dados obtidos até aqui, que conseguiram responder aos objetivos iniciais propostos que é a síntese de aditivos que possam atuar como antioxidante e, ao mesmo tempo biocida.

## 7 REFERÊNCIAS

1. Annual Energy Outlook 2015, U.S. Energy Information Administration (EIA).
2. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biodiesel,: 2015 / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro : ANP, 2008. ISSN 1983-5884.
3. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biodiesel,: 2015 / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro : ANP, 2008. ISSN 1983-5884.
4. IPCC- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Mitigation of climate changes. 2014. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/> . Acesso em 15 de maio de 2016, às 13:31.
5. Ibrahim, N.; Kamarundi, S. K.; Minggu, L. J.; *Journal of Power Sources*, **2014**, . 259, 33-42.
6. Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M B.; *Quim. Nova*, **2009**, 32, 3, 768-775.
7. <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>, acesso em 12 de julho de 2017, as 17:20.
8. Resolução ANP nº 45,**2014**.
9. Hammond, B.G.; Lemen, J.K.; Ahmed, G.; Miller, K. D.; Kirkpatrick, J. Fleeman, T *Regul Toxicol Pharmacol.* **2008**, 52(3), 311-323.
10. Avaliação de ácidos graxos da soja: grão inteiro, casca, cotilédones e hipocótilo. Disponível: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/71981/1/ID-30950.pdf>. Acesso em 17.05.2016, as 11:20
11. Bücker, F.; Santestevan, N. A; Roesch, L. F.; Jacques, R. J. S.; Peralba, M. C. R.; Camargo, F. A. O.; Bento, M.; *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2011**, 65, 172-178.
12. Suarez, Paulo A. Z., Meneghetti, Simoni M. Plentz, Meneghetti, Mario R., & Wolf, Carlos R., **2007**, *Química Nova*, 30(3), 667-676.

13. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P., **2007**. *Química Nova*, 30(8), 2068-2071.
14. Schuchardt, U.; Serchelia, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **1998**, 9 (1), 199-210.
15. Drauz, K.; Waldmann, H.; Sauerbrei, B.; Cornils, B.; Herrmann, W.A.; In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996, p 769.
16. Zaks, A.; Gross, A.T.; PCT Int. Appl. WO, **1990**, 9004,033.
17. Resck, I.S. *Química Nova*, **1994**, 17, 317.
18. Souza, C. D. R.; Chaar, J. S.; Souza, R. C. R.; Jeffreys, M. F.; Souza, K. S.; Costa, E.J.C.; Santos, J. C.; *Acta Amazonica*, **2009**, 39(2), 383 – 388.
19. Maia, E. C. R. *Fuel Processing Technology*, **2011**, 92, 1750–1755.
20. *Revista de Educação, Ciência e Cultura*, 2009, 14 ( 2).
21. S. Almeida, E.S.; Portela, F. M.; Sousa, R. M.F.; Daniel, D.; Terrones, M. G.H.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A.A.; *Fuel*, **2011**, 90 (11), 3480-3484.
22. Borsato, D.; Maia, E. C. R.; Dall'Antonia, L. H. ; Silva, H. C.; Laís, J. P.; *Quim. Nova*, **2012**, 35(4), 733-737.
23. De Oliveira, L., Souza, A., Pizzuti, L., Ferreira, V., Pradela Filho, L., Takeuchi, R., Dos Santos, A., Trindade, M.. *The Electronic Journal of Chemistry*, , **2015**, disponível em: <http://orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/635>.
24. *Fuel*, **2011**, 90, 3480–348.
25. Bailey, A. E.; *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 5th ed. Vol. 3., John Wiley: New York, 1996,
26. Belitz, H. D.; Grosch, W.; *Química de los Alimentos*, Acribia: Zaragoza, 1988.
27. Kehrer, J. P.; Smith, C. V. Em *Natural antioxidants in human health and disease*; Frei, B., ed.; Academic. 25.
28. Simic, M. G.; Javanovic, S. V. Em *Inactivation of oxygen radicals by dietary phenolic compounds in anticarcinogenesis*; Ho, C. T.; Osawa, T.; Huang, T. M.; Rosen, R. T., eds.; *Food Phytochemicals for Cancer Prevention*: Washington, 1994, p. 20.
29. Frankel, E. N.; *Prog. Lip. Res.* **1980**, 19, 1.
30. Ramalho, V. C.; Jorge, N.; *Quim. Nova* 2006, 29, 755
31. Domingos, A. K.; Saad, E. B.; Vechiatto, W. W. D.; Wilhelm, H. M.; Ramos, L. P.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2007**, 18, 416.

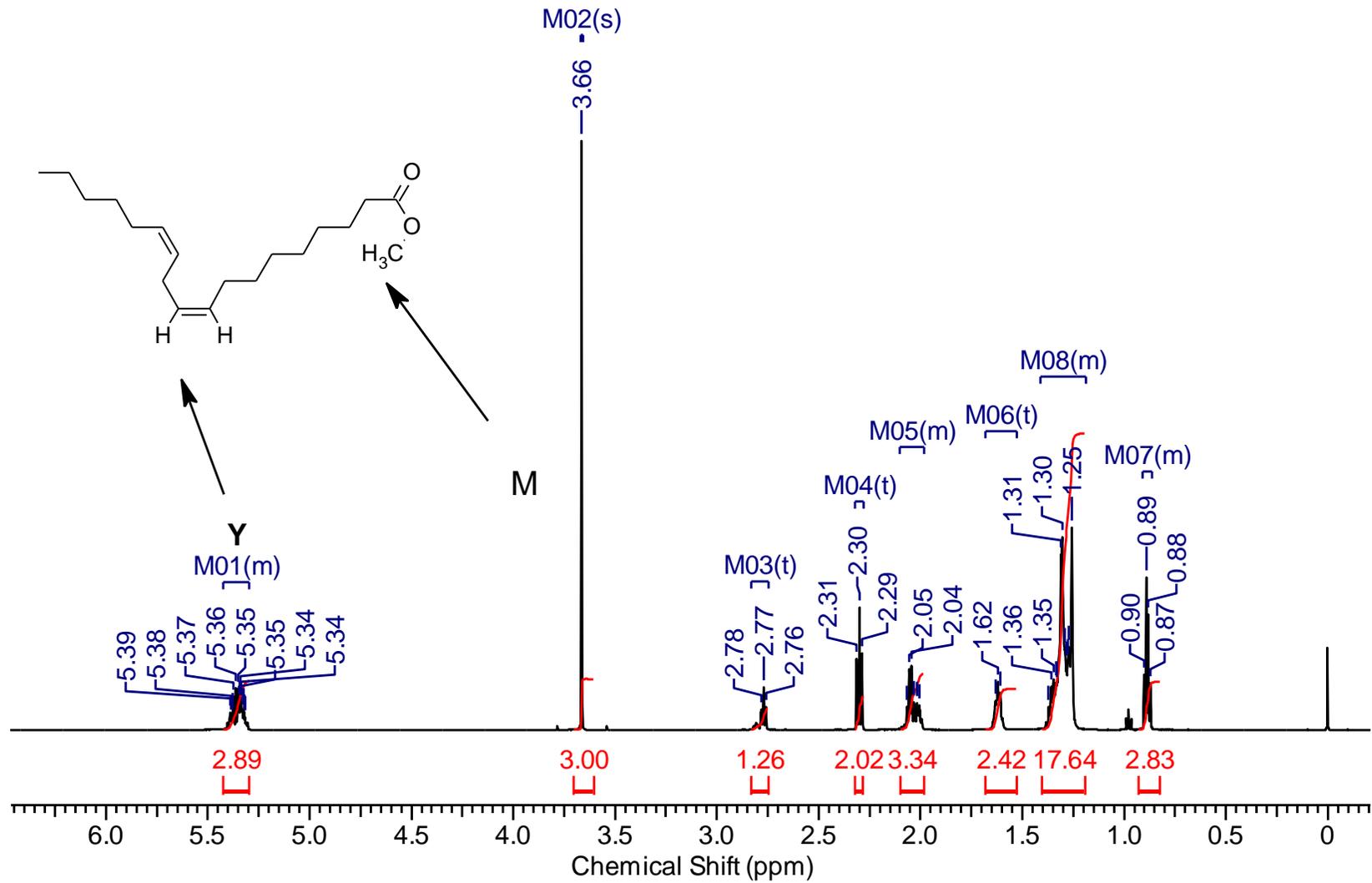
32. Quinone." *Britannica Academic*, Encyclopædia Britannica, 3 Feb. 2017. [academic-eb-britannica.ez54.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/quinone/62292#](http://academic-eb-britannica.ez54.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/quinone/62292#).  
Acessado 21 Abril 2017
33. Sousa, E. T; Lopes, W. A.; Andrade, J. B. F.. *Quím. Nova*, **2016**, 39 (4), 486-49.
34. Netto, A. D. P.; Moreira, J. C.; Dias, A. E. X. O.; Arbilla, G.; Ferreira, L. F. V.; Oliveira, A. S.; Barek, J.; *Quim. Nova* , **2000**, 23, 6.
35. Wellington, Kevin.; *RSC Advances*, **2015**, 5 ,0309 -20338.
36. Epifano, F., Genovese, S., Fiorito, S. et al. *Phytochem Rev* , **2014**, 13, 37.
37. Eyong, K.O., Kumar, S.P., Kuete, V. et al.; *Med. Chem. Res.*, **2012**, 21, 2117.
38. Souza MA, Johann S, Lima, L. A.R. S.; *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*. **2013**, 108(3), 342-351.
39. Timothy, W. N. C. *Malaria Journal*, **2011**, 10, S3.
40. Jardim, G. A. M.; Reis, W. J. R.; *RSC Adv.*, **2015**,5, 78047-78060.
41. Bello, I.; *Journal of ethnopharmacology*, **2016**, 189, 253-276.
42. 2010 Ferreira, S.B. ; GONZAGA, D. T. G. ; Santos, W. C. ; Lima Araújo, K. G. L. ; Ferreira, V. F.; *Revista Virtual de Química* , 2010, 2, 140-160.
43. Pace, M.R., Lohmann, L.G., Olmstead, R.G. et al.; *Plant Syst Evol*,**2015**, 301, 967.
44. Paterno, E. *Gazz. Chim. Ital.* **1882**, 12, 337-392.
45. Miranda, F. G. G.; Vilar, J. C.; Alves, I. A. N.; Cavalcanti, S. C. H.; Antonioli, A. R.; *BMC Pharmacology*, **2001**, 1, 6.
46. Sousa, E. T.; Lopes, W. A.; Andrade, J. B.; *Quím. Nova*, **2016**, 39 (4), 486-495.
47. Hussain, H.; Krohn, K.; *Reviews and Accounts*, **2007**, 2, 145-171.
48. Rosa, M. A. Dissertação de Mestrado. Univerdidade Estadual de Campinas, 2000.
49. Da Silva, M. N.; Ferreira, V. F.; de Souza, M. C. B. V. ; *Quim. Nova*. **2003**, 26, 407 .
50. Cunha, A. S.; Lima, E. L. S.; Pinto, A. C.; Souza, A. E.; Echevarria, A.; Câmara, C. A.; Vargas, M. D.; Torres, J. C.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 439.
51. Bento, F. M., & Gaylarde, C. C. (*International Biodeterioration & Biodegradation*, **2001**, 47(2), 107-112.
52. Gaylarde, C.C., Bento, F.M., Kelley, J.; *Revista de Microbiologia*, **1999**, 30, 01-10.
53. Prince, R. C.; Haitmanek, C.; Lee, C. C.; *Chemosphere*, **2008**, 711446–1451.

54. Lisiecki, P. ; Chrzanowski, L. ; Szulc, A. ; Lawniczak, L ; Białas, W. ; Dziadas, M. ; Owsianiak, M.; Staniewski, J. ; Cyplik, P.; Marecik, R.; Jelen, H. ; Heipieper, H. J.; *Fuel*, **2014**, 116, 321–327.
55. Wu,S.;Yassine M.H.; Suidan, M.T; Venosa, A.D.; *Water Research*, **2015**, 87, 395-402.
56. Schleicher, T.; Werkmeister, R.; Russ, W.; Meyer-Pittroff, R.. *Bioresource Technology*, **2009**, v. 100, n. 2, p. 724-730.
57. Schambeck, C. M.; Ramos, D. T.; Chiaranda, H. S.; *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, **2015**, 20(2), 315-321.
58. Gassen, J.; Bento, F.M.; Frazzon, A. P.G.; Ferrão, M.F.; Marroni, I.V.; Simonetti, A.B.; *Braz. J. Biol.*, **2015**, 75(3), 541-547.
59. Passman, J. F.; *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2013**, 81, 88-104.
60. Impacto da adição de biodiesel ao óleo diesel durante a estocagem: um enfoque microbiológico e controle. Caderno técnico. Revista biodiesel. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/267510917\\_Impacto\\_da\\_adicao\\_de\\_biodiesel\\_ao\\_oleo\\_diesel\\_durante\\_a\\_estocagem\\_um\\_enfoque\\_microbiologico\\_e\\_controle](https://www.researchgate.net/publication/267510917_Impacto_da_adicao_de_biodiesel_ao_oleo_diesel_durante_a_estocagem_um_enfoque_microbiologico_e_controle), acessado dia 26 de maio de 2016, as 18:03
61. Bento, F. M., & Gaylarde, C. C. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2001**, 47(2), 107-112.
62. Bucker, F. Biodeterioração de Misturas de Diesel e Biodiesel e seu Controle com Biocidas. 2009. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente)- Instituto de Ciências Básicas da Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.
63. Silva, T. B. Contaminação microbiológica de Diesel comercial no Distrito Federal. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Univerdidade de Brasília. Distrito Federal, 2015.
64. Ramalho, H. F.; Di Ferreira, K.M.C.; Machado, P.M.A.; Oliveira, R.S.; Silva, L.P.; Prauchner, M.J.; Suarez, P.A.Z.; *Industrial Crops and Products*, **2014** , 52,211 – 218.
65. Zimmer, A., Oliboni, A., Viscardi, S., Teixeira, R., Ferrão, M., Bento, F. *Biofuel Research Journal*, **2017**, 4(2), 627-636.
66. Lehnen, D. R.; Guzzato, R.; Defferrari, D.; *Environ Chem Lett*, **2014**, 12, 335–340.

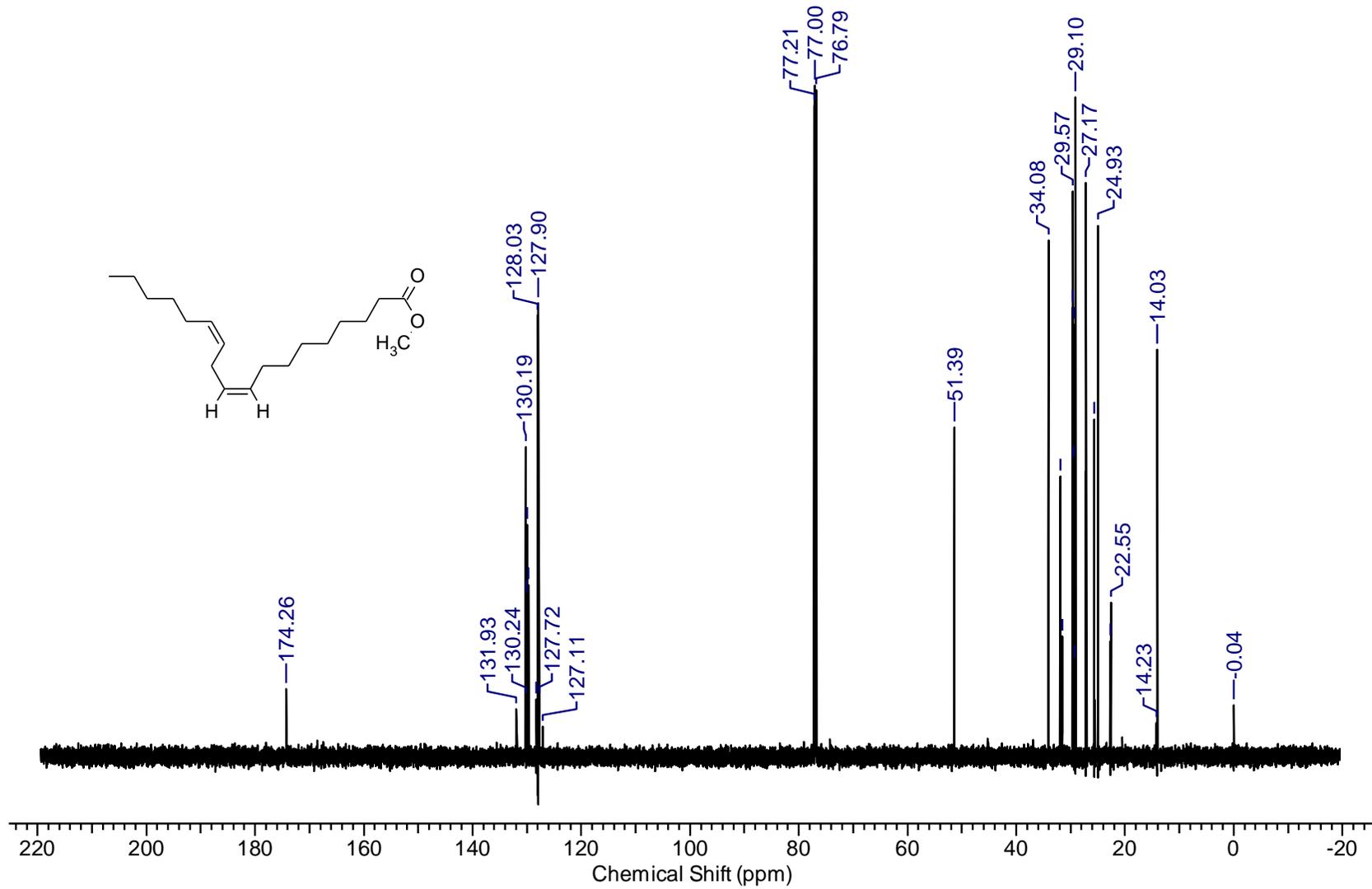
67. Campanella, A.; Fontanini, C.; Baltanás, M. A. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 144, 466–475.
68. Santacesaria, E.; Tesser, R.; Di Serio, M.; Turco, R.; Russo, V.; Verde, D. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 173, 198–209.
69. Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren; Paperback. 2nd Edition, 2012 ISBN: 978-0199270293 . Oxford University Press, pag.503-506.
70. Chemistry fifth edition Part B: Reactions and Synthesis . Francis A. Carey. Richard J. Sundberg. *University of Virginia Charlottesville, Virginia*. ISBN: 978-0-387-68350-8.
71. Campanella, A.; Fontanini, C.; Baltanás, M. A. *Bioresource Technology*. **2010**, 101, 245–254.
72. Oliveira, R.S. **2013**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, UnB.
73. Macedo, C.C.S.; Abreu, F.R.; Tavares, A.P.; Alves, M.B.; Zara, L.F.; Rubim, J.C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**;17(7):1291-1296.
74. Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H.; *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8530–8536.
75. Ke, X.; Hu, H.; Zhou, D.; Xu, W.; *Synthesis*, **2009**, 8,1255-1260.
76. Kamal, A.; Ramu, R.; Azhar, M. A.; *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46, 2675–2677.
77. Wang,C.;Luo,L.;Yamamoto, H.; *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49 (2), 193–204.
78. Wang, C.;Yamamoto, H.; *Org. Lett.* **2014**, 16, 5937–5939
79. Rani, P; Srivastava, R.; *RSC Adv*, **2015**, 5, 28270–28280
80. Maheswara, M.; Rao, K.S.V.K.; Do, J.Y.; *RSC Adv.*, **2015**, 5, 28270–28280
81. Bhanushali, M. J.;Nandurkar,N. S.;Bhor,M.D.;Bhanage, B. M.; *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49 , 3672–3676.
82. *Organic Syntheses*, Coll, **1955**, 3, 465,; **1941**,21,56.
83. CLSI. Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing; Twenty-First Informational Supplement CLSI document, **2011**, M100-S21. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute.
84. Coleção de Micro-organismos de Referência em Vigilância Sanitária - CMRVS, FIO-CRUZ-INCQS, Rio de Janeiro, RJ.
85. Oliveira, V. M. 2011. 114 f. Tese de Doutorado. Instituto de Química, UnB. Brasília-Distrito Federal.
86. Kobayashi, S. ; Busugima, T.; *Chem. Eur. J.* **2000**, 6,19.

87. Rabelo, G. A. A, **2016**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Universidade de Brasília, UnB.
88. Pérez, A. N, **2014**. Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Viçosa, UFV.

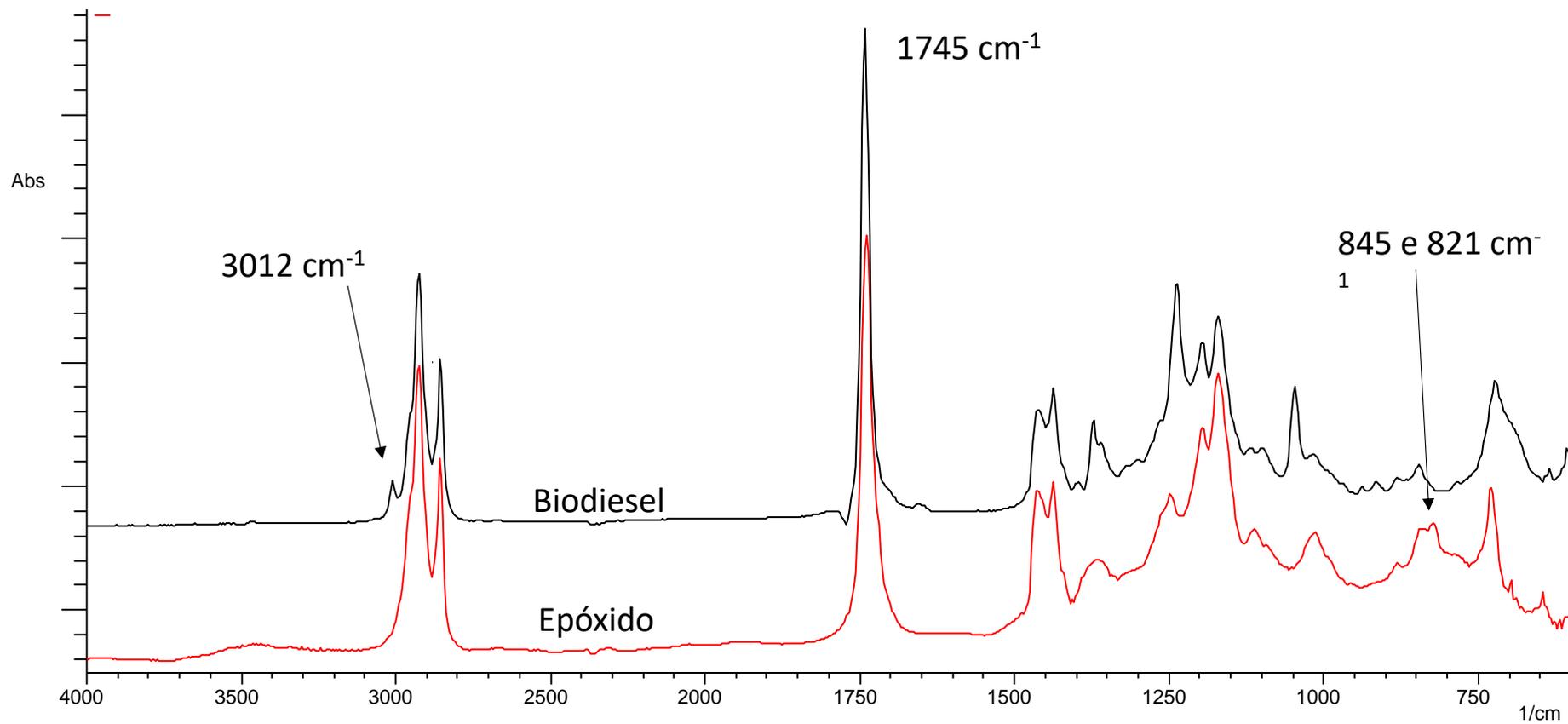
## **8 ANEXO**



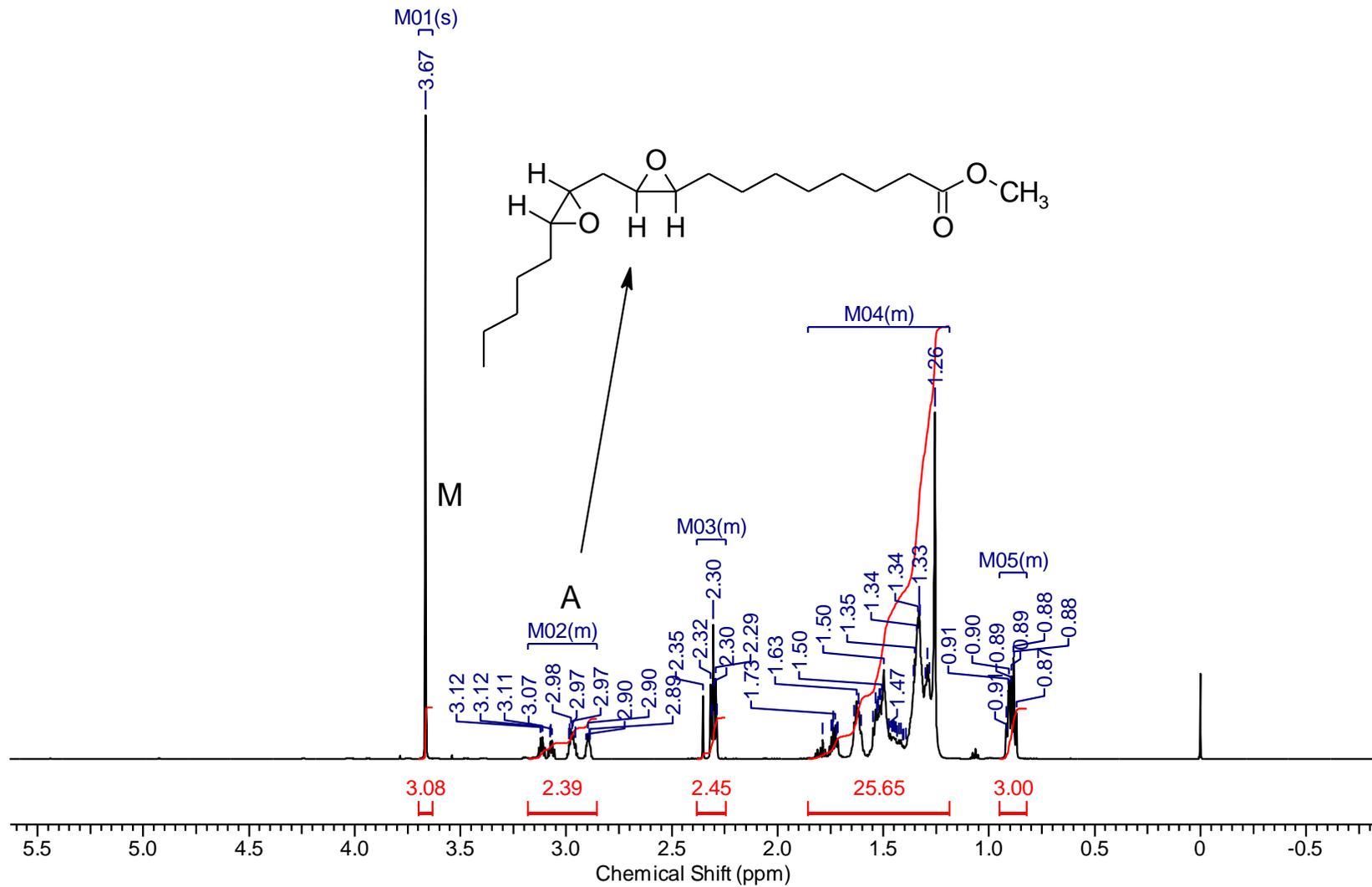
Anexo 1: Espectro RMN 1H biodiesel de soja.(FONTE: Próprio autor)



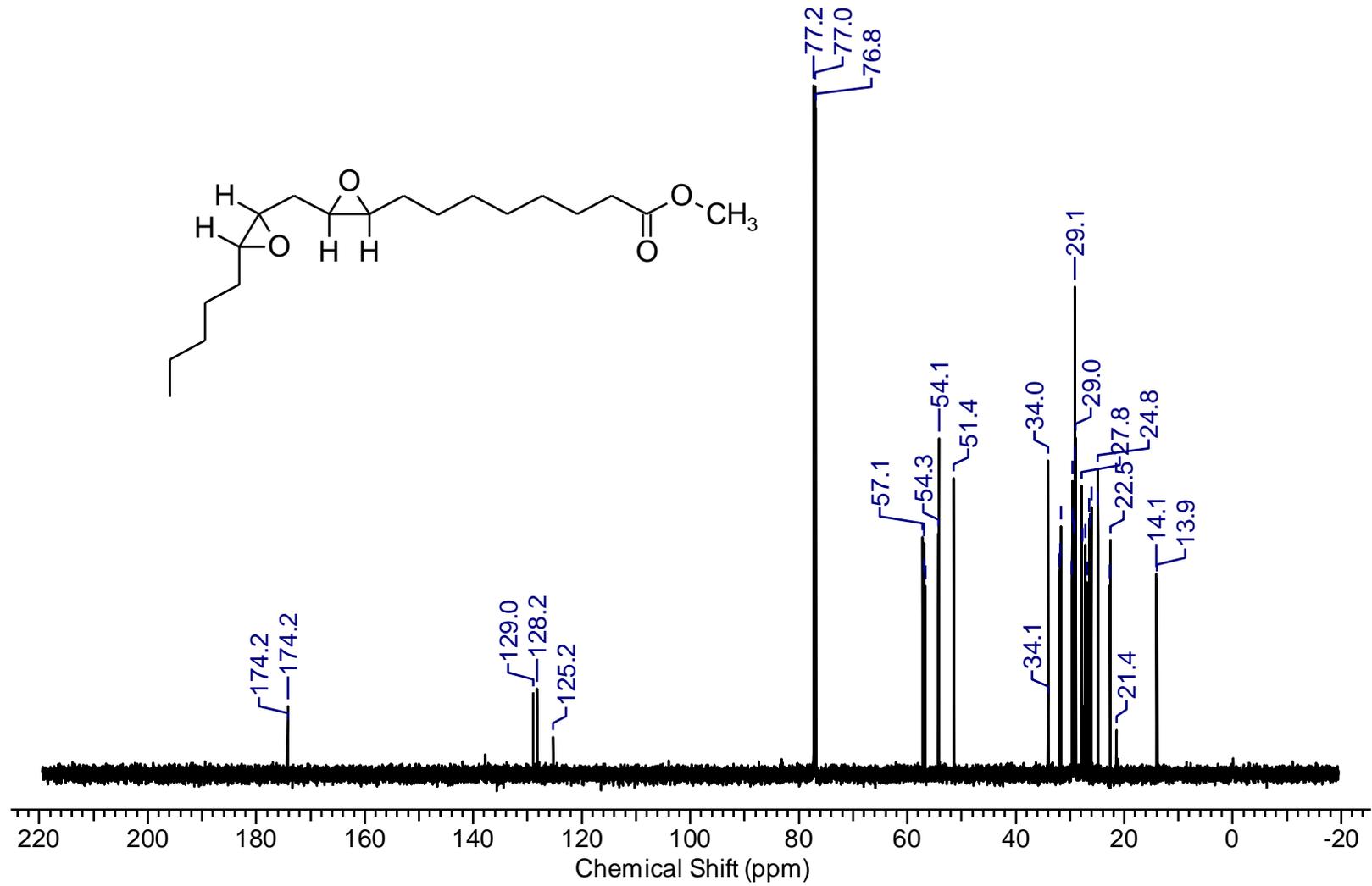
Anexo 2: Espectro de RMN <sup>13</sup>C do biodiesel de soja.(FONTE: Próprio autor).



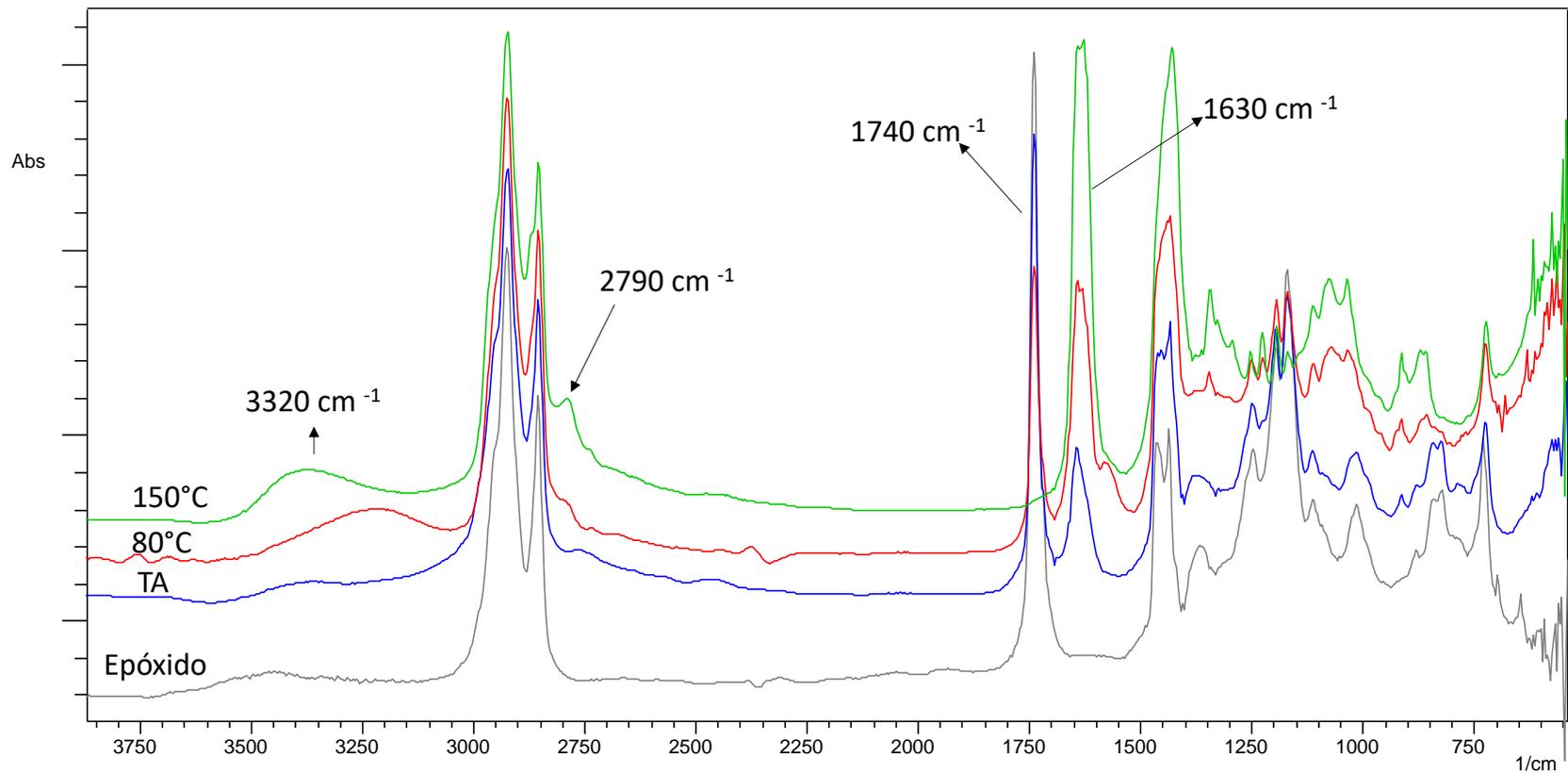
Anexo 3: Espectro na região do Infravermelho Biodiesel e Epóxido do biodiesel de soja. (FONTE: Próprio autor)



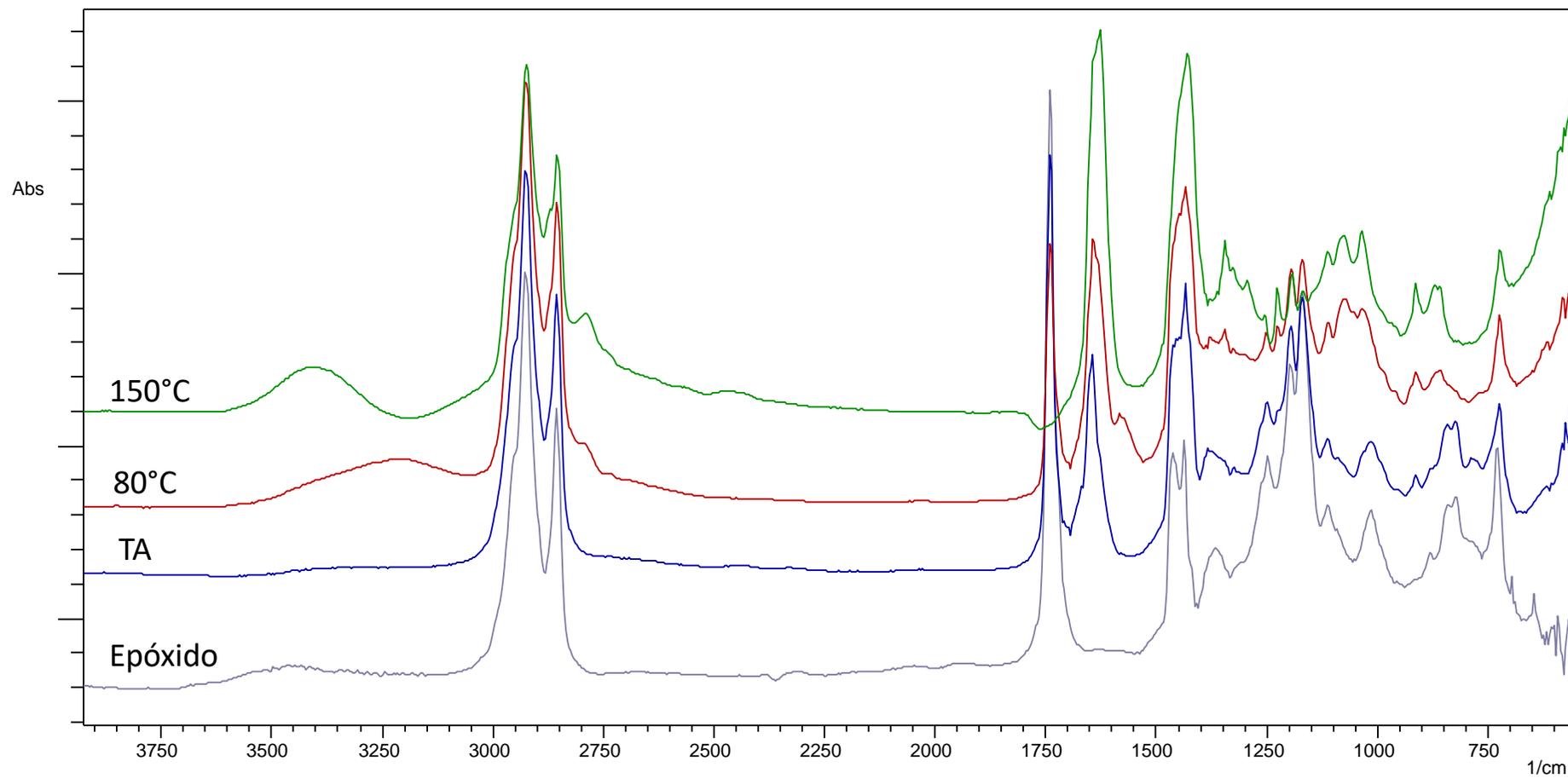
Anexo 4: Espectro RMN 1H epóxido do biodiesel de soja. (FONTE: Próprio autor)



Anexo 5: : Espectro RMN <sup>13</sup>C epóxido do biodiesel de soja. (FONTE: Próprio autor)

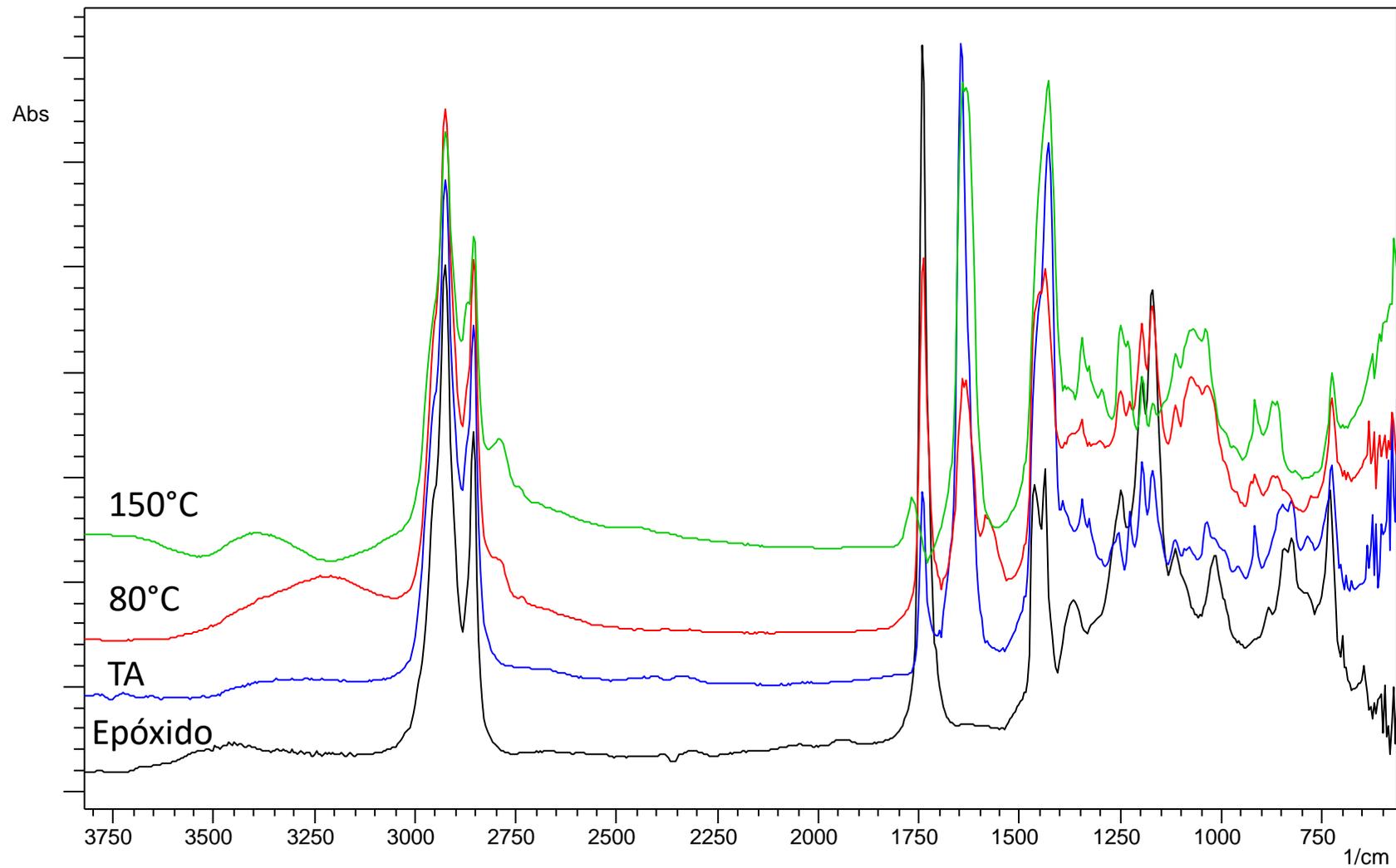


**Anexo 6:** Espectro na região do infravermelho do produto de aminólise do com catalisador  $\text{SnCl}_2$  no tempo de 2 horas. (FONTE: Próprio autor).

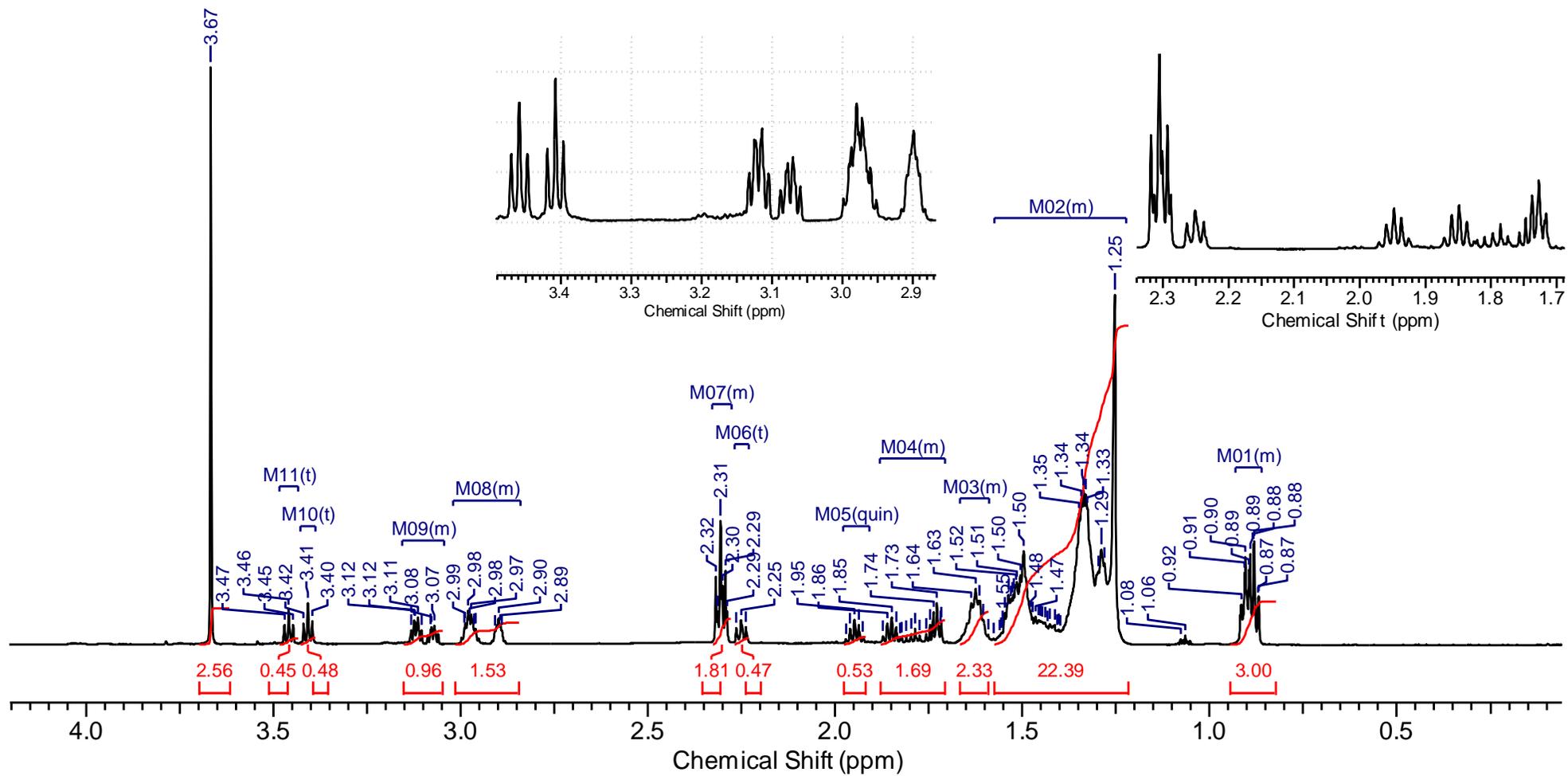


**Anexo 7::** Estudo reacional aminólise com catalisador  $\text{SnCl}_2$  no tempo de 4 horas. (FONTE: Próprio autor).

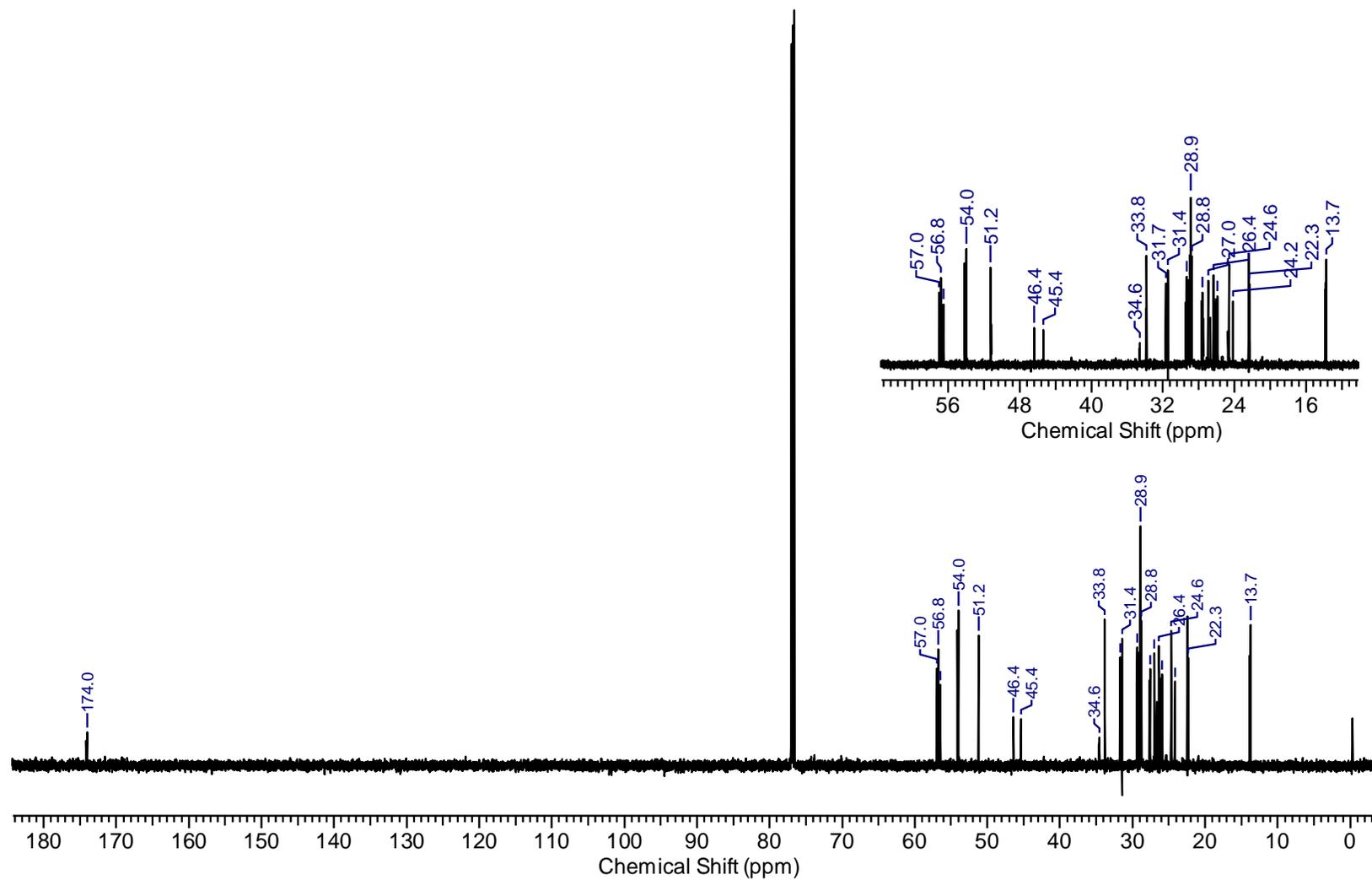




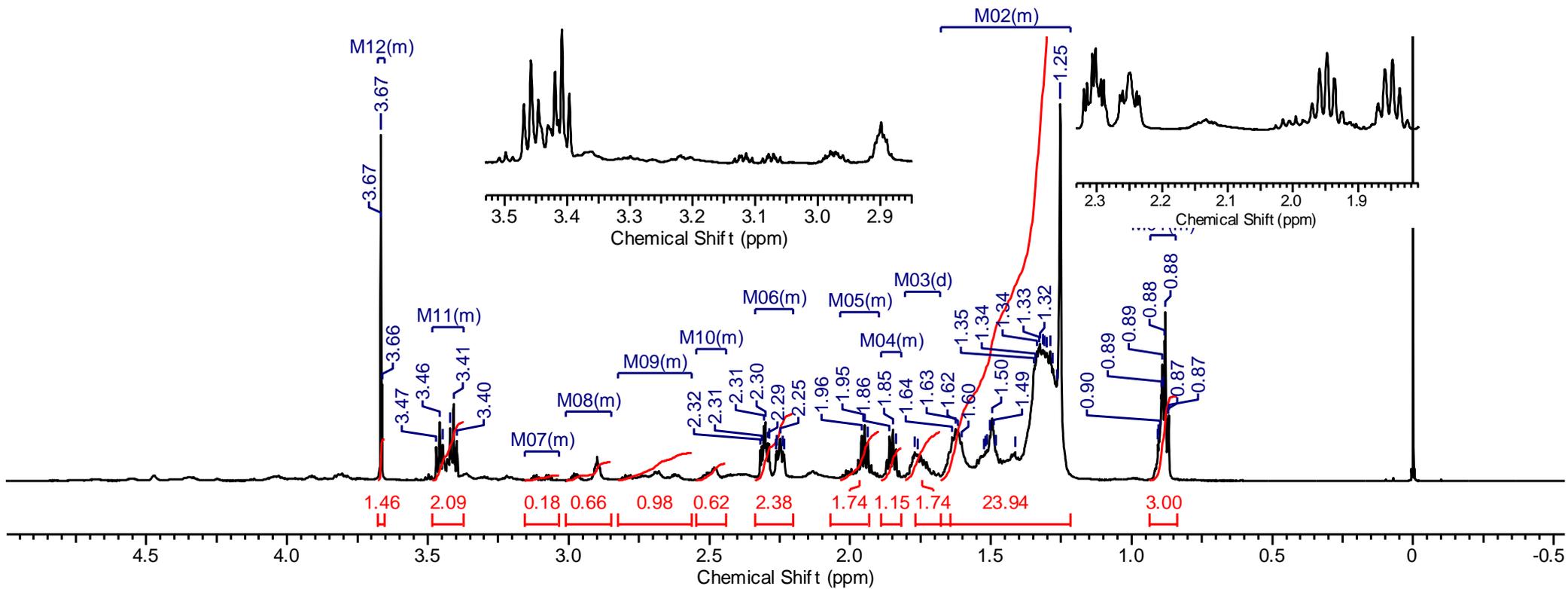
**Anexo 8:** Estudo reacional aminólise com catalisador  $\text{SnCl}_2$  no tempo de 6 horas. (FONTE: Próprio autor).



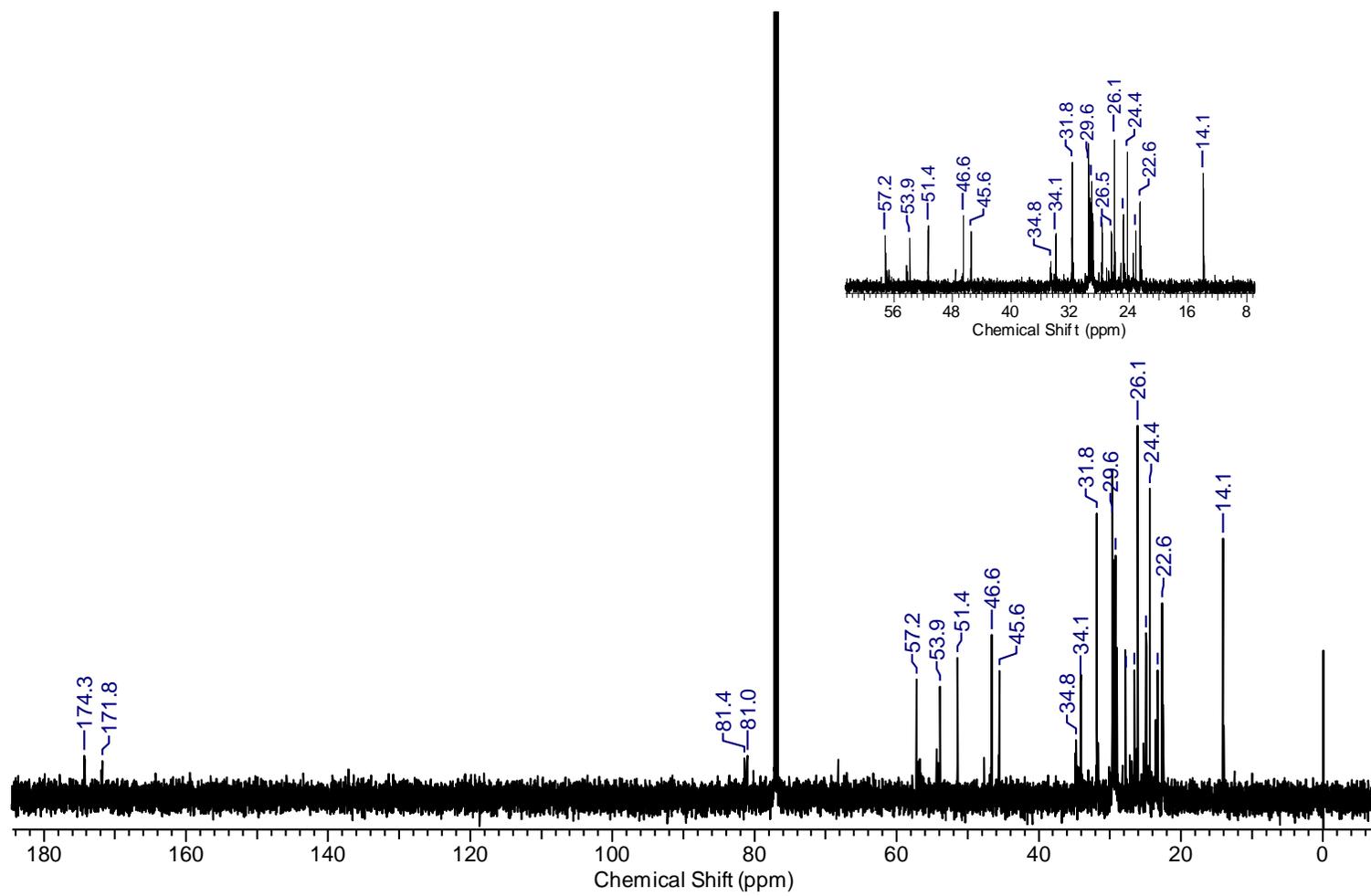
Anexo 9: Espectros de RMN <sup>1</sup>H produto de abertura do epóxido catalisada com SnCl<sub>2</sub> no tempo 2h a TA . (FONTE: Próprio autor)



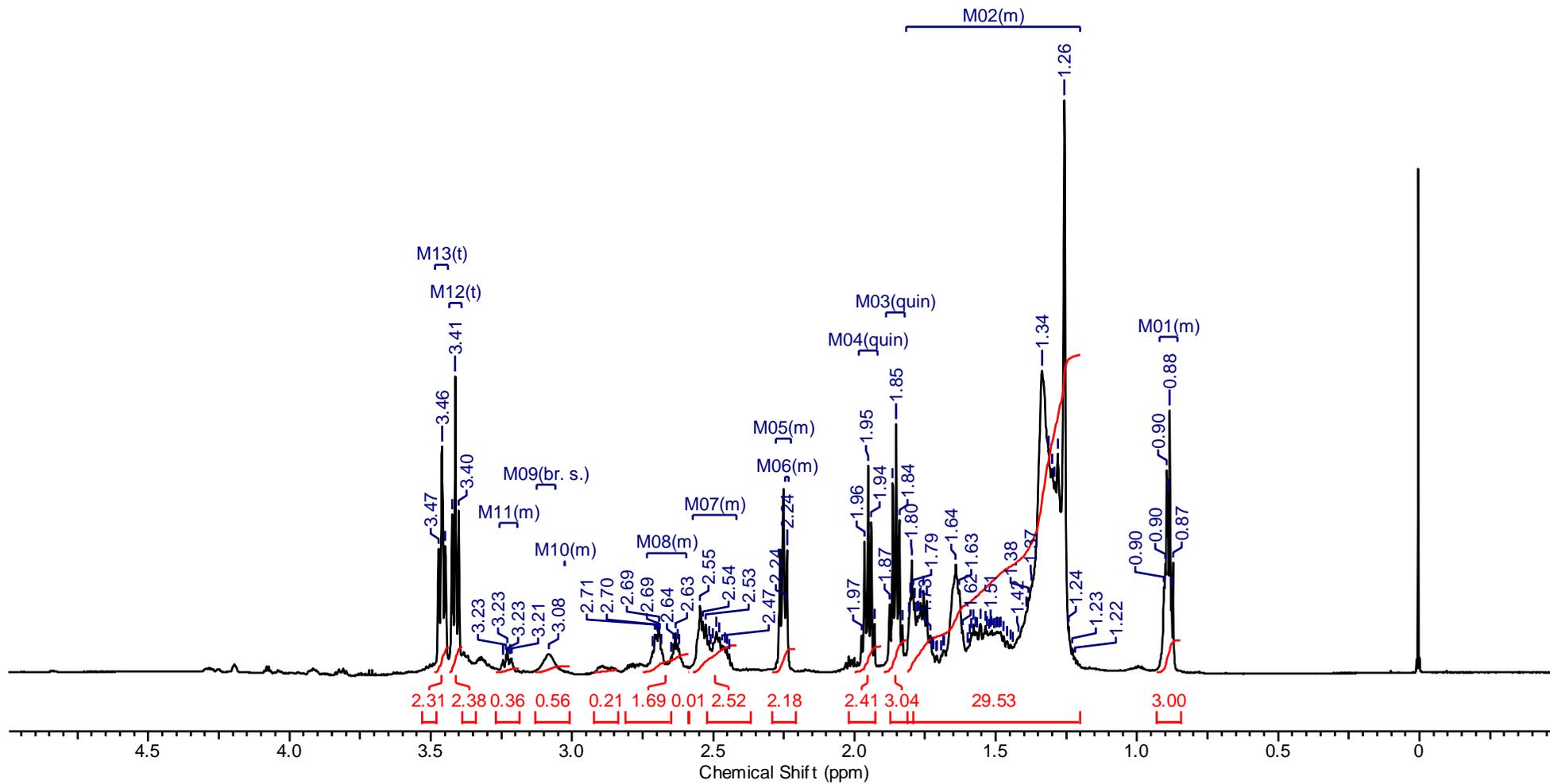
Anexo 10: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto da abertura do epóxido catalisadas com  $\text{SnCl}_2$  no tempo 2h a TA. (FONTE: Próprio autor)



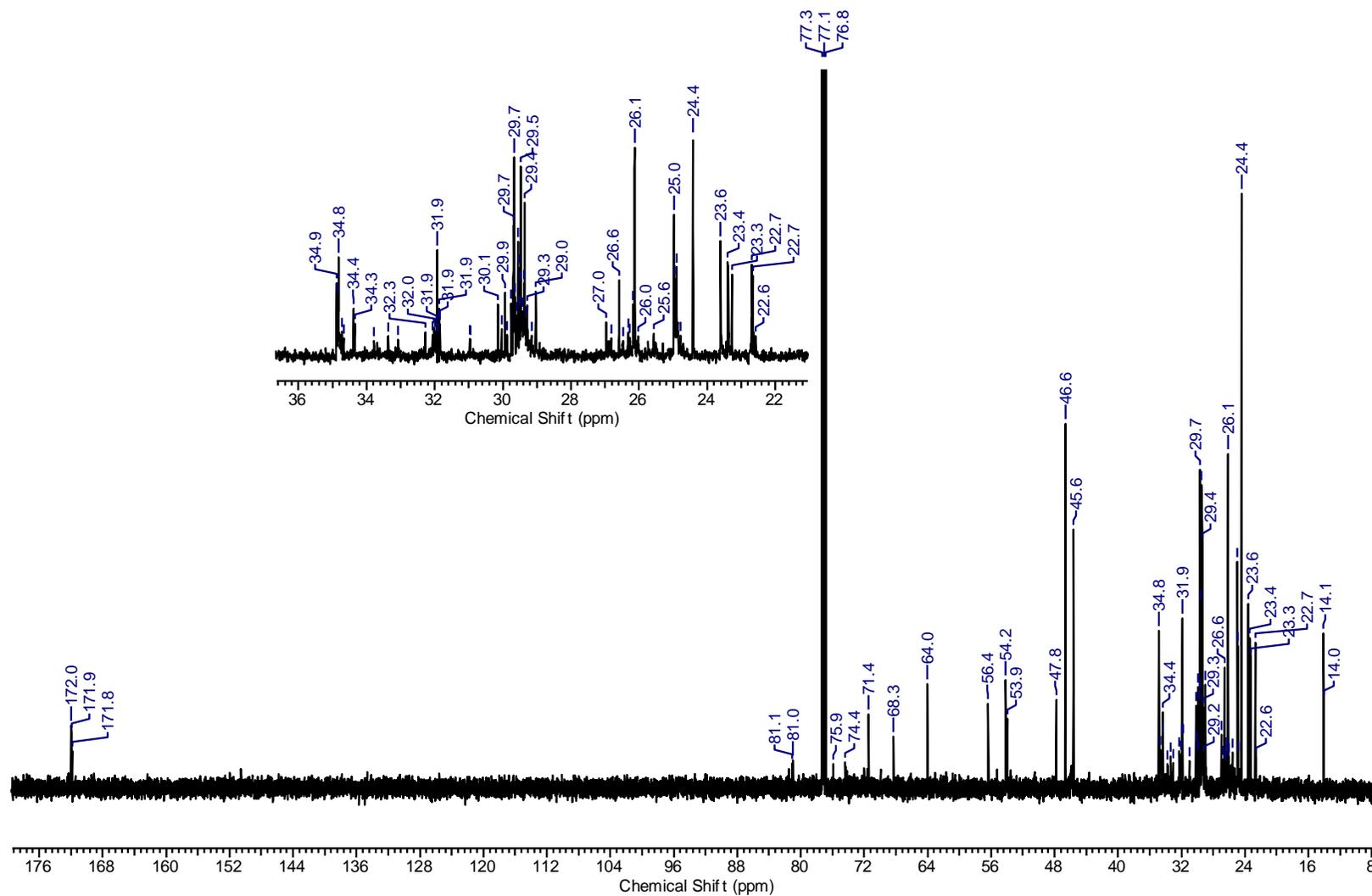
Anexo 11: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{SnCl}_2$  no tempo 2h a  $80^\circ\text{C}$ . (FONTE: Próprio autor).



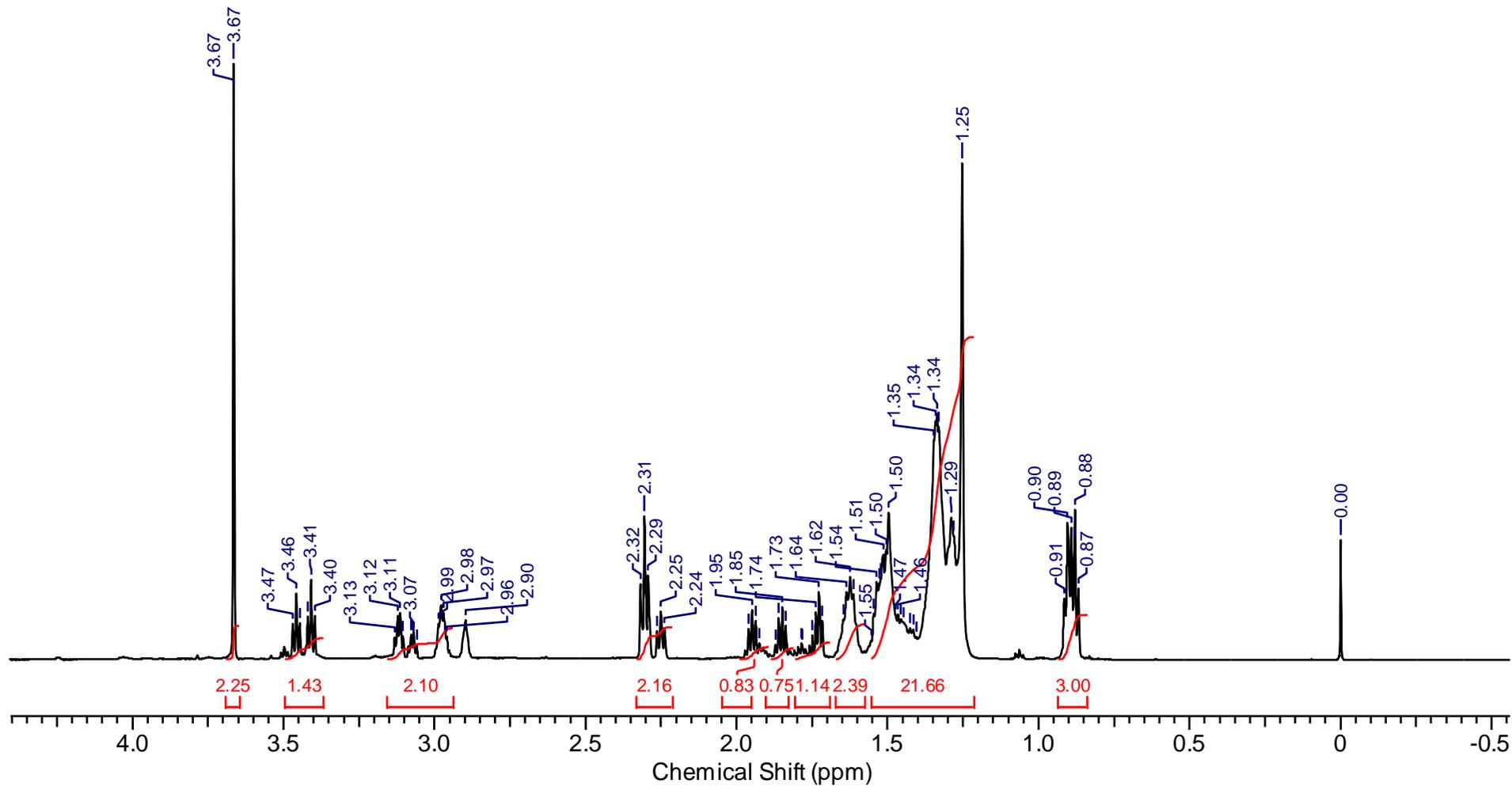
Anexo 12: Espectros de RMN <sup>13</sup>C do produto de abertura epóxido catalisada com SnCl<sub>2</sub> no tempo 2h a 80°C. (FONTE: Próprio autor)



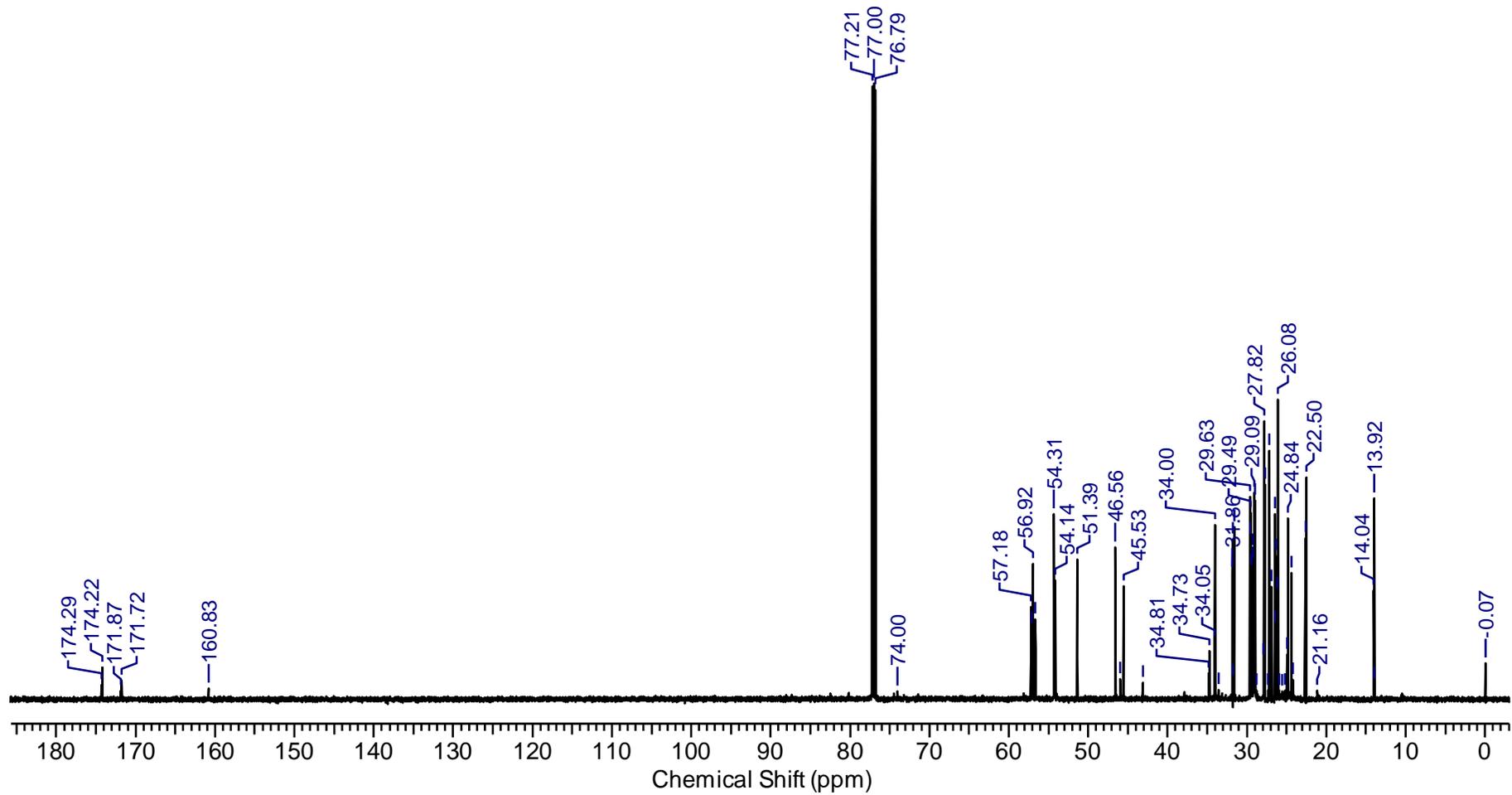
Anexo 13: Espectros de RMN  $^1\text{H}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{SnCl}_2$  no tempo 2h a  $150^\circ\text{C}$ . (FONTE: Próprio autor)



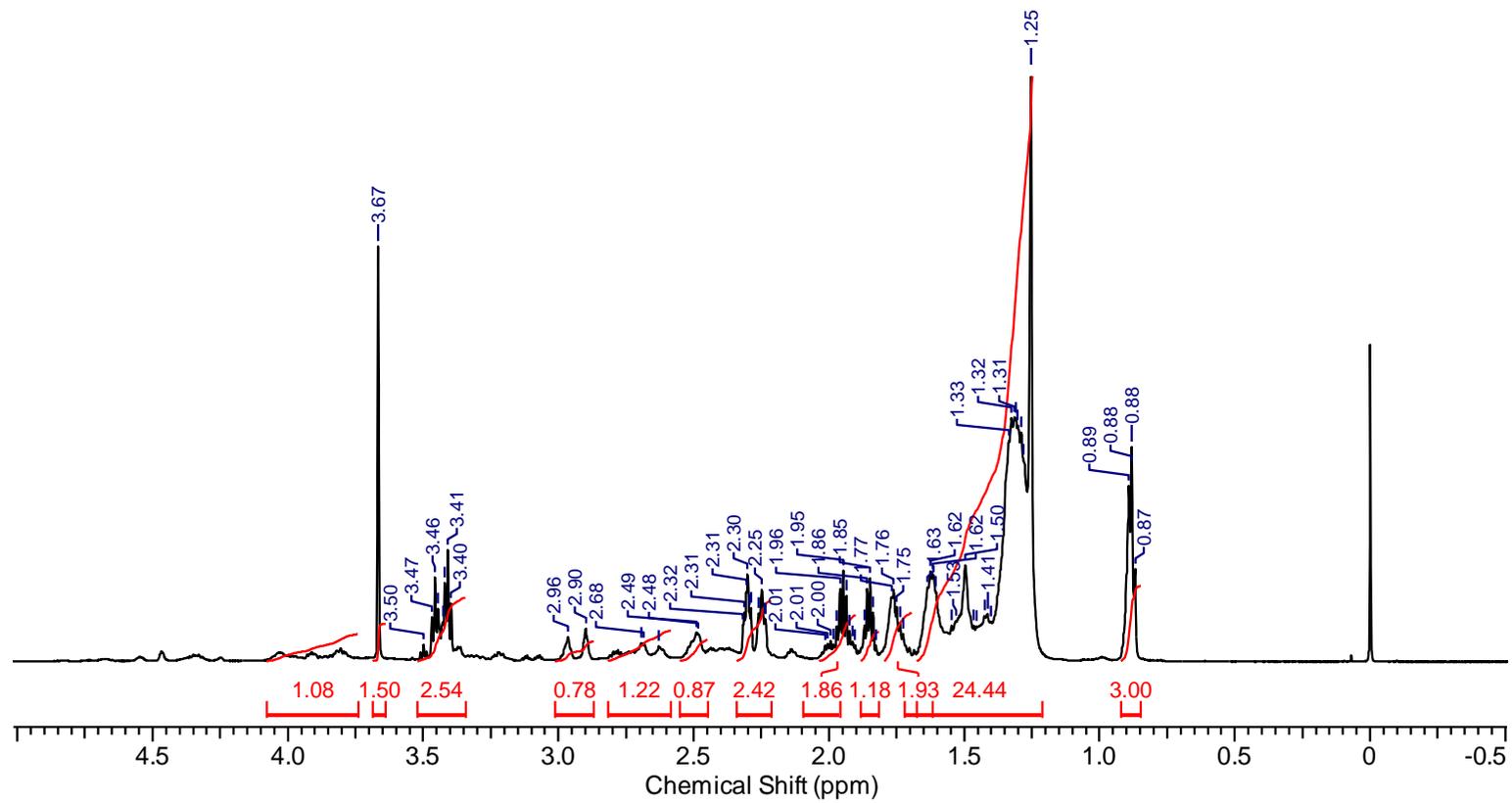
Anexo 14: Espectros de RMN <sup>13</sup>C do produto de abertura epóxido catalisada com SnCl<sub>2</sub> no tempo 2h a 150°C. (FONTE: Próprio autor).



Anexo 15: Espectro RMN <sup>1</sup>H do produto catalisado com SnCl<sub>2</sub> no tempo de 4h a Temperatura ambiente (TA).

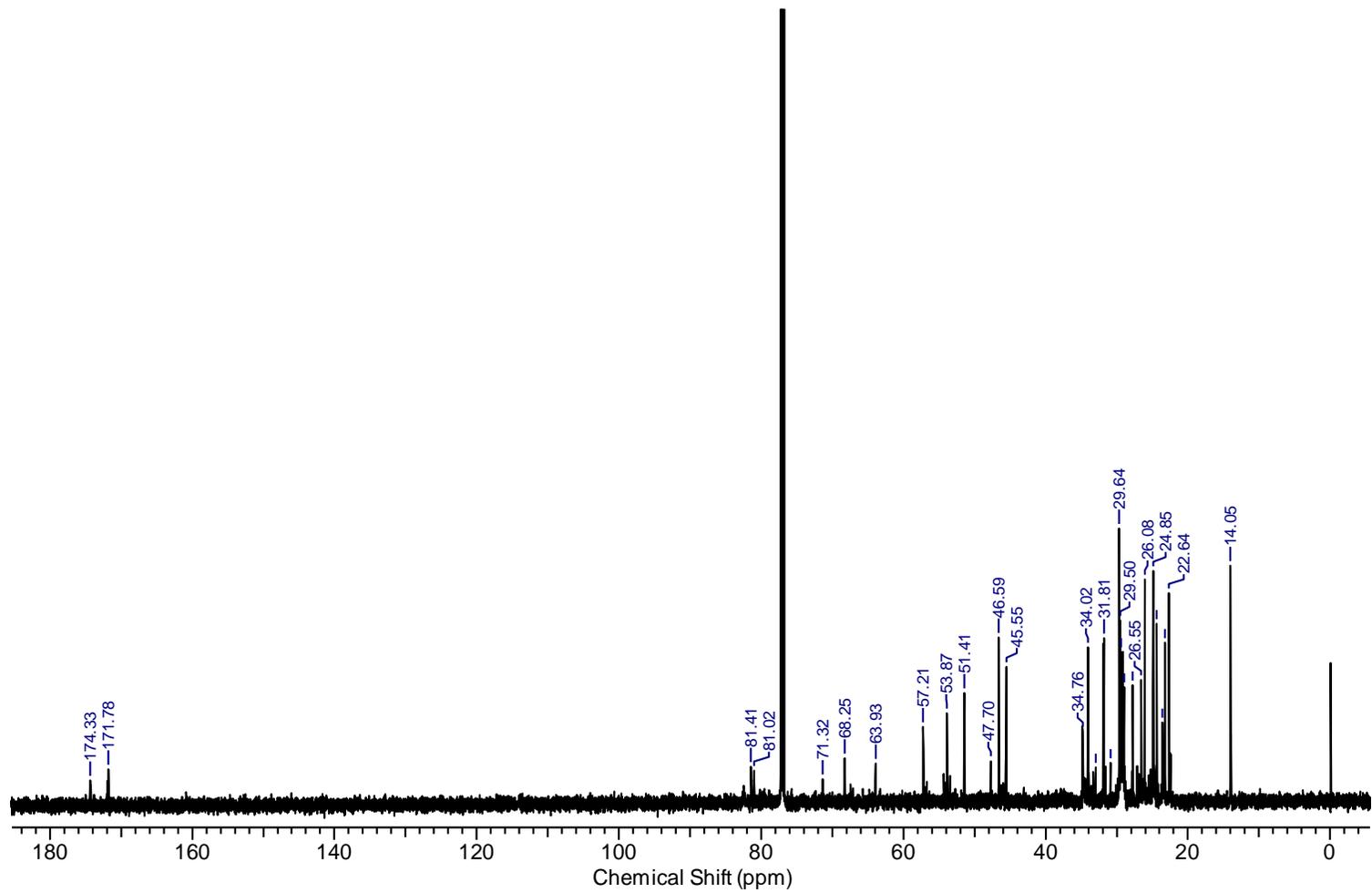


Anexo 16: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{SnCl}_2$  a temperatura ambiente (TA) no tempo 4h

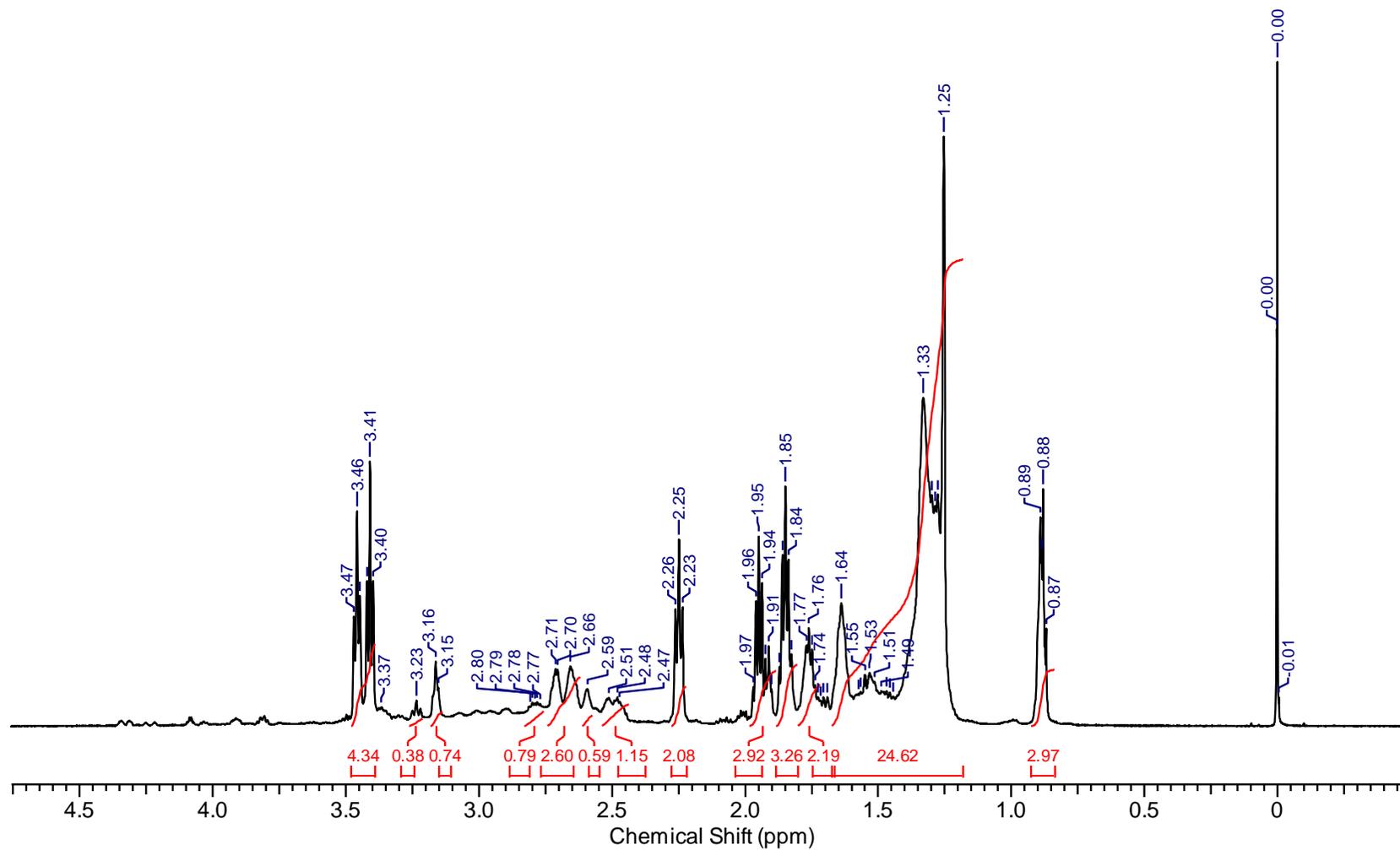


**Anexo 17:**Espectro RMN <sup>1</sup>H do produto catalisado com SnCl<sub>2</sub> no tempo de 4h a 80°C .(FONTE: Próprio autor)

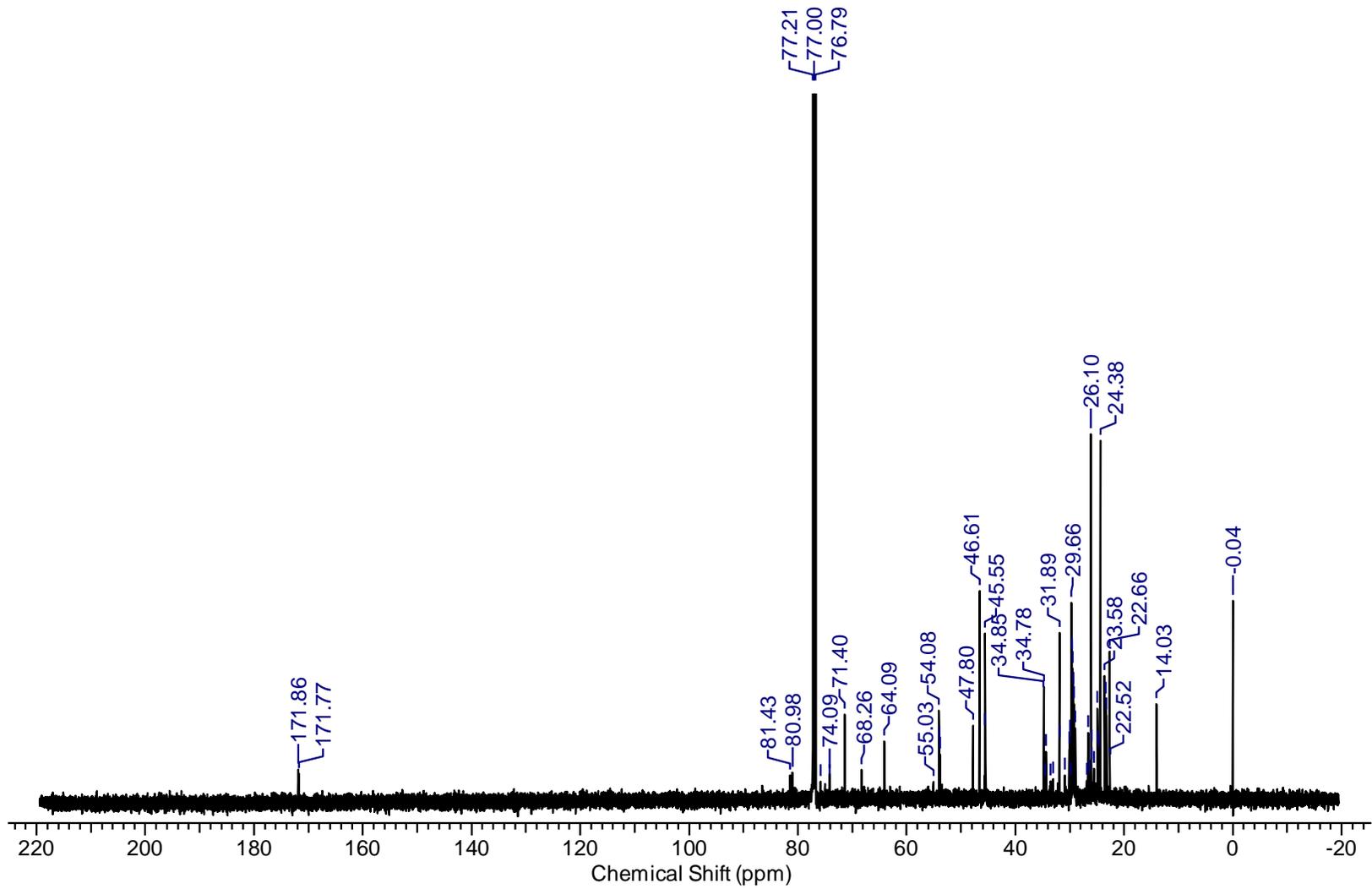




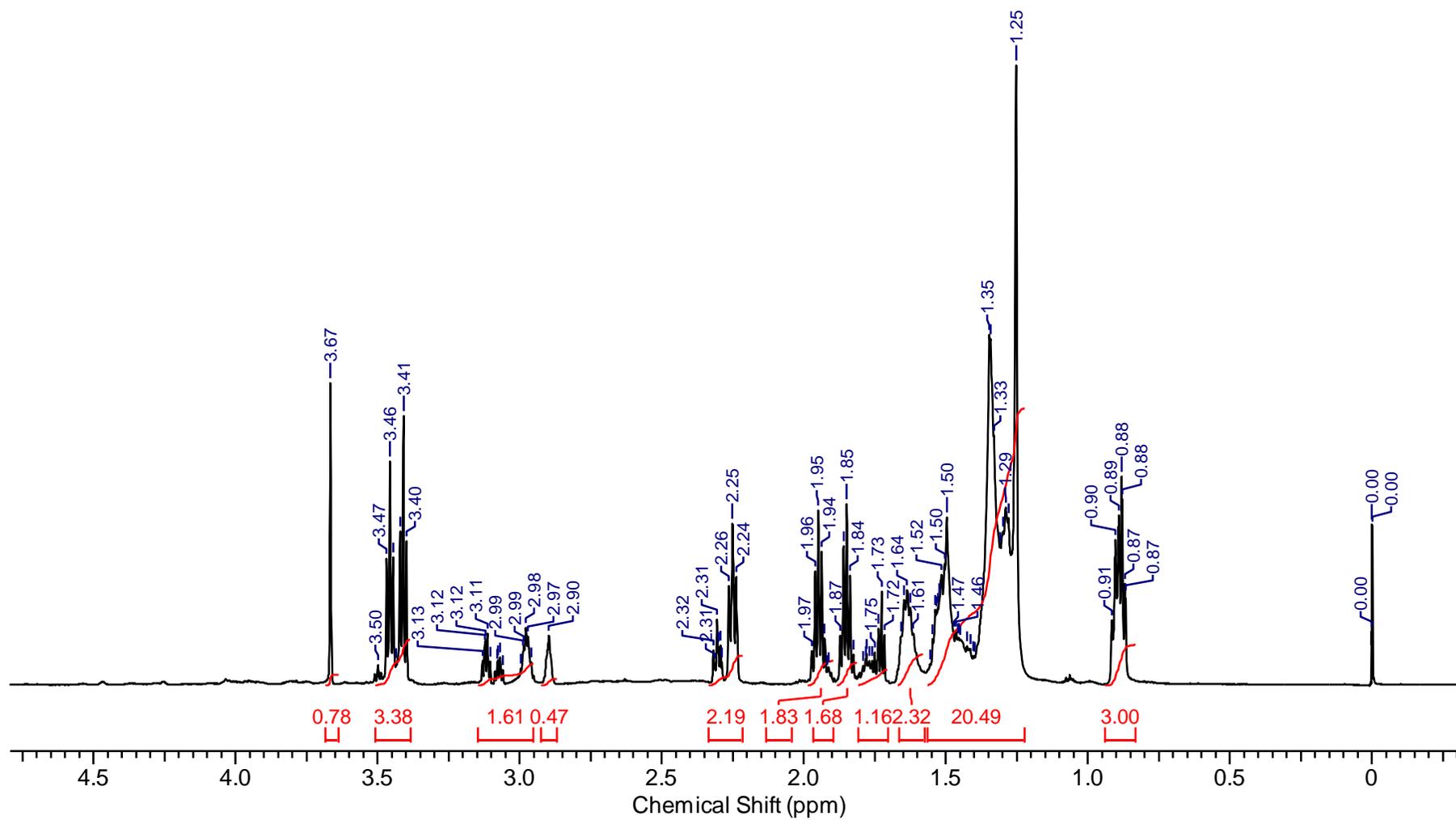
**Anexo 18:** Espectro de RMN <sup>13</sup>C produto de abertura do epóxido catalisada com SnCl<sub>2</sub> a 80 °C no tempo 4h



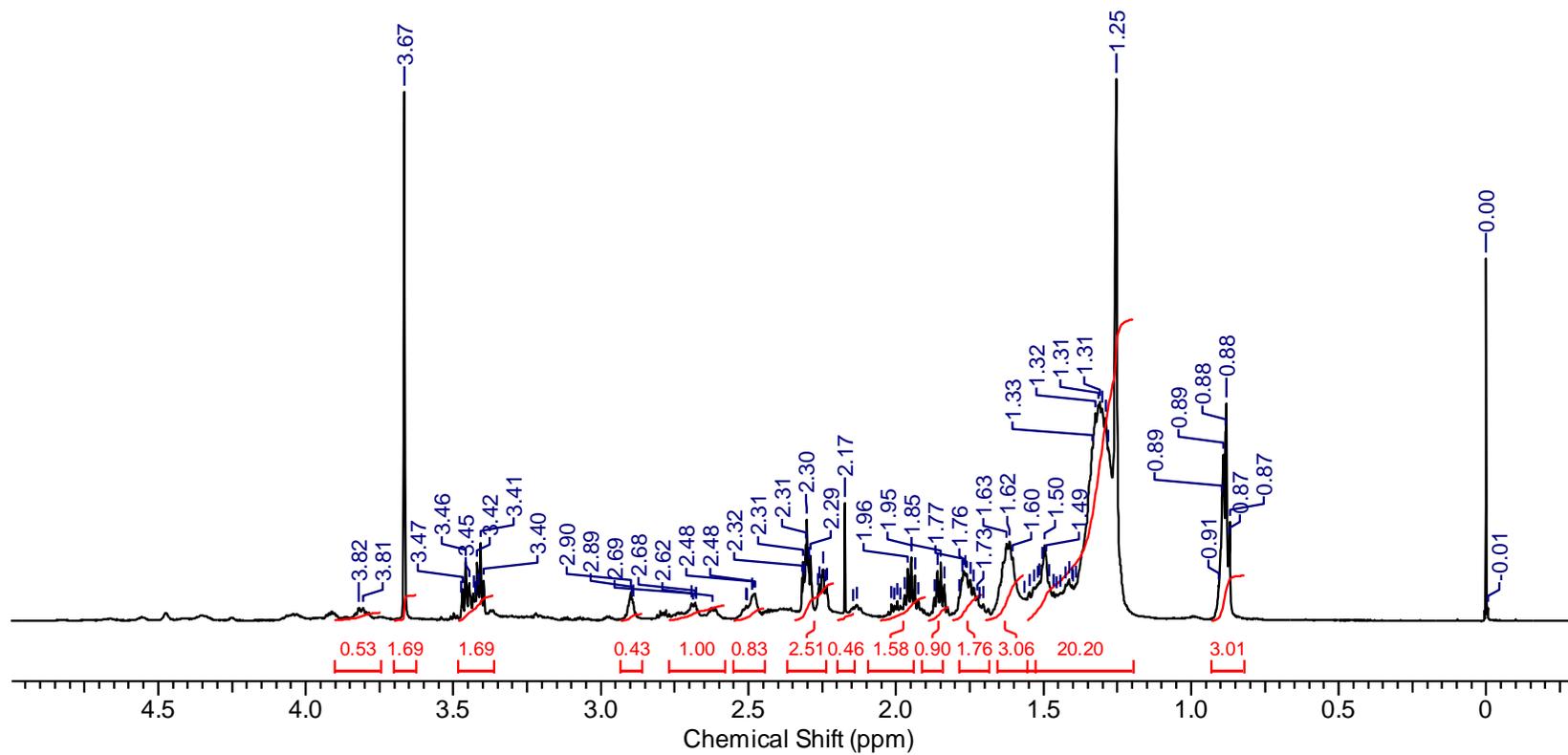
Anexo 19: Espectro RMN  $^1\text{H}$  do produto catalisado com  $\text{SnCl}_2$  no tempo de 4h a  $150^\circ\text{C}$



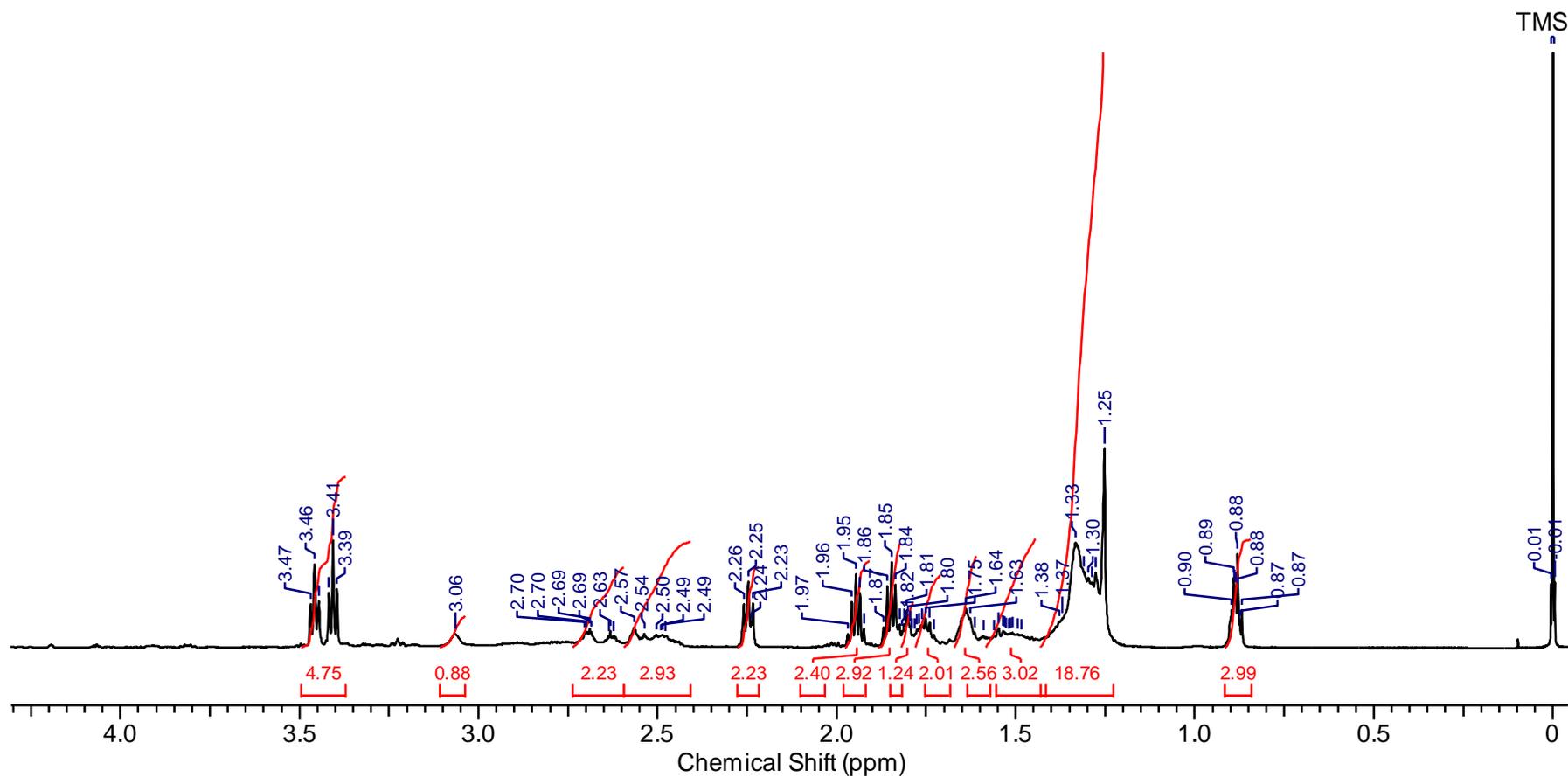
Anexo 20: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{SnCl}_2$  no tempo 4h a  $150^\circ\text{C}$ .



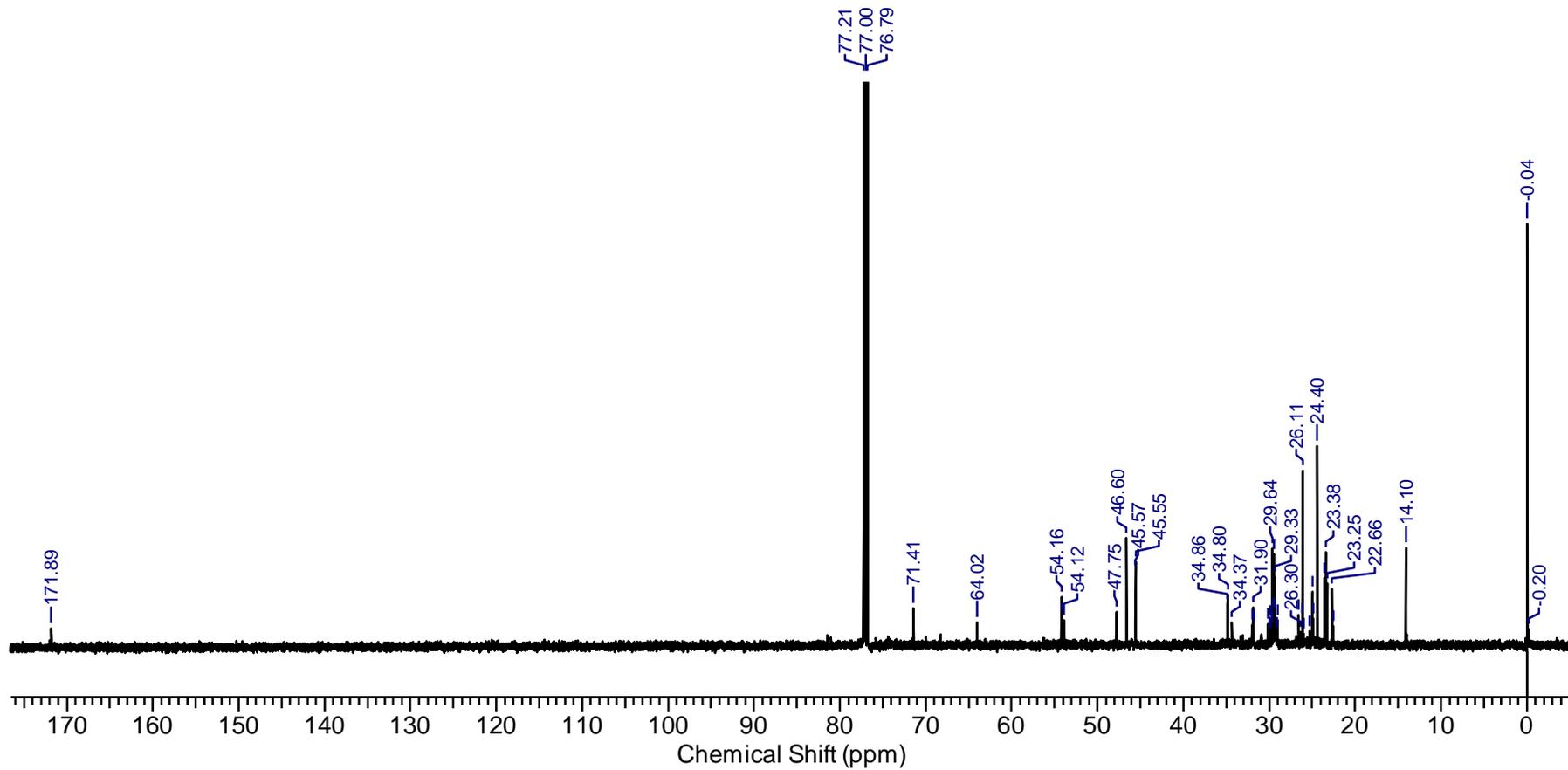
Anexo 21: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{SnCl}_2$  no tempo 6 h a Temperatura ambiente



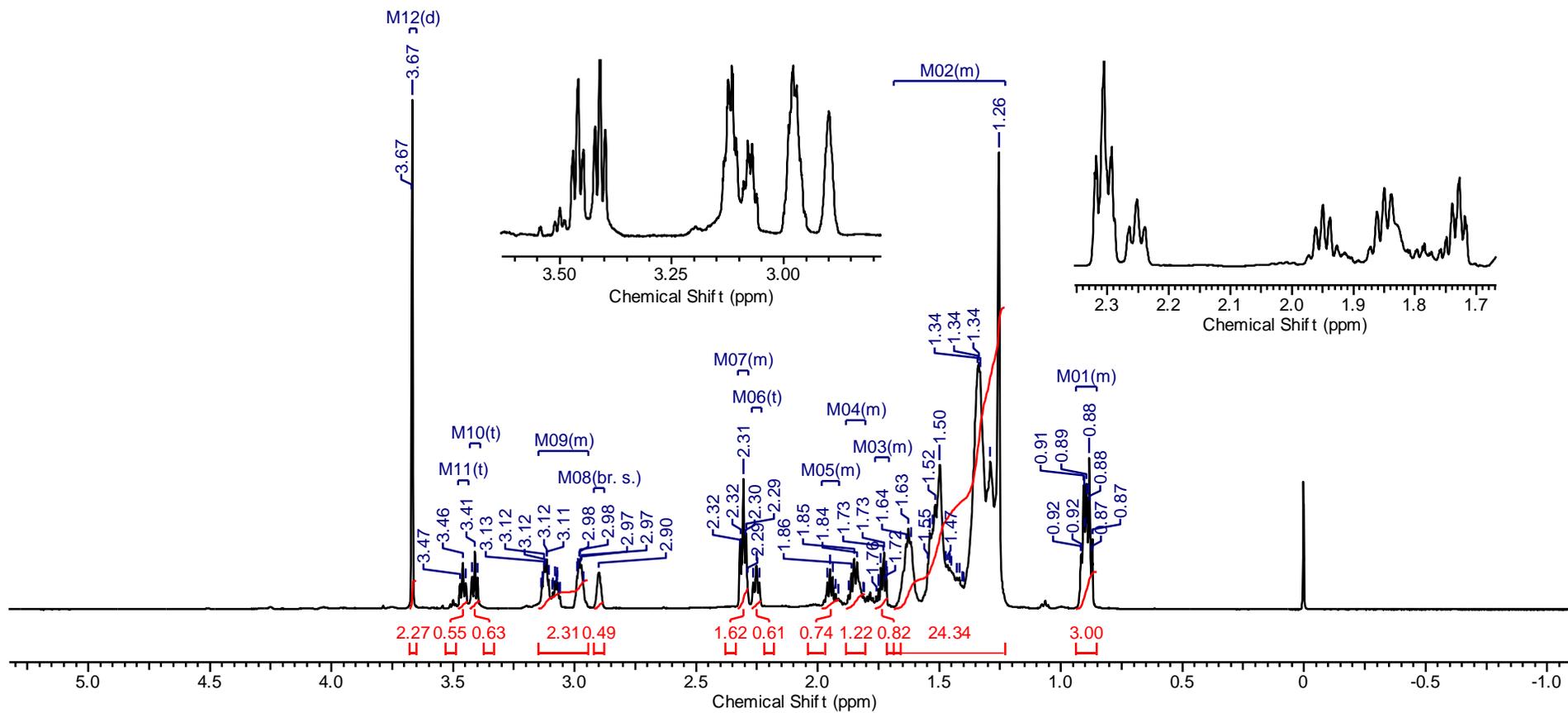
Anexo 22: Espectro de RMN <sup>1</sup>H produto de abertura do epóxido catalisada com SnCl<sub>2</sub> no tempo 6 h a 80 °C.



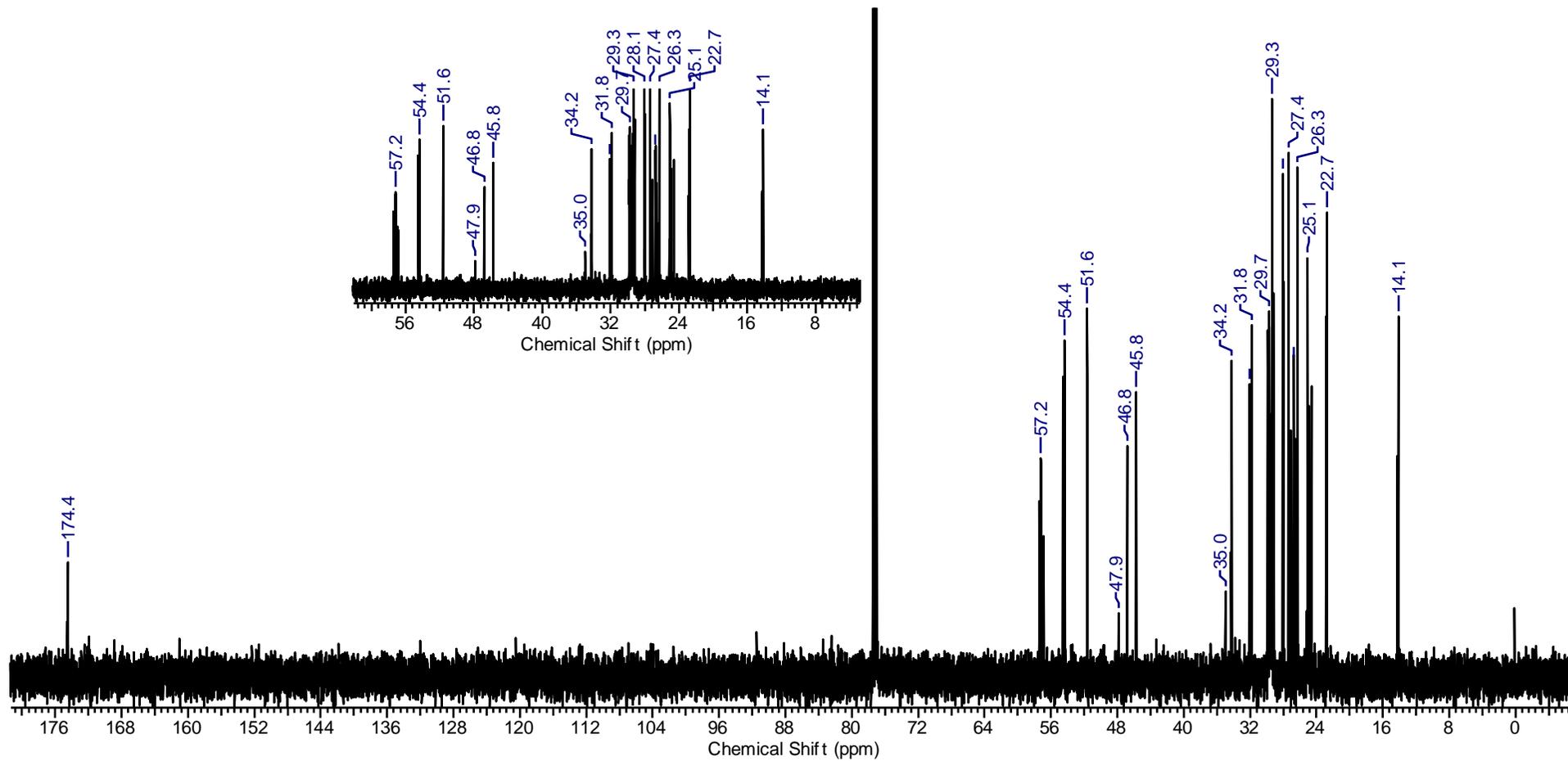
Anexo 23: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{SnCl}_2$  no tempo 6 h a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .



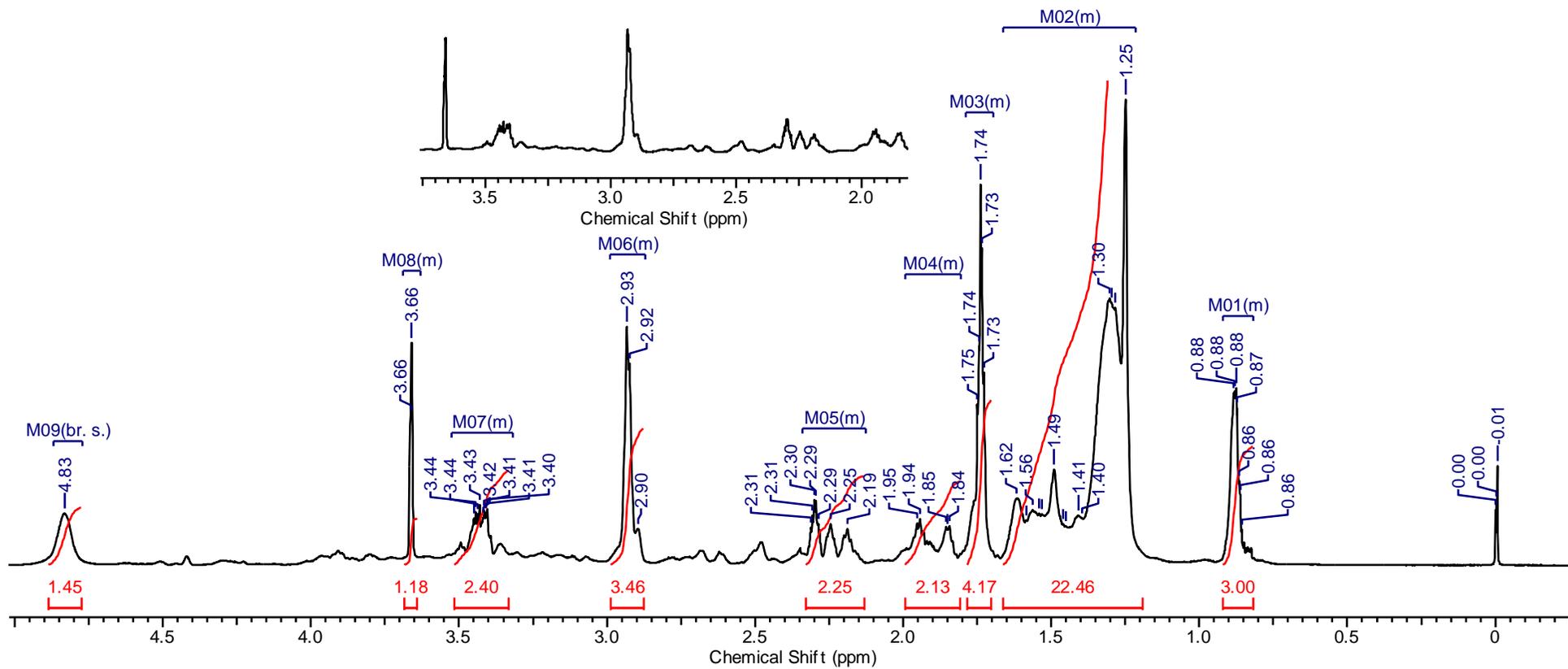
Anexo 24: : Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{SnCl}_2$  no tempo 6 h a  $150^\circ\text{C}$



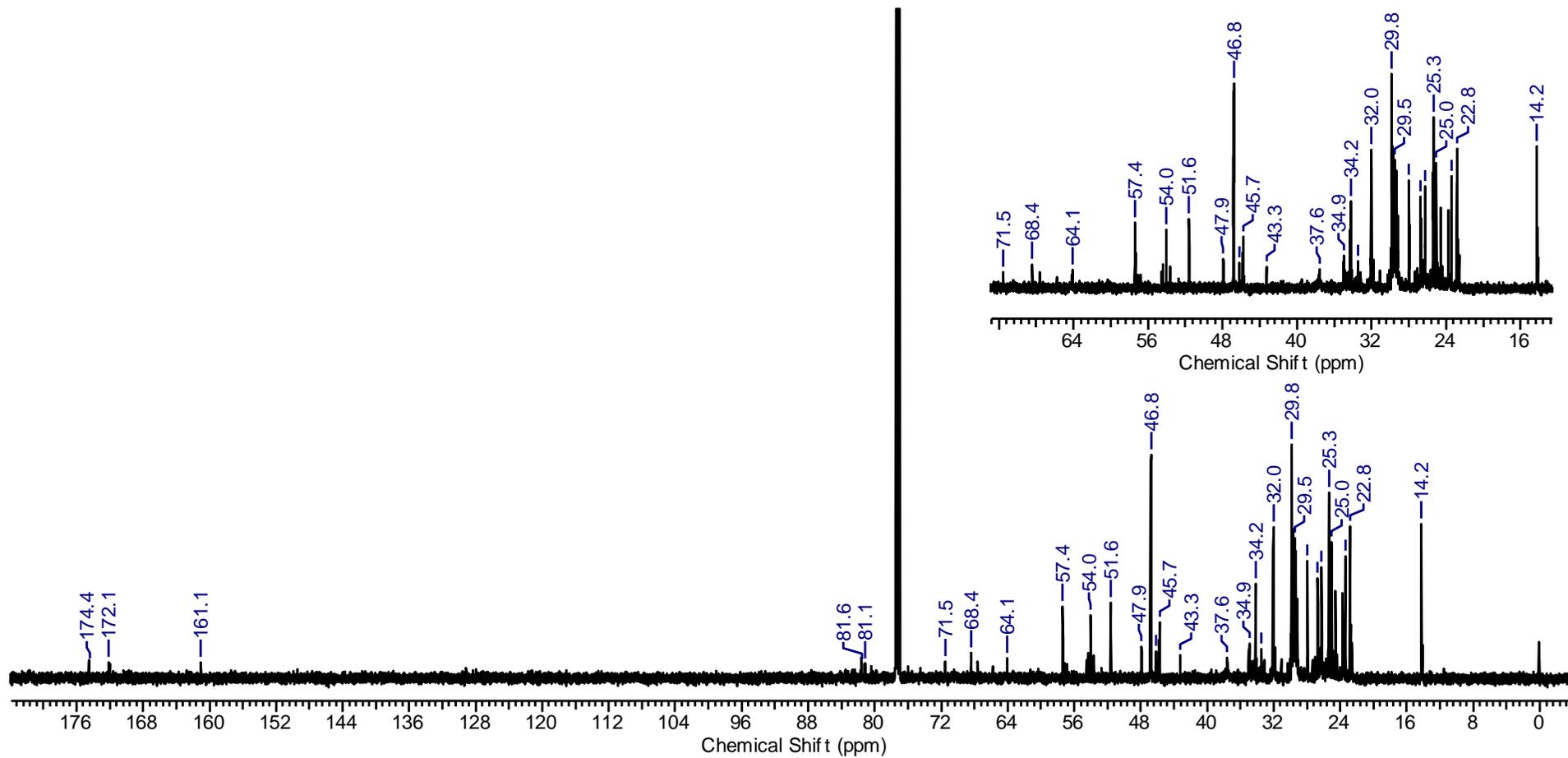
Anexo 25: Espectros de RMN  $^1\text{H}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{ZnCl}_2$  no tempo 2h a TA . (FONTE: Próprio autor)



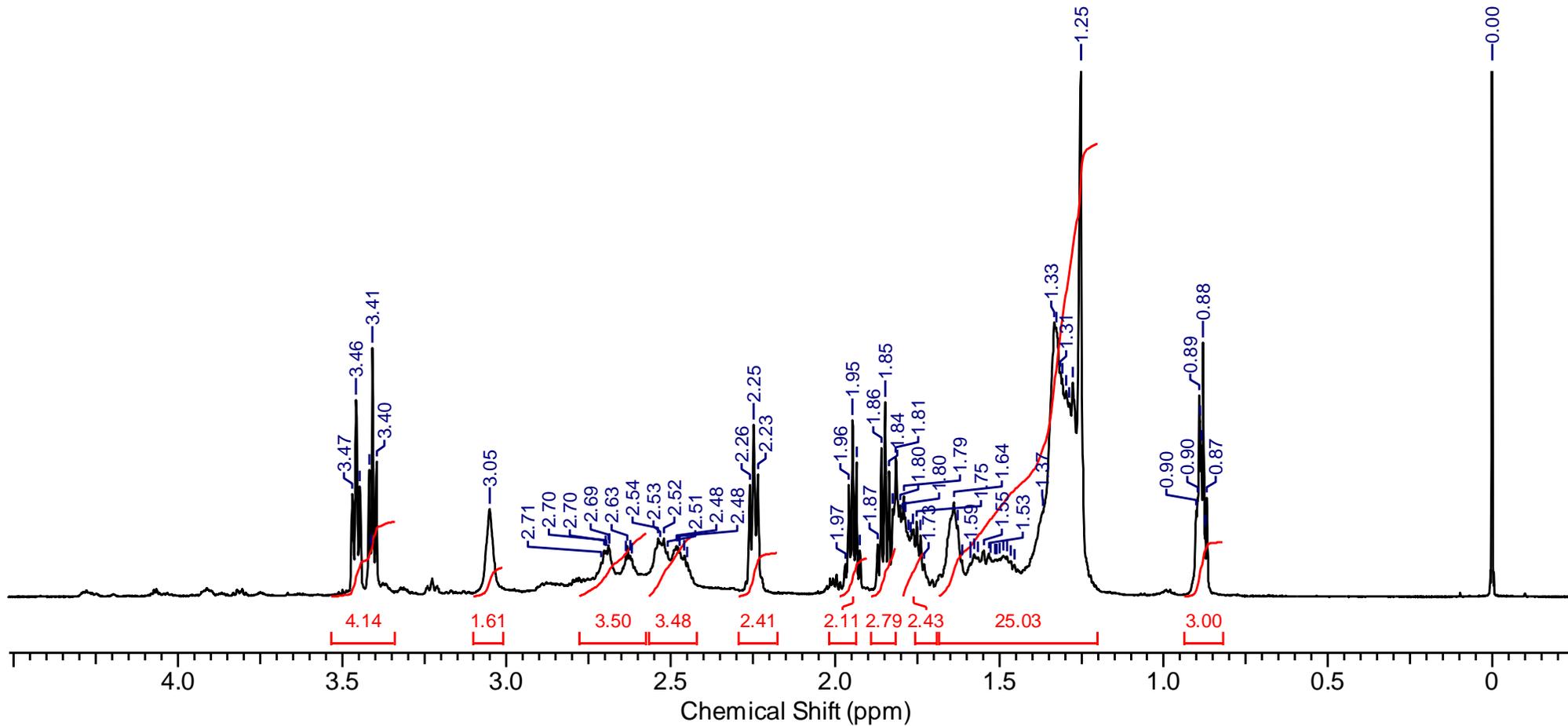
Anexo 26: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{ZnCl}_2$  no tempo 2h a TA . (FONTE: Próprio autor)



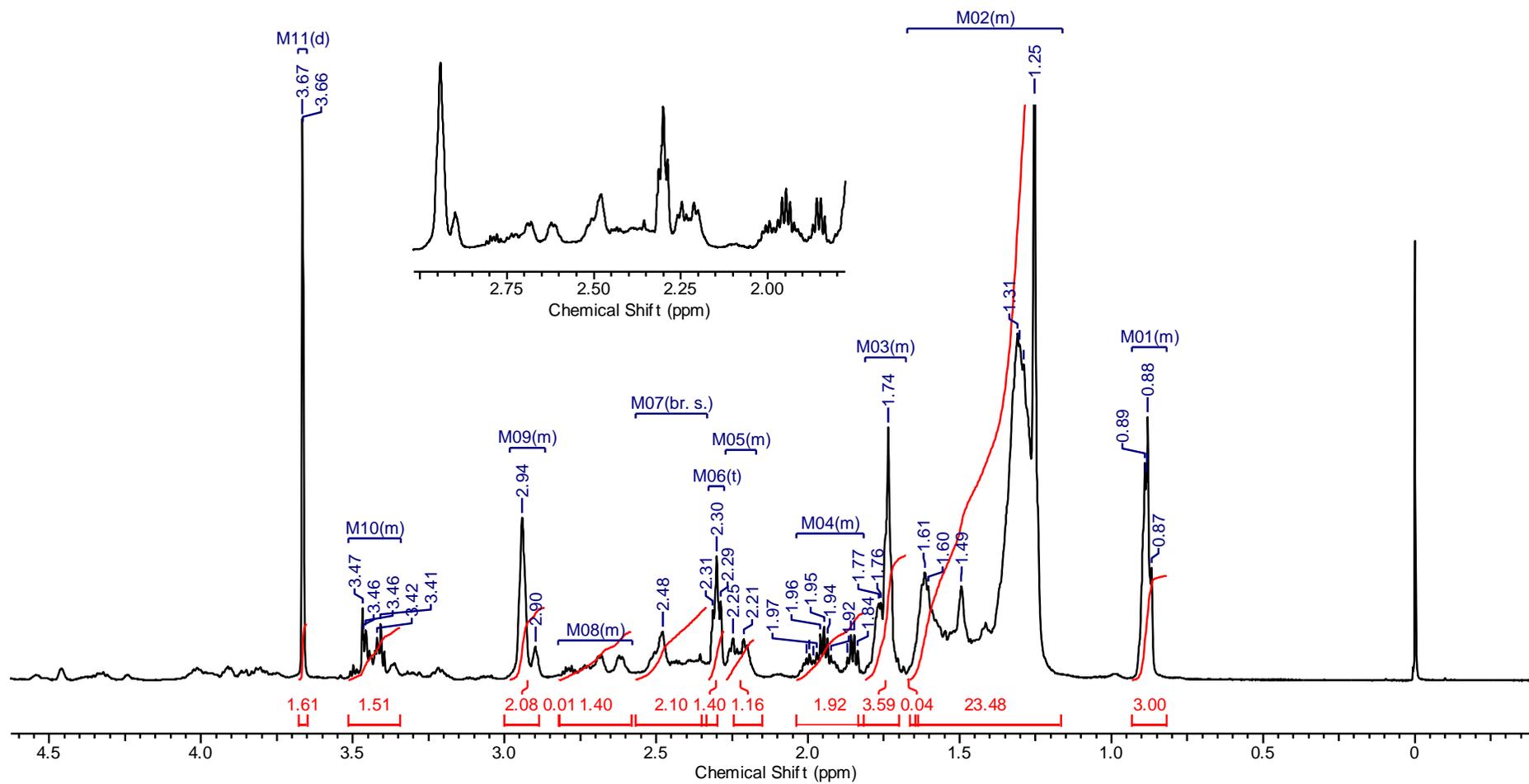
Anexo 27: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{ZnCl}_2$  no tempo 2h a  $80^\circ\text{C}$ . (FONTE: Próprio autor)



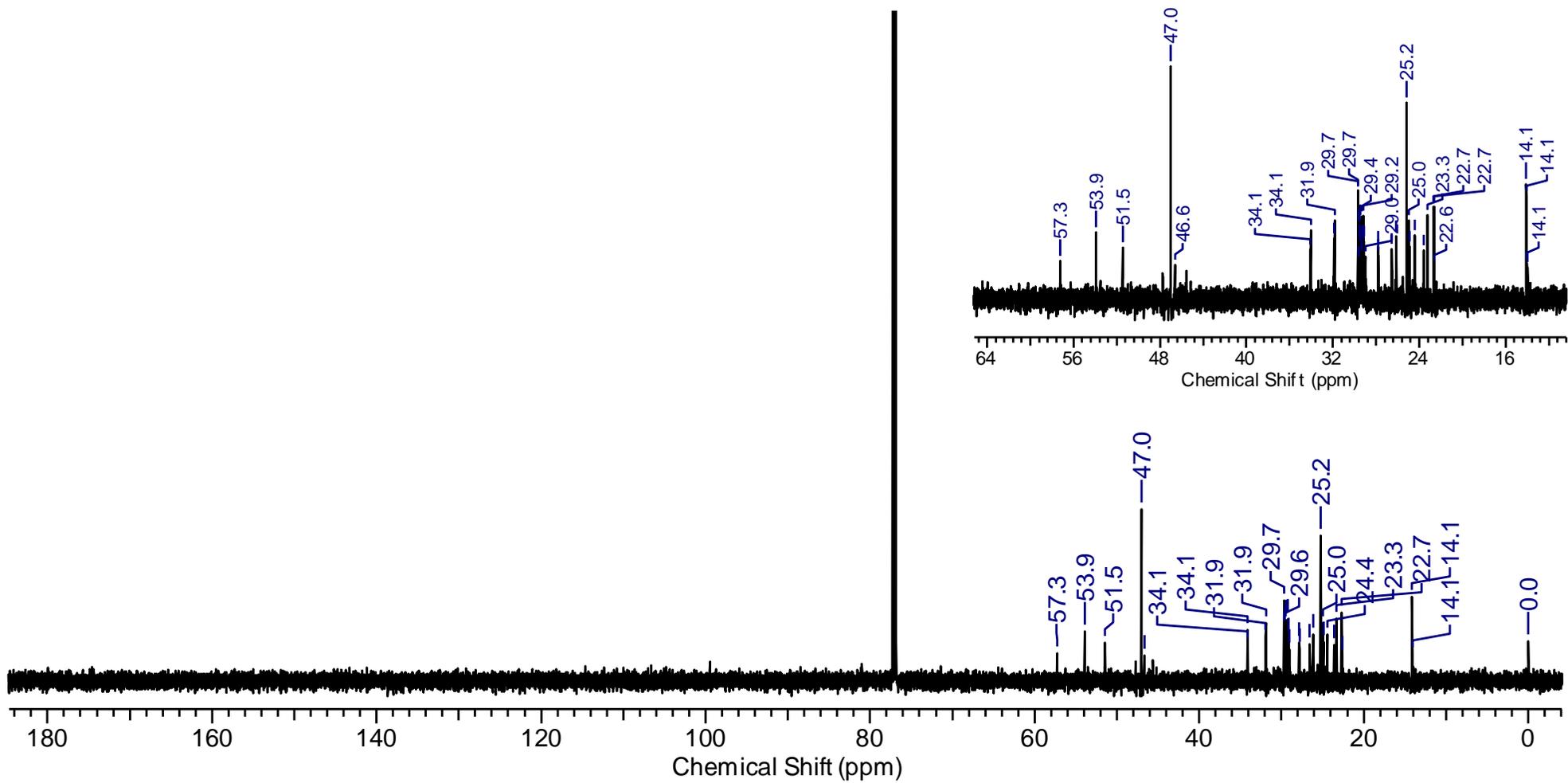
**Anexo 28:** Espectro de RMN <sup>13</sup>C produto de abertura do epóxido catalisada com ZnCl<sub>2</sub> no tempo 2h a 80°C . (FONTE: Próprio autor)



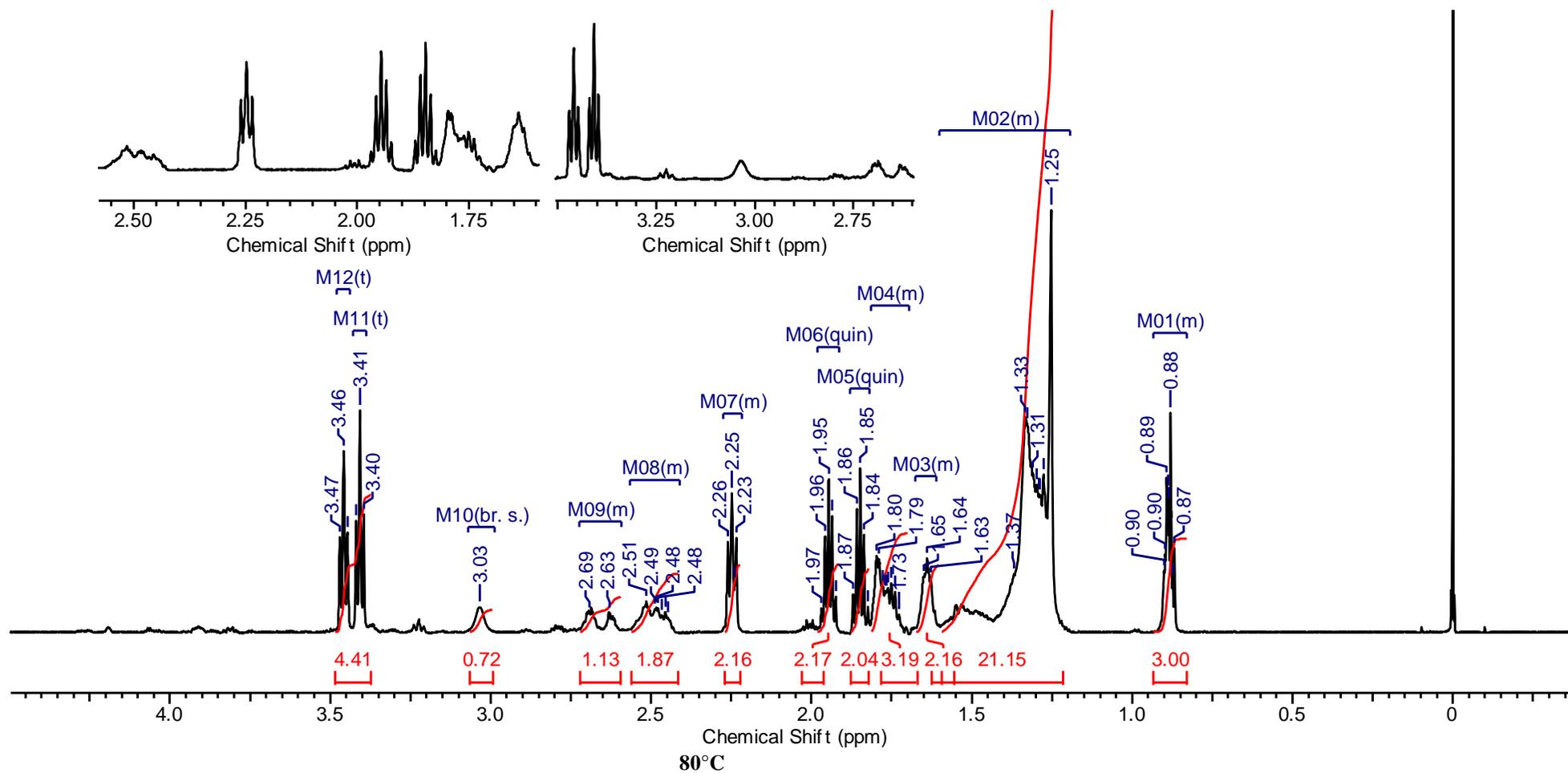
Anexo 29: Espectro de RMN <sup>1</sup>H produto de abertura do epóxido catalisada com ZnCl<sub>2</sub> no tempo 2h a 150°C



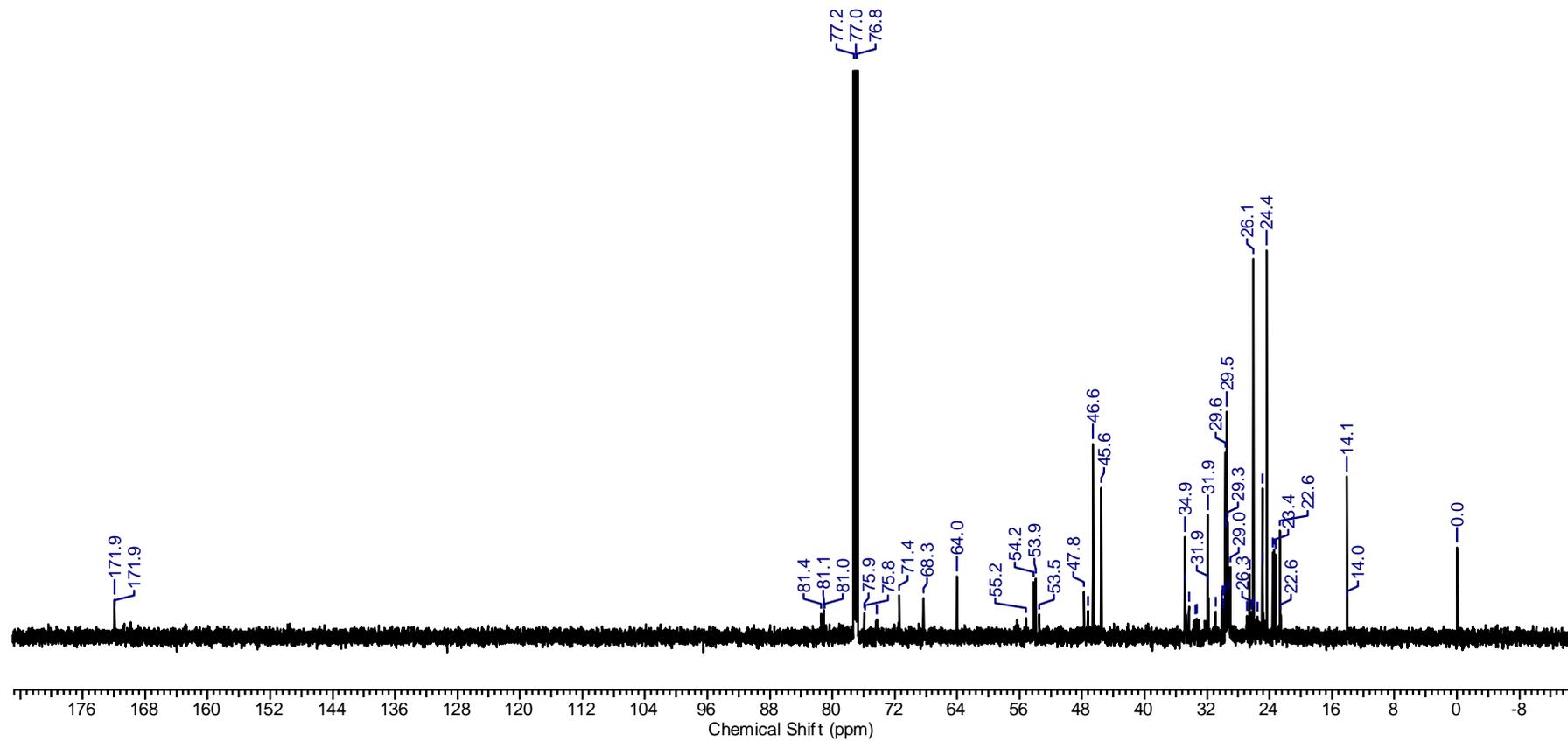
Anexo 30: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{ZnCl}_2$  no tempo 4h a  $80^\circ\text{C}$ . (FONTE: Próprio autor)



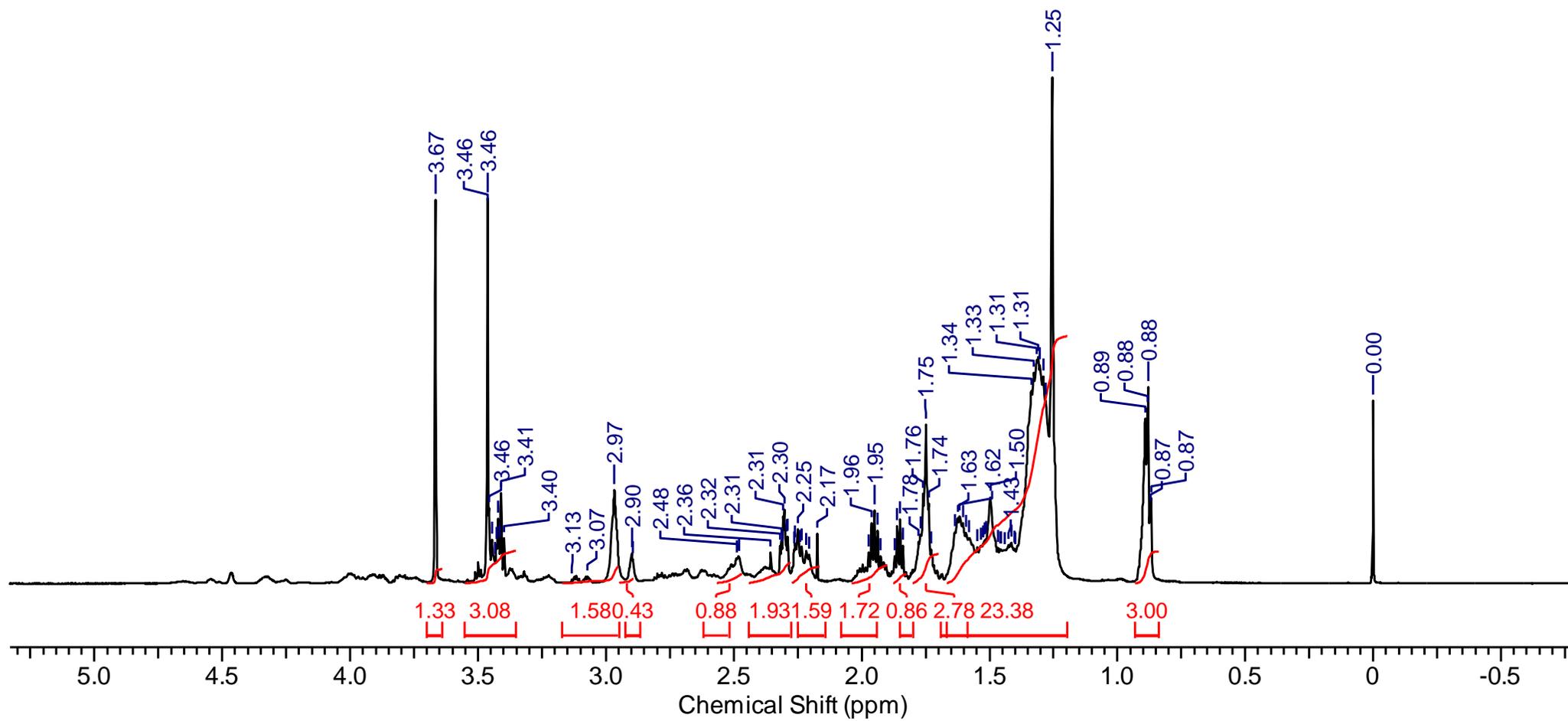
Anexo 31: Espectro de RMN <sup>13</sup>C produto de abertura do epóxido catalisada com ZnCl<sub>2</sub> no tempo 4h a 80°C . (FONTE: Próprio autor)



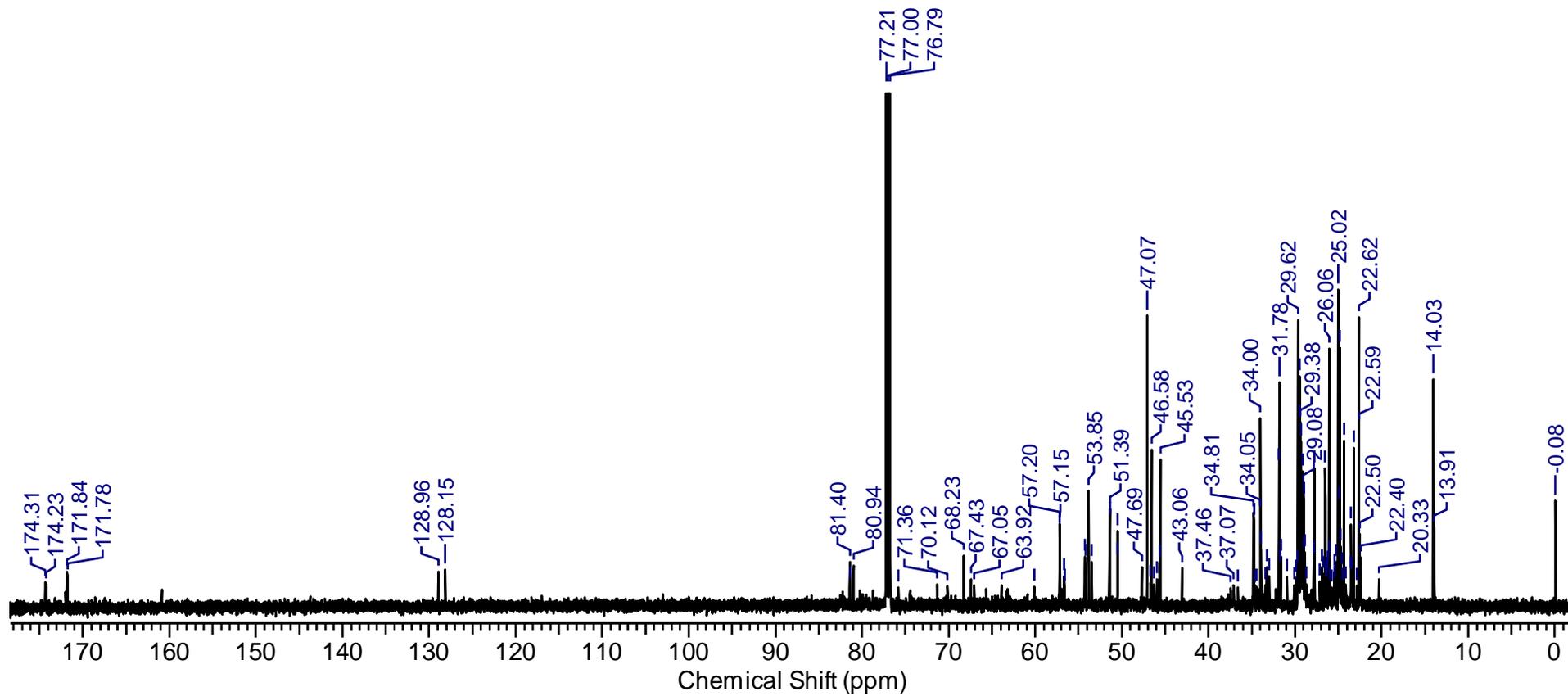
**Anexo 32:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{ZnCl}_2$  no tempo 4h a  $150^\circ\text{C}$ . (FONTE: Próprio autor)



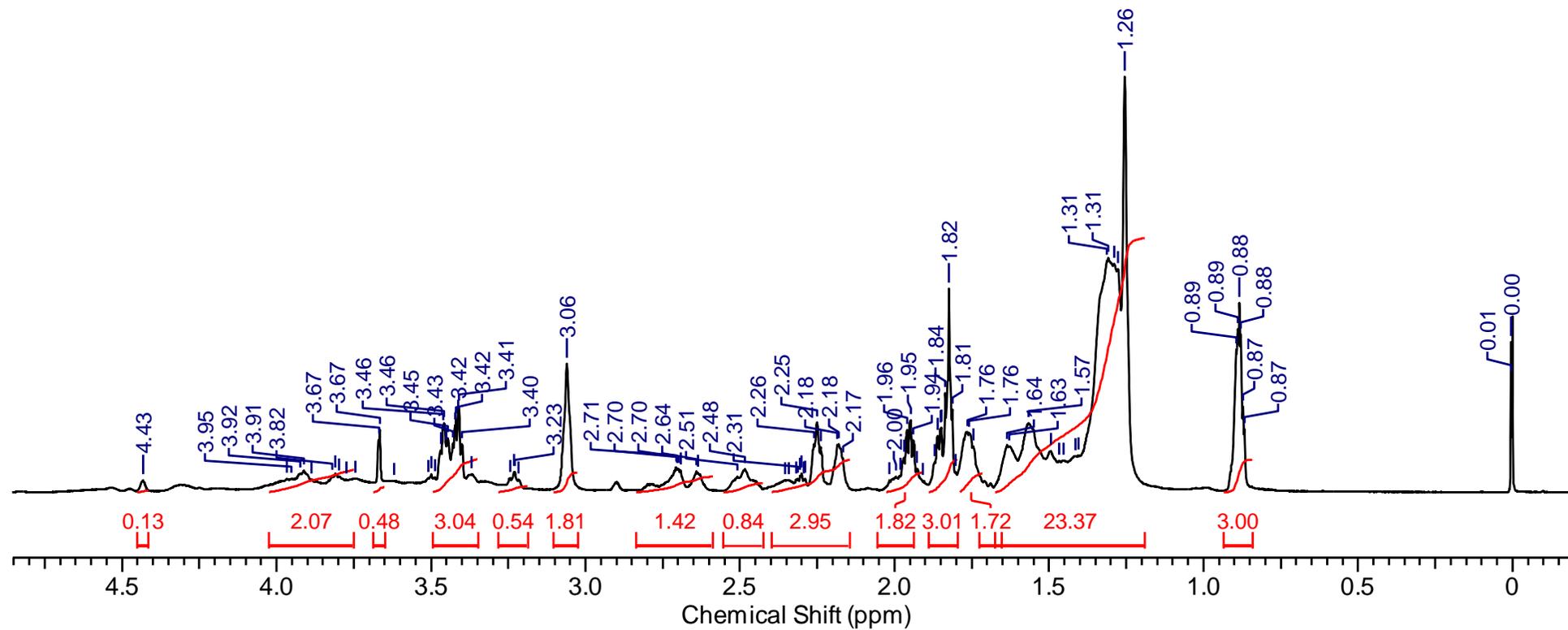
**Anexo 33:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{ZnCl}_2$  no tempo 4h a  $150^\circ\text{C}$ . (**FONTE:** Próprio autor)



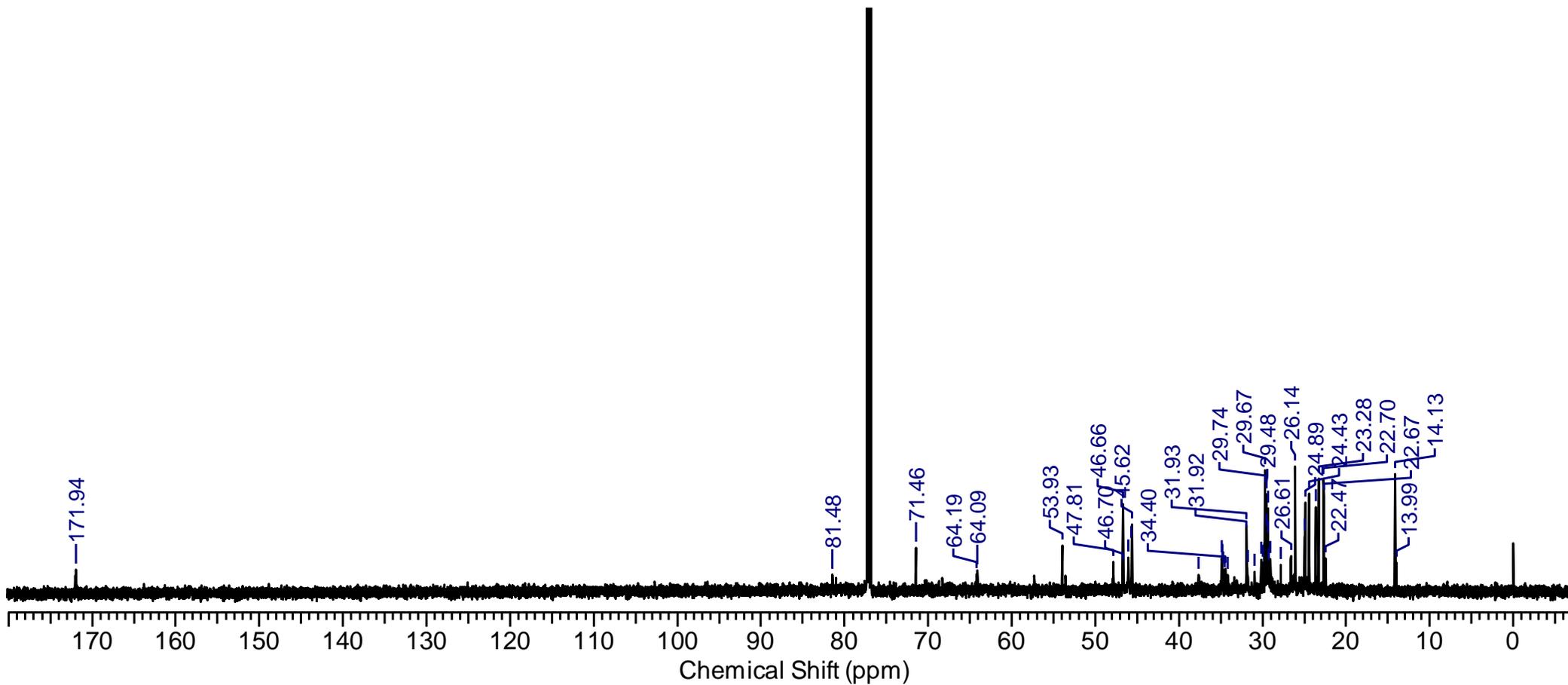
Anexo 34: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do produto de abertura do epóxido catalisada com ZnCl<sub>2</sub> no tempo 6h a temperatura ambiente (TA).



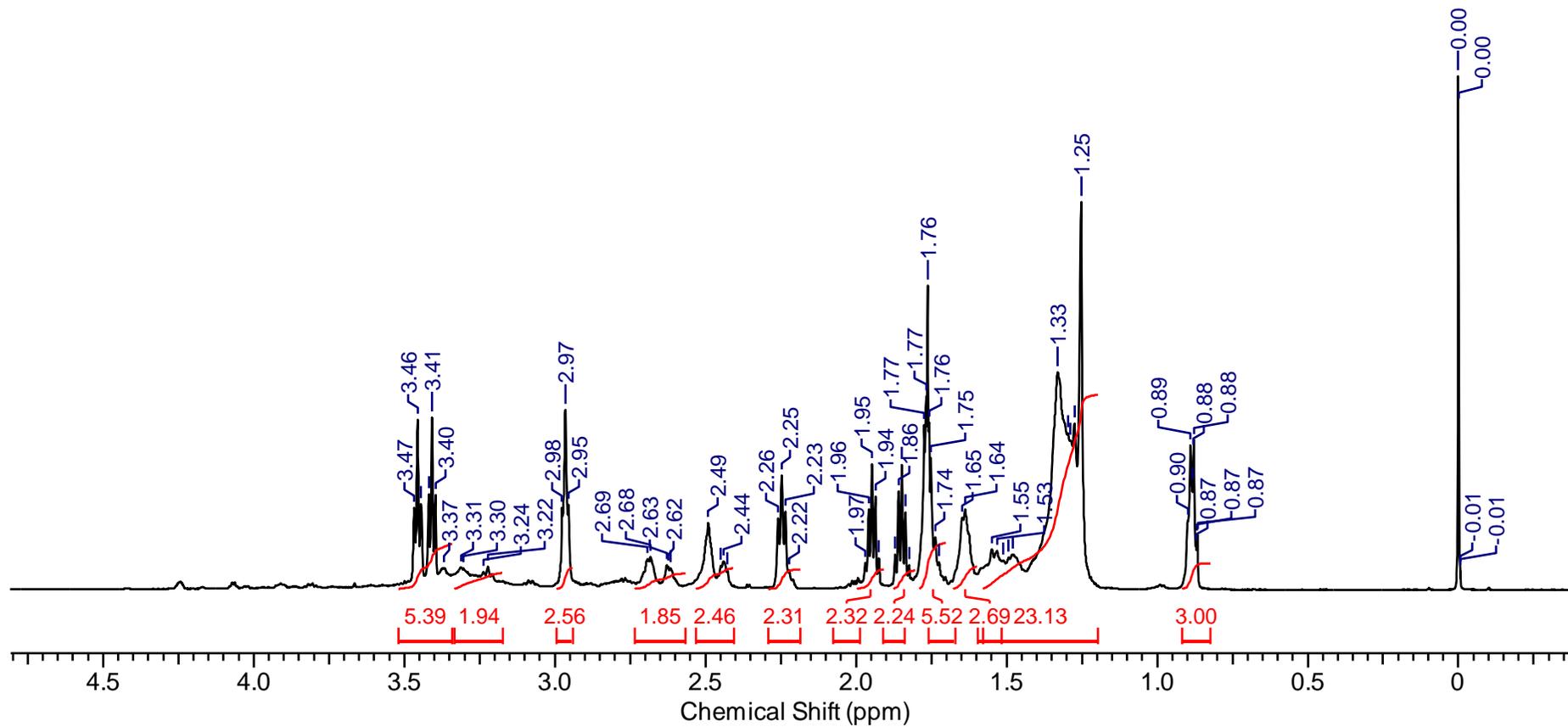
Anexo 35: Espectro de RMN <sup>13</sup>C produto de abertura do epóxido catalisada com ZnCl<sub>2</sub> no tempo 6h a temperatura ambiente (TA).



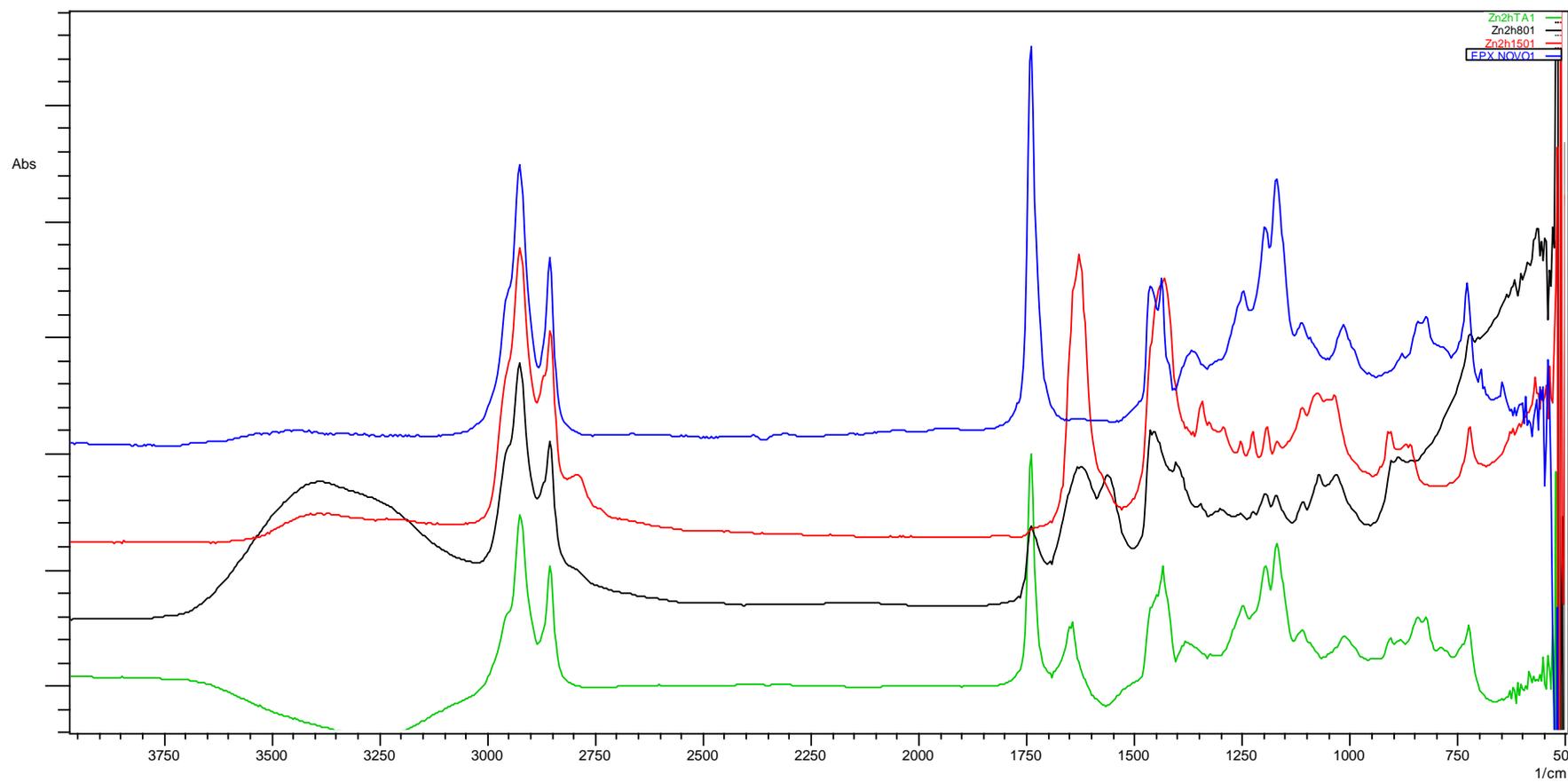
Anexo 36: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do produto de abertura do epóxido catalisada com ZnCl<sub>2</sub> no tempo 6h a 80 °C.



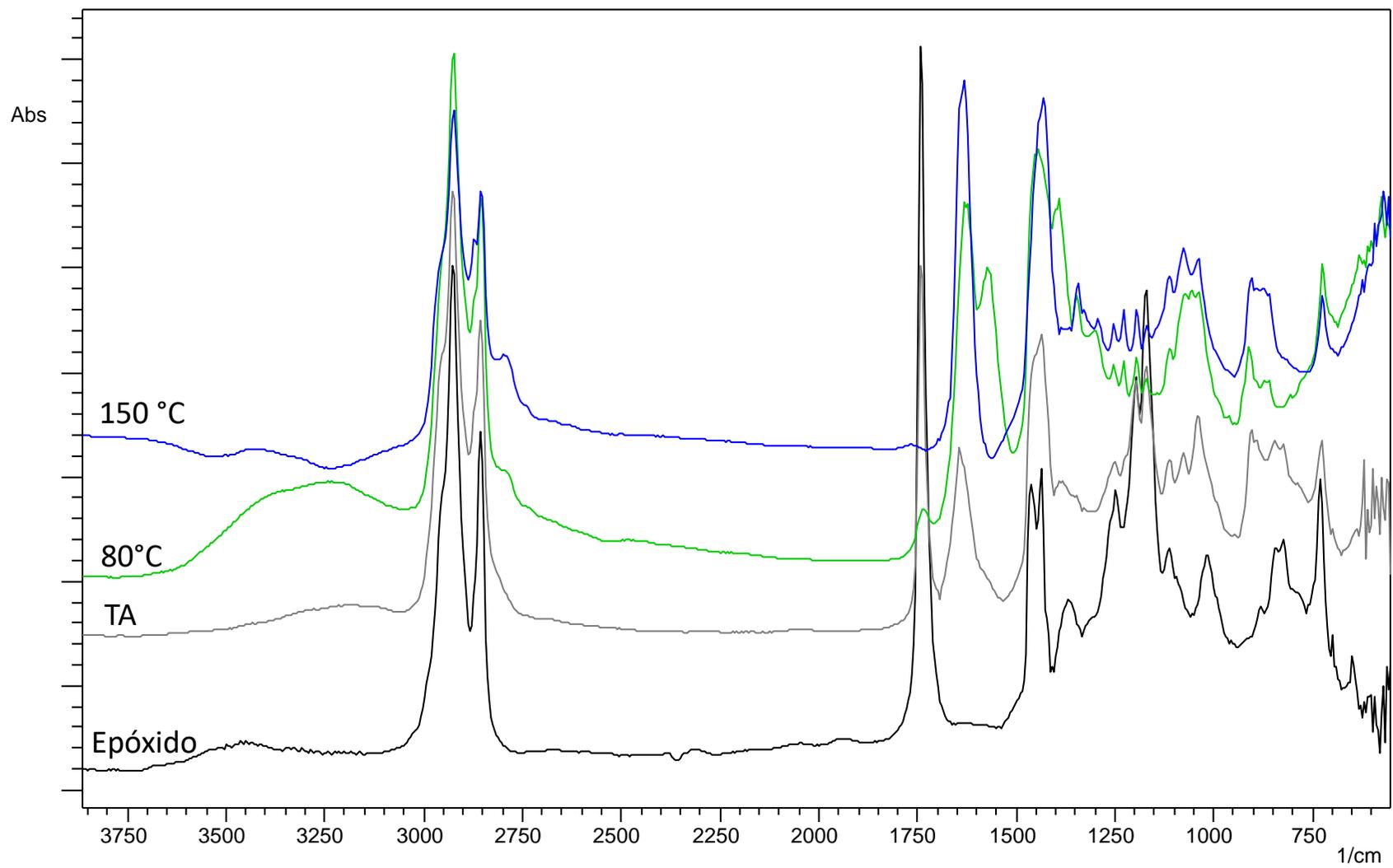
Anexo 37: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  produto de abertura do epóxido catalisada com  $\text{ZnCl}_2$  no tempo 6h a  $80^\circ\text{C}$ .



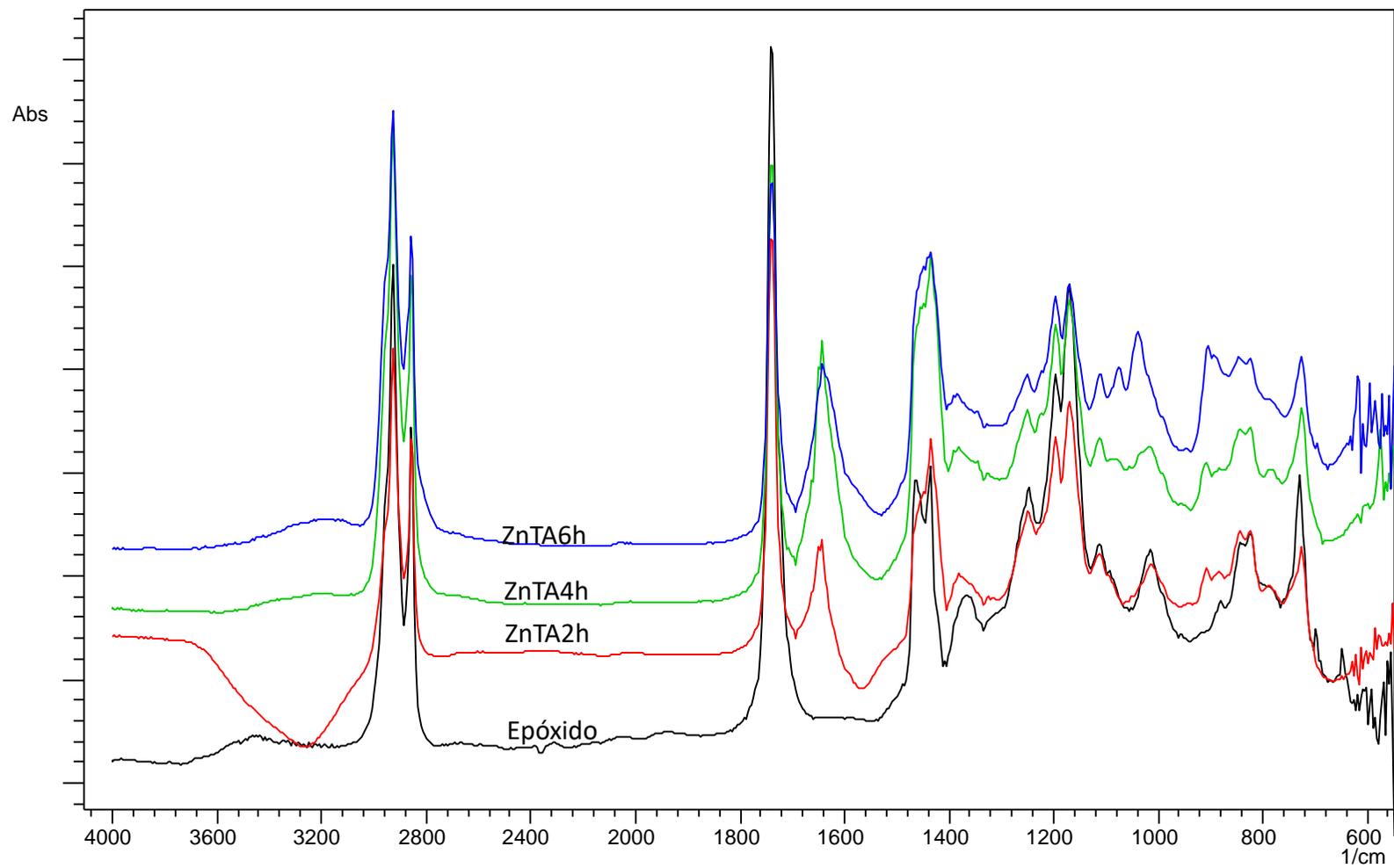
Anexo 38: Espectro de RMN <sup>1</sup>H do produto de abertura do epóxido catalisada com ZnCl<sub>2</sub> no tempo 6h a 150 °C.



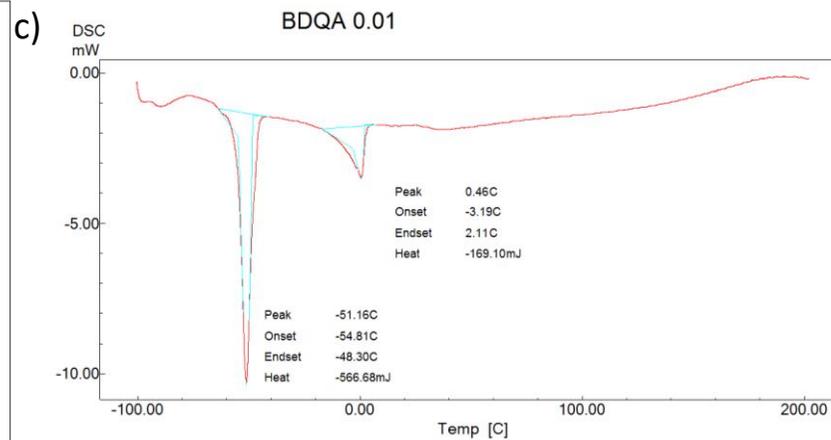
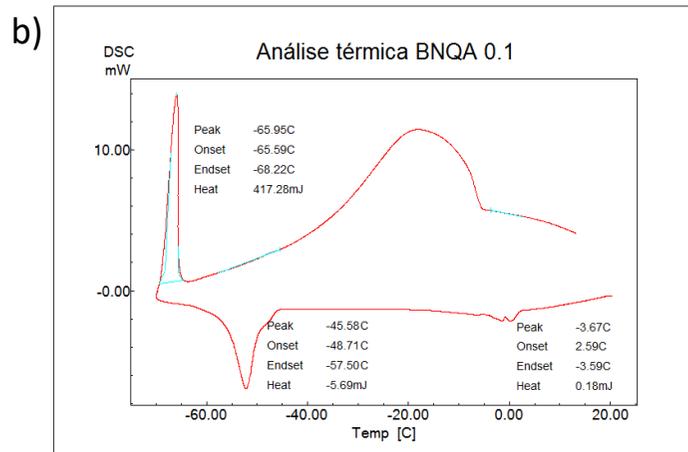
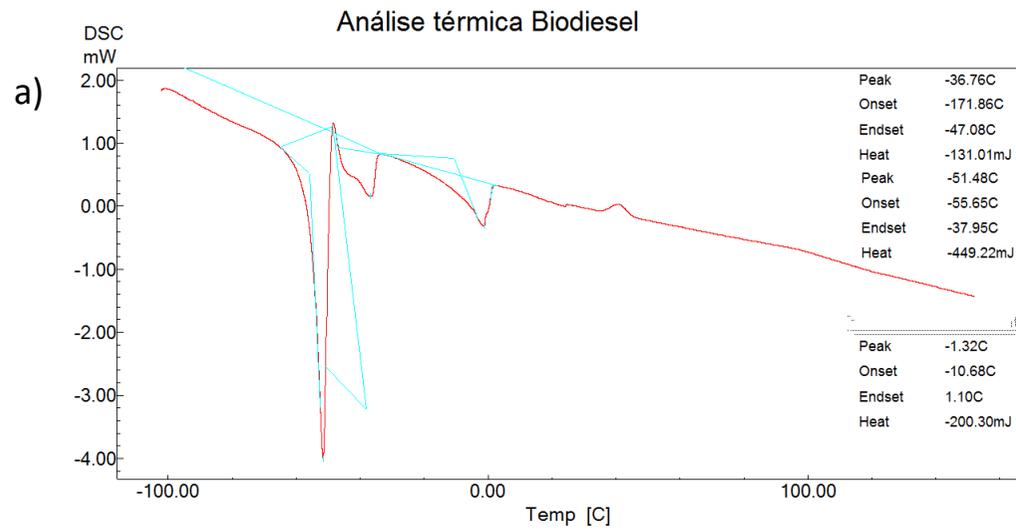
**Anexo 39:** Espectro na região do infravermelho do produto de abertura de epóxido catalisado por  $\text{ZnCl}_2$  a 2 horas. (FONTE: Próprio autor)



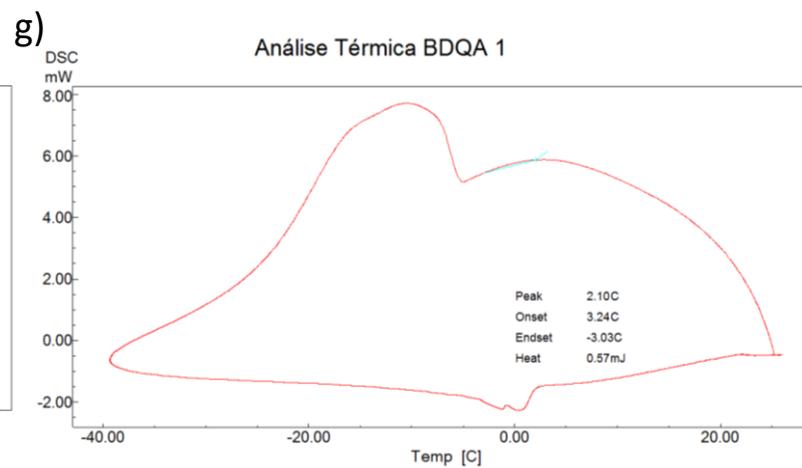
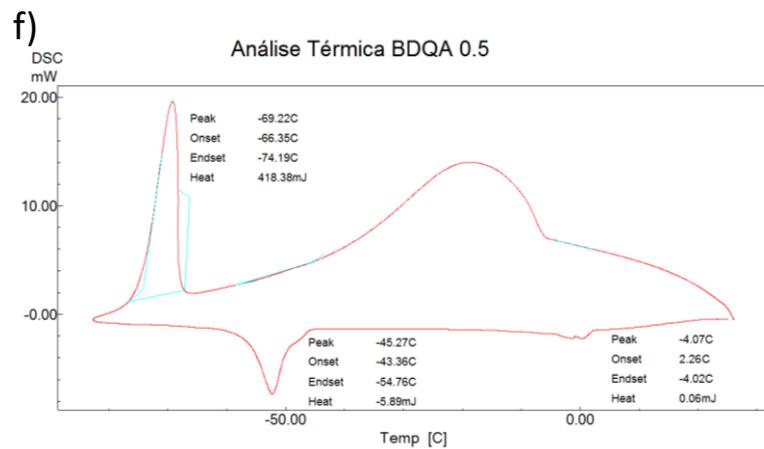
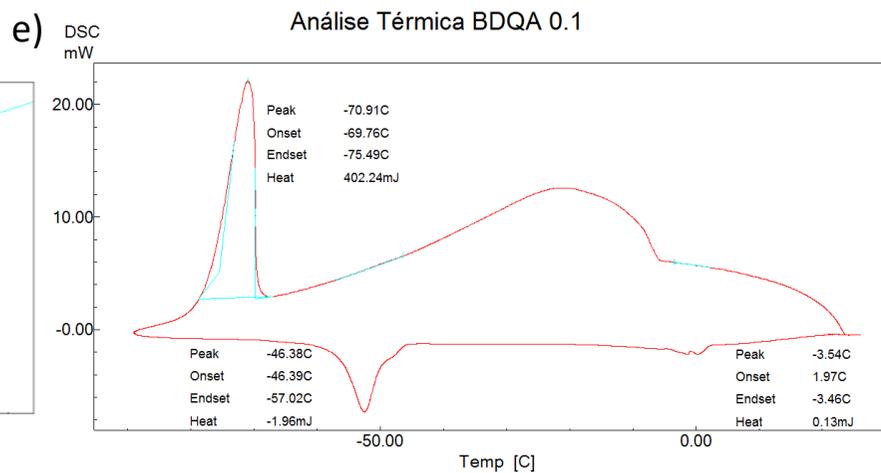
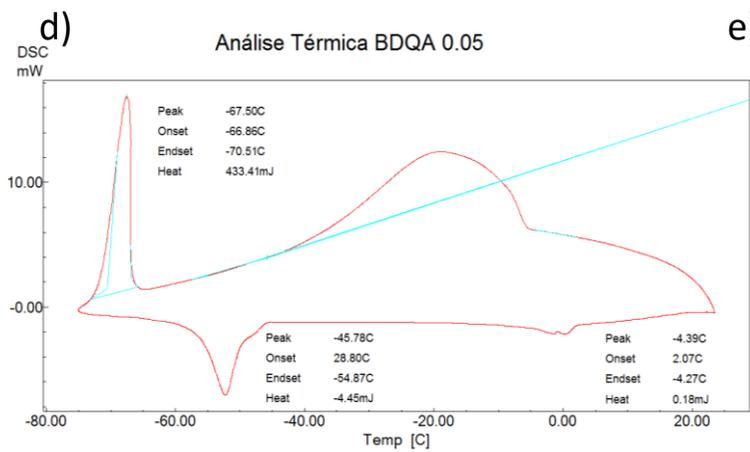
Anexo 40: Espectro na região do infravermelho do produto de abertura de epóxico catalisada por  $ZnCl_2$  a 6h. (FONTE: Próprio autor)



**Anexo 41:** Espectro na região do infravermelho do produto catalisado por  $\text{ZnCl}_2$  e a seletividade de amidação/ abertura a TA nos tempos 2h, 4h e 6h. (FONTE: Próprio autor)



**Anexo 42:** Análise Térmica Diferencial (DSC) a) biodiesel de soja b) Blenda N-Butilaminoquinona 0,1% c) blenda Dodecilaminoquinona 0,01%.  
**(FONTE:Próprio autor)**



**Anexo 43:** Análise Térmica Diferencial (DSC) d) Blenda Dodecilaminoquinona 0,05 % e) Blenda Dodecilaminoquinona 0,1% f) blenda Dodecilaminoquinona 0,5% g) blenda Dodecilaminoquinona 1%. (FONTE: Próprio autor)



---

Fuel, Vol 90, Issue 11, November 2011, Pages 3480-3484

De Oliveira, L., Souza, A., Pizzuti, L., Ferreira, V., Pradela Filho, L., Takeuchi, R., Dos Santos, A., Trindade, M., Determinação Voltamétrica do Antioxidante Galato de Propila em Biodiesel Empregando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquido Iônico, Orbital - The Electronic Journal of Chemistry, North America, 6, Jan. 2015. Available at: <<http://orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/635>>. Date accessed: 17 Jun. 2017

---

---

10.1002/anie.201901117. doi:10.1002/anie.201901117

2010Ferreira, S.B.; GONZAGA, D. T. G.; Santos, W. C.; Lima Araujo, K. G. L.; Ferreira, V. F., Beta-lapachona Importância na Química Medicinal e Modificações Estruturais, *Revista Virtual de Química*, v. 2, p. 140-160, 2010.

11. Price, M. R.; Lohman, L. G.; Christman, R. G. et al. *Plant Syst Evol* (2015) 301-367. doi:10.1007/s00435-014-1129-2

---

---