

## ESTUDO TEÓRICO DE PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR $^1\text{H}$ -RMN, $^{13}\text{C}$ -RMN E $^{17}\text{O}$ -RMN RELATIVAS À QUALIDADE DO BIODIESEL

*THEORETICAL STUDY OF SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF THE NUCLEAR MAGNETIC  
RESONANCE  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN AND  $^{17}\text{O}$ -RMN RELATIVE TO THE BIODIESEL QUALITY*

**Camila Coelho Guimarães<sup>1</sup>, Vivianni Marques Leite dos Santos<sup>2</sup>, Juliana Angeiras Batista da Silva<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Mestranda em Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Vale São Francisco – Univasf, Petrolina, PE.

E-mail: camila.c.guimaraes@hotmail.com

<sup>2</sup>Doutora em Química, Universidade Federal do Vale São Francisco – Univasf, Petrolina, PE.

E-mail: vivianni.santos@univasf.edu.br

<sup>3</sup>Doutora em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste – CAA.

E-mail: juangeiras@yahoo.com.br.

### RESUMO

O biodiesel vem se caracterizando como uma alternativa de substituição do diesel de petróleo bastante viável, principalmente, devido ao seu caráter renovável e diversidade de matéria-prima, uma vez que pode ser obtido a partir de óleos vegetais, gordura animal ou ainda óleos residuais ou de frituras. Sua utilização também reduz a emissão de gases poluentes. Apesar das vantagens deste biocombustível, devem ser desenvolvidos estudos que garantam sua qualidade para aplicação em motores, principalmente devido à sua alta susceptibilidade à oxidação em relação aos combustíveis fósseis. Neste trabalho foi realizado um estudo teórico das propriedades espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN e  $^{17}\text{O}$ -RMN das moléculas componentes do biodiesel de soja e daquelas resultantes da degradação oxidativa. Os resultados obtidos visam auxiliar a interpretação de espectros experimentais e fornecer novas metodologias para a detecção do nível de oxidação do biodiesel, que podem ser ferramentas úteis ao controle de qualidade do biodiesel.

**Palavras-chave:** Biodiesel; Qualidade; Propriedades Espectroscópicas.

### ABSTRACT

Biodiesel fuel has been characterizing as an alternative for substitution of the diesel from petroleum, mainly due to its renewable character, lower impact on the environment than fossil fuels and the diversity of raw materials, since it can be obtained from vegetable oils, animal fat or waste oil or frying. Despite the advantages of these fuel, studies should be conducted to ensure their quality for their application in automotive, mainly due to the high susceptibility to the oxidation relative to the fossil fuels. In this work, we have studied of the theoretical spectroscopic properties of the Nuclear Magnetic Resonance  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN and  $^{17}\text{O}$ -RMN of the soybean biodiesel molecules and ones resulting of the oxidative degradation. The obtained results can be aid the interpretation of the experimental spectra and provide new methodologies for detection of the oxidation level that can be useful tools for the quality control of the biodiesel.

**Keywords:** Biodiesel, Quality, Spectroscopic Properties.

### 1 – INTRODUÇÃO

A necessidade de redução da poluição ambiental é um estímulo para a busca por fontes de energia menos poluentes. Neste contexto, o biodiesel tem se apresentado como uma alternativa bastante viável em substituição ao diesel de petróleo, tendo recebido bastante atenção, principalmente devido ao seu caráter renovável e seu uso reduzir o impacto sobre o meio ambiente. O biodiesel é um mono-álquil éster de ácidos graxos obtidos a partir de fontes biológicas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, que pode ser utilizado puro (B100) ou adicionado ao diesel de petróleo (BX) (CANAKCI; VAN GERPEN, 2001; MONYEM; VAN GERPEN, 2001).

Uma série de plantas oleaginosas, como soja, girassol, mamona, amendoim, dendê e algodão, podem ser utilizadas

para a obtenção do biodiesel. O processo mais utilizado para isto é a transesterificação dos triglicerídeos com um álcool (normalmente metanol ou etanol), formando ésteres, que constituem o combustível, e glicerol (ENCINAR *et al.*, 2002; NOUREDDINI; HARKEY; MEDIKONDURU, 1998).

Um dos aspectos relevantes à qualidade do biodiesel é sua susceptibilidade à oxidação, significativamente maior que o diesel derivado de fontes fósseis, principalmente devido às diferenças na estrutura química de ambos. Isto se deve ao fato de que muitos óleos vegetais, incluindo o óleo de soja e canola, possuem uma quantidade significativa de ácidos graxos com duplas ligações. A estabilidade oxidativa deve ser parâmetro de qualidade a ser levado em consideração, especialmente quando o biodiesel é armazenado por longos períodos. Este problema se torna ainda maior dependendo das condições de armazenamento.

Fatores como exposição ao calor, radiação UV, umidade, ar atmosférico e metais, mesmo que por pouco tempo, podem induzir o biodiesel ao processo oxidativo. Desde que a estabilidade oxidativa afeta a qualidade do biodiesel, esta questão é tratada pelos principais órgãos regulamentadores de combustíveis, cujas especificações estão incluídas no *European Biodiesel Standard*, particularmente, a EN 14112 (KNOTHE, 2007).

Medidas de viscosidade, índice de peróxido, acidez e índice de iodo são as mais utilizadas para se avaliar a qualidade do biodiesel quanto à oxidação uma vez que são medidas mais simples e de menor custo em lugar da medida do tempo de indução utilizando o *rancimat* (EN14112). Contudo, medidas indiretas da estabilidade à oxidação podem levar à interpretações equivocadas.

Dada a relevância do tema, estudos de reações de oxidação do biodiesel e de técnicas para se determinar seu grau de extensão tem sido assunto de pesquisa de muitos grupos científicos (KNOTHE, 2007; CHACÓN *et al.*, 2000; GUNSTONE, 2004; FRANKEL, 2005), principalmente grupos de pesquisa experimentais.

Recentemente, técnicas de espectroscopia vibracional (IR), UV-Vis e de ressonância magnética nuclear (<sup>1</sup>H-RMN) foram registradas para determinação da extensão da oxidação do biodiesel armazenado (KNOTHE, 2007; FANG; MCCORMICK, 2006; HÄMÄLÄINEN; KAMAL-ELDIN, 2005; POKORNÝ; SCHMIDT; PARKÁNYIOVÁ, 2005).

Espectroscopia na região do infravermelho (IR) foi aplicada para análise dos produtos de degradação resultantes da oxidação acelerada na presença de 2-etil-hexil-nitrato. Baseado nos picos da carbonila e no grupo O-H, vários mecanismos de reação, que ocorrem concomitantemente às reações de oxidação, foram propostos, incluindo transesterificação reversa, hidrólise e formação de vários compostos carbonílicos. Também vários produtos de degradação do biodiesel foram determinados por <sup>1</sup>H-RMN a partir da análise de prótons de vários tipos, que incluem os olefínicos, peróxidos e de aldeídos, bem como aqueles ligados à átomos de carbono conjugado à duplas ligações. Os resultados indicaram a predominância de um mecanismo de oxidação baseado na formação de peróxidos e que a formação de aldeídos pode contribuir para o aumento na absorção na região da carbonila nos espectros de IR. Os resultados obtidos por estas técnicas se correlacionam com os obtidos por medidas de viscosidade e acidez.

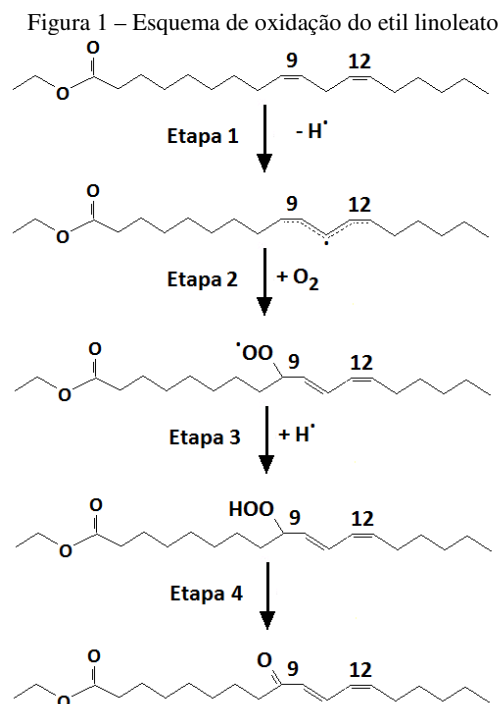
Utiliza-se, experimentalmente, <sup>1</sup>H-RMN com diversos propósitos relacionados à produção e qualidade do biodiesel: monitoramento do processo de produção do biodiesel (reação de transesterificação), por meio da verificação da extensão da reação, por exemplo, determinando-se a quantidade de glicerina livre, monitoramento da oxidação e das reações do biodiesel,

além da determinação da quantidade real de biodiesel presente nas blends de biodiesel com diesel comercial (BX) e também a presença de componentes resultantes de adulterações e da perda da qualidade do produto final (KNOTHE, 2010; KNOTHE, 2006; KNOTHE, 2001).

Trabalho anterior realizado por nosso grupo de pesquisa (SANTOS *et al.*, 2011) incluiu cálculos de química quântica utilizando o método de funcional da densidade para se obter a estrutura de várias moléculas de biodiesel bem como seus intermediários e produtos de oxidação, conforme o mecanismo de reação proposto por CHACÓN *et al.* (2000). Também foram obtidos os perfis energéticos das várias etapas envolvidas na reação de oxidação. Até esta data não foram encontrados registros na literatura envolvendo estudos teóricos de propriedades espectroscópicas de <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN e <sup>17</sup>O-RMN para moléculas componentes do biodiesel de soja. Assim, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo teórico das propriedades espectroscópicas de <sup>1</sup>H-RMN das moléculas componentes em maior proporção no biodiesel de soja (etil linoleato) para que possam contribuir com as técnicas experimentais que são, comumente, utilizadas na determinação do nível de oxidação do biodiesel.

## 2 – METODOLOGIA

Neste trabalho foi investigado o éster etílico do ácido linoléico, ou éster etil linoleato, e seus produtos de oxidação conforme esquema mostrado na Figura 1. Todos os cálculos foram realizados utilizando o método de funcional da densidade DFT, com o funcional de troca de Becke com três parâmetros obtidos de ajustes a dados termodinâmicos (BECKE, 1988) e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LEE; YANG; PARR, 1988), o B3LYP, que é um método híbrido que descreve bem a contribuição de troca-correlação das interações eletrônicas. O conjunto de base 6-31G(d) (PETERSSON *et al.*, 1988) foi utilizado para os átomos de oxigênio e de carbono e o conjunto de base EPR-II (BARONE, 1996), que é otimizada para o cálculo de propriedades de RMN por métodos DFT (particularmente o método B3LYP), para os átomos de hidrogênio. Todos os cálculos de blindagem RMN, necessários para o cálculo dos deslocamentos químicos, foram realizados para as moléculas caracterizadas como mínimo na superfície de energia potencial (sem constantes de força negativa), com base em critérios de padrão de convergência e cujos tensores de blindagem foram calculados por meio do método de GIAO (*Gauge-Independent Atomic Orbital*). Estes métodos e funções de base estão implementados no programa Gaussian 03 (GAUSSIAN 03, 2004). Também foram realizados cálculos utilizando o mesmo método e função de base para o TMS (tetrametilsilano) e para a água, utilizados como compostos de referência na determinação dos deslocamentos químicos,  $\delta$ . Para  $\delta(^1\text{H})$  e  $\delta(^{13}\text{C})$  o composto de referência é o TMS e para  $\delta(^{17}\text{O})$  é a água.



Fonte: Adaptado de Chacón *et al.* (2000).

### 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base no mecanismo proposto por Chacón *et al.* (2000), mostrado na Figura 1, e nos resultados de estabilidade termoquímica à oxidação, obtidos em nosso trabalho anterior (SANTOS *et al.*, 2011), foram calculados os deslocamentos químicos dos seguintes compostos: éster etil linoleato (o biodiesel), radical do éster (produzido na primeira etapa da reação de oxidação), radical peróxido (produzido na segunda etapa), monohidroperóxido (produzido na terceira etapa) e o produto oxo (produzido na etapa final).

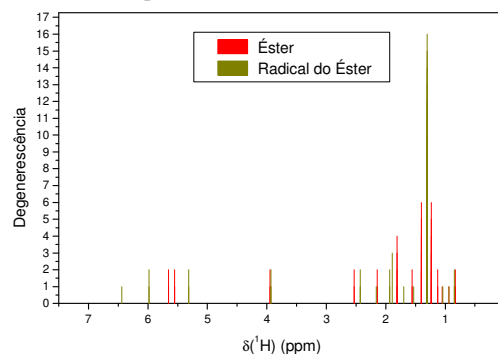
Uma simples inspeção visual dos espectros dos vários produtos da reação de oxidação de uma amostra desconhecida de biodiesel poderia informar sobre o nível de oxidação desta amostra. Embora todos os compostos presentes nesta mistura (amostra) contribuam simultaneamente para o espectro, existem picos característicos da presença de compostos que são exclusivos de compostos que são produzidos em determinadas etapas da reação de oxidação.

Assim, os resultados apresentados aqui, por serem obtidos para as moléculas produzidas em cada etapa isoladamente, podem auxiliar na interpretação dos espectros experimentais.

O espectro teórico obtido para o éster etil linoleato está descrito na Figura 2, em vermelho. Os picos presentes na região de deslocamento químico em torno de 3,9 ppm são característicos dos dois hidrogênios do grupo etil do éster ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) próximos ao oxigênio. Os picos na região em torno de 0,8-2,5 ppm são característicos de hidrogênio das unidades de hidrocarbonetos,  $-\text{CH}_2-$  e terminais. Os picos em torno de 5,5-5,7 ppm surgem dos prótons dos grupos olefínicos. Os valores experimentais são, respectivamente, 3,6-3,7, 0,8-3,0 e 5,3-5,4, contudo, deve-

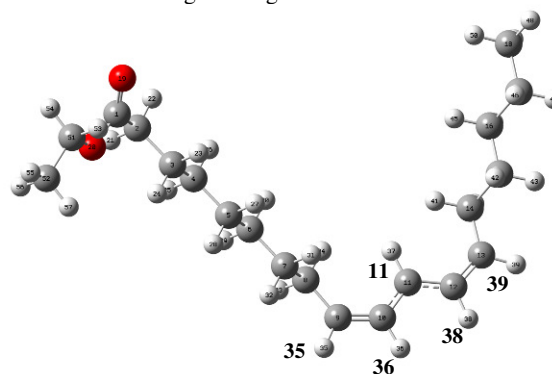
se levar em consideração que os resultados obtidos neste trabalho são para moléculas isoladas, enquanto que uma mistura de biodiesel real é um sistema bem mais complexo e, portanto, essas diferenças são esperadas.

Figura 2 – Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN calculados para o éster etil linoleato e para o radical do éster etil linoleato



Na Figura 2 também está plotado o espectro do radical do éster para comparação. Para este composto, pode-se observar a presença de um pico isolado em 6,4 ppm, atribuído ao átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono radical (átomo número 11, na Figura 3) e também que os dois picos em torno de 5,5-5,7 ppm referentes aos átomos de hidrogênio olefínicos são, respectivamente, afastados para campo mais alto e campo mais baixo (5,31-5,98 ppm) devido à formação do radical no átomo de carbono entre as duas duplas ligações. Os deslocamentos químicos menores são atribuídos aos átomos de hidrogênio mais afastados do átomo de carbono radicalar (números 35 e 39, Figura 3), e os deslocamentos químicos maiores aos átomos de hidrogênio próximos à esse átomo de carbono (36 e 38, Figura 3) e, portanto, estes últimos são menos blindados.

Figura 3 – Molécula do radical do éster etil linoleato. As setas indicam os hidrogênios ligados aos carbonos insaturados



Na Figura 4 estão plotados os espectros para o radical peróxido e para o monohidroperóxido. A presença de um pico em torno de 4,5 ppm para ambos os compostos é atribuído ao átomo de hidrogênio (átomo 57, Figura 5) ligado ao carbono do grupo peróxido (átomo 9, Figura 5). Assim, nota-se um deslocamento para valores menores do deslocamento químico deste hidrogênio em relação a este mesmo hidrogênio no radical do éster (5,31 ppm, átomo 35, Figura 3).

Figura 4 – Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN calculados para o radical peróxido e para o monohidroperóxido do éster etil linoleato

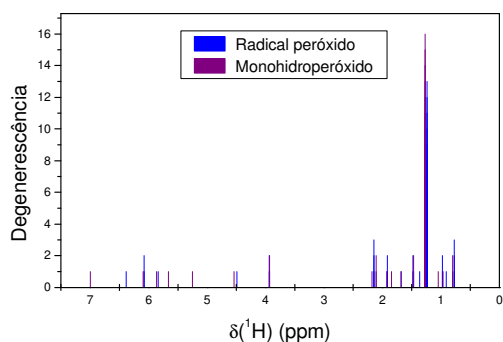
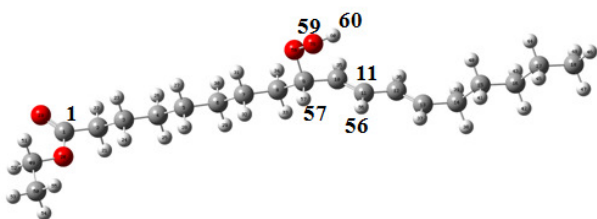


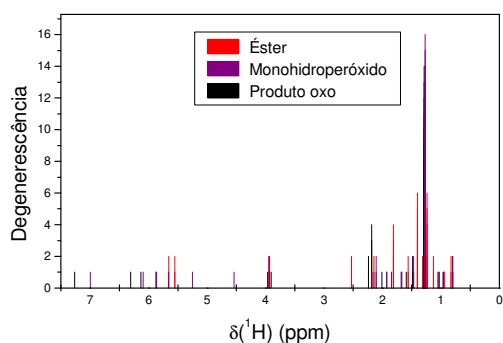
Figura 5 – Molécula do monohidroperóxido do éster etil linoleato



A presença do pico em 7,0 ppm atribuído ao átomo de hidrogênio do grupo peróxido O–O–H (átomo 60, Figura 5) apenas no espectro do monohidroperóxido poderia ser um indicativo da extensão da reação de oxidação, ou seja, a presença deste pico em um espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do biodiesel de soja indica ocorrência de degradação oxidativa.

A presença de um pico em 6,1 ppm para o monohidroperóxido e em 7,26 ppm para o produto oxo (Figura 6) são atribuídas ao átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono 11 (átomo 56, Figura 5). A diferença destes valores pode ser explicada tendo em vista que a densidade eletrônica neste átomo de hidrogênio no monohidroperóxido é maior que no produto oxo, que faz um ângulo diédrico de  $0^\circ$  com relação ao carbono 11, estando este átomo de hidrogênio muito próximo deste oxigênio e, portanto, o deslocamento químico ocorre em valor de campo mais alto.

Figura 6 – Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN calculados para o éster etil linoleato, para o monohidroperóxido do éster etil linoleato e para o produto oxo



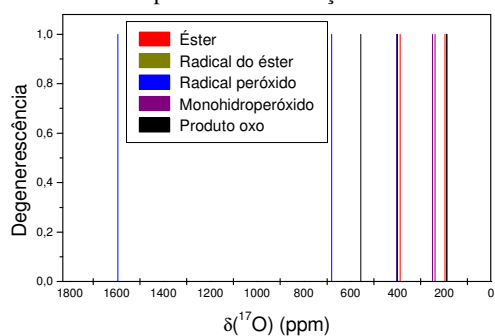
Assim, observa-se que, antes de ocorrer à oxidação do etil linoleato, a região de deslocamentos químicos acima de 6,0 ppm não apresenta nenhum pico (Figura 2). Porém, quando são considerados os produtos de oxidação do biodiesel, é detectado o aparecimento de novos sinais no espectro, provenientes dos produtos de oxidação. Se, por exemplo, em uma amostra de biodiesel for detectado um pico isolado no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN em valor de deslocamento químico acima de 7,0 ppm pode ser constatado que esta amostra se encontra em um nível avançado de oxidação, com a presença de produtos oxo que são altamente prejudiciais à vida útil do motor por serem bastante insolúveis na mistura.

Quanto menor o número de picos e quanto maior for a diferença desses picos entre os produtos de oxidação, mais fácil é a determinação do nível do oxidação. Assim, decidiu-se pela determinação dos deslocamentos químicos de  $^{17}\text{O}$ -RMN para estes compostos, tendo em vista que ocorre uma mudança bastante relevante do perfil de oxigênio durante as etapas da reação de oxidação.

Nenhum registro foi encontrado na literatura da utilização de  $^{17}\text{O}$ -RMN para a determinação da qualidade do biodiesel. Assim, os resultados dos espectros de  $^{17}\text{O}$ -RMN para o éster e seus produtos de oxidação podem auxiliar nas atribuições de futuros espectros experimentais. Os resultados obtidos indicam que esta técnica seria bastante eficiente para a determinação do nível de oxidação ou da qualidade do biodiesel.

Na Figura 7 está apresentado o espectro calculado para o etil linoleato, assim como para seus produtos de oxidação. O pico em 196 ppm é atribuído ao átomo de oxigênio da carbonila e em 387 ppm ao átomo de oxigênio etóxi. Há uma sobreposição dos picos relativos aos oxigênios da carbonila e do oxigênio etóxi em 400 e 188 ppm, respectivamente, para os produtos de oxidação do éster, valores que são um pouco diferentes daqueles obtidos para o éster. Assim, somente a partir do aparecimento do radical peróxido na mistura é que se pode determinar a presença de produtos de oxidação. Para este composto, a presença de mais dois picos em 1.595 (R–O–O $^\bullet$ ) e 698 (R–O–O $^\bullet$ ) ppm, são atribuídos aos átomos de oxigênio peróxidos, que absorvem em campos magnéticos bem baixos por estarem na forma radical. A presença de compostos monohidroperóxidos é detectada por meio do aparecimento de dois picos em 250-240 ppm também atribuídos aos átomos de oxigênio peróxidos, mas agora em campos magnéticos bem mais altos que nos radicais peróxidos. Por fim, a presença de um pico em torno de 555 ppm confirma a presença de produtos oxo.

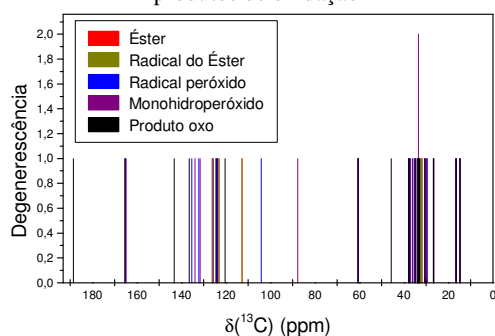
Figura 7 – Espectro de  $^{17}\text{O}$ -RMN para o éster etil linoleato e seus produtos de oxidação



A presença do sinal que se encontra isolado em 1.595 ppm (Figura 7) confirma a oxidação do biodiesel. Dessa forma quando comparado com os espectros obtidos experimentalmente podemos afirmar que o aparecimento do sinal isolado a esquerda evidencia esta degradação. Vale ressaltar que, de acordo com os resultados obtidos anteriormente (SANTOS *et al.*, 2011), a formação do produto oxo a partir do monohidroperóxido (etapa 4, Figura 1) ocorre espontaneamente, ou seja, não requer absorção de energia para ocorrer, ou ainda, a variação de energia livre de Gibbs desta etapa,  $\Delta_r G$ , é negativa ( $\Delta_r G = -297,1$  kJ/mol).

Os espectros calculados de  $^{13}\text{C}$ -RMN para o éster e seus produtos de degradação (Figura 8) são bem mais complexos devido ao grande número de átomos de carbono e com deslocamentos químicos muito próximos. Contudo o pico isolado em torno de 188 ppm, atribuído ao átomo de carbono diretamente ligado ao grupo oxo, evidencia a formação do produto oxo. O pico em torno de 165 ppm é comum à todos os compostos e é atribuído ao átomo de carbono da carbonila (átomo 1, Figura 5).

Figura 8 – Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN para o éster etil linoleato e seus produtos de oxidação



O pico em torno de 88 ppm existe apenas no monohidroperóxido e é atribuído ao átomo de carbono diretamente ligado ao grupo peróxido.

### CONCLUSÃO

Em geral são utilizadas medidas indiretas da estabilidade à oxidação, como a determinação da viscosidade, índice de peróxido, acidez e índice de iodo, para se avaliar a qualidade do biodiesel, uma vez que são medidas mais simples e de menor custo em lugar da medida do tempo

de indução utilizando o Rancimat (EN14112). Contudo, aquelas medidas indiretas podem levar a interpretações equivocadas.

Os resultados obtidos neste estudo permitem concluir que existem diferenças significativas entre os espectros do éster etil linoleato (presente em maior percentual no biodiesel de soja) e aquele do éster etil linoleato degradado, de modo que é possível identificar a ocorrência da degradação oxidativa por meio de técnicas espectroscópicas de RMN. Além disso, a previsão teórica permite caracterizar os sinais obtidos conduzindo a interpretação dos espectros experimentais, ou seja, elucidação da composição e consequentemente do nível de oxidação.

Os resultados de  $^{17}\text{O}$ -RMN sugerem que medidas experimentais desta propriedade permitem maior exatidão para a determinação da qualidade do biodiesel relativa à oxidação.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências Brasileiras de fomento CNPq, CAPES e FACEPE.

### REFERÊNCIAS

- BARONE, V. **Recent Advances in Density Functional Methods, Part I**. Singapore: Ed. D. P. Chong (World Scientific Publ. Co.), 1996.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001. <http://dx.doi.org/10.13031/2013.7010>.
- CHACÓN, J. N.; GAGGINI, P.; SINCLAIR, R. S.; SMITH, F. J. Photo- and thermal-oxidation studies on methyl and phenyllinoleate: anti-oxidant behaviour and rates of reaction. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 107, n. 1, p. 107-120, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-3084\(00\)00157-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-3084(00)00157-2).
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDORI, A. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 2, p. 443-450, 2002. <http://dx.doi.org/10.1021/ef010174h>.
- FANG, H. L.; McCORMICK, R. L. Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways, **SAE Technical Paper**. 2006-01-3300, 2006.
- FRANKEL, E. N. **Lipid Oxidation**, second edition. Bridgwater, England: The Oily Press, PJ Barnes & Associates, 2005. <http://dx.doi.org/10.1533/9780857097927>.

- GAUSSIAN 03**, Revision E.01, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; W. GILL, P. M.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. **GAUSSIAN, INC.**, WALLINGFORD, CT, 2004.
- GUNSTONE, F. D. **Oxidation through reaction with oxygen, in The Chemistry of Fats and Oils by Gunstone**. Oxford, UK: F.D., Blackwell Publishing, CRC Press, p 150-168, 2004.
- HÄMÄLÄINEN, T. I.; KAMAL-ELDIN, A. Analysis of lipid oxidation products by NMR spectroscopy, in: A. Kamal-Eldin, J. Pokorný (Eds.), **Analysis of Lipid Oxidation**. Champaign, IL: AOCS Press, p. 70-126, 2005. <http://dx.doi.org/10.1201/9781439822395.ch5>.
- KNOTHE, G. Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 2, p. 193-200, 2001. <http://dx.doi.org/10.13031/2013.4740>.
- KNOTHE, G. Analysis of oxidized biodiesel by <sup>1</sup>H-NMR and effect of contact area with air. **European Journal of Lipid Science Technology**, v. 108, n. 6, p. 493-500, 2006. <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.200500345>.
- KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 7, p. 669-677, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.005>.
- KNOTHE, G. Determining the blend level of mixtures of biodiesel with conventional diesel fuel by fiber-optic near-infrared spectroscopy and <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance Spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v. 78, n. 10, p. 1025-1028, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-001-0382-0>.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron energy. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass & Bioenergy**, v. 20, n. 4, p. 317-325, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00095-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00095-7).
- NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A. A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v. 75, n. 12, p. 1775-1783, 1998. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-998-0331-1>.
- PETERSSON, G. A.; BENNETT, A.; TENSFELDT, T. G.; AL-LAHAM, M. A.; SHIRLEY, W. A.; MANTZARIS, J. A complete basis set model chemistry. I – The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, p. 2193, 1988. <http://dx.doi.org/10.1063/1.455064>.
- POKORNÝ, J.; SCHMIDT, S.; PARKÁNYIOVÁ, J. Ultraviolet-visible spectrophotometry in the analysis of lipid oxidation, in: A. Kamal-Eldin, J. Pokorný (Eds.), **Analysis of Lipid Oxidation**. Champaign, IL: AOCS Press, p. 17-39, 2005. <http://dx.doi.org/10.1201/9781439822395.ch3>.
- SANTOS, V. M. L.; SILVA, J. A. B.; STRAGEVITCH, L.; LONGO, R. L. Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: A DFT study. **Fuel**, v. 90, n.2, p. 811-817, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.017>.