

PRODUÇÃO DE UM BLEND DE ANTIOXIDANTES (FENOL-FOSFATO) DERIVADO DO CARDANOL PARA APLICAÇÃO EM ÓLEOS LUBRIFICANTES

Layane Rodrigues de Almeida (bolsista do PIBIC/UFPI), Maria Aleksandra de Sousa Rios (Orientador, Depto. de Química – UFPI)

Introdução

A fragilidade do óleo mineral de base naftênica em meio a altas temperaturas, na presença de oxigênio, metais (Cu e Fe) e umidade tem motivado o desenvolvimento de aditivos que controlem tal susceptibilidade à oxidação deste fluido lubrificante durante sua vida útil (RABELO NETO, 2004).

Neste contexto os autores avaliaram a potencialidade de biocompostos derivados do cardanol com ligantes de fósforo que leva a formação de antioxidantes organofosforados (RIOS, 2012), cuja estrutura possibilita sua atuação no mecanismo oxidativo de hidrocarbonetos como decompositores de hidroperóxidos, competindo com as moléculas do lubrificante pelos radicais reativos do processo de propagação (MATOS, 2011).

Assim, o presente trabalho propôs o monitoramento da área referente à banda de absorção da carbonila (importante composto gerado no processo oxidativo) compreendida na região do infravermelho como método de analisar o desempenho dos antioxidantes fosforado 1, blend 1 (cardanol hidrogenado + fosforado 1), e do comercial denominado tritolyl phosphate, frente ao progresso da ação termo-oxidativa tanto do óleo Naftênico Hidrogenado 20 – NH20, como do óleo Naftênico Hidrogenado 10 – NH10, cujas formulações foram submetidas ao teste de oxidação acelerada baseado no método ASTM-D2440.

Metodologia

Após o procedimento de síntese do blend de antioxidantes a partir do cardanol hidrogenado, fundamentada no mecanismo de reação por substituição nucleofílica (S_N2), parte do blend obtido foi submetida ao procedimento de cromatografia em coluna para separação do componente organofosforado. Em seguida, os produtos foram incorporados ao óleo NH20 nas proporções de 500, 1000 e 1500 ppm, enquanto que no óleo NH10 além dos produtos mencionados foi testado um antioxidante comercial denominado tritolyl phosphate, os quais foram acrescentados a este lubrificante na proporção de 1000 ppm apenas. Tais formulações foram impostas ao teste de oxidação acelerada baseado no método ASTM-D2440, cujo desempenho antioxidativa dos compostos foi monitorado através dos espectros de absorbância na região do infravermelho (IV) mais especificamente, a área correspondente à banda de absorção da carbonila compreendida entre $1820 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ (LOPES, 2004).

Resultados e Discussão

Durante o mecanismo oxidativo dos óleos naftênicos são formados compostos oxigenados como o peróxido de hidrogênio e compostos carbonilados⁵, como pode ser visto nos resultados alcançados com a varredura espectral na região do infravermelho, sendo ratificado que os

antioxidantes aditivados na proporção de 1000 ppm atuam de maneira mais eficiente, uma vez que em trabalhos anteriores foi constatado que o retrocesso oxidativo dos lubrificantes naftênicos se torna duradouro quando os antioxidantes são aditivados nos referidos óleos nesta proporção, havendo maior proveito do potencial antioxidativo das moléculas derivatizadas do cardanol hidrogenado.

Entretanto, a eficácia do sinergismo entre o cardanol hidrogenado e o fosforado 1, componentes do blend 1, foi preponderante tanto no NH20 (Figura 1) quanto no NH10 (Figura 2), inclusive em relação ao antioxidante comercializado, o tritoly phosphate.

Figura 1 – Espectros de absorvância na região do IV do NH20 aditivado e não aditivado após 72 horas de exposição ao teste termo-oxidativo

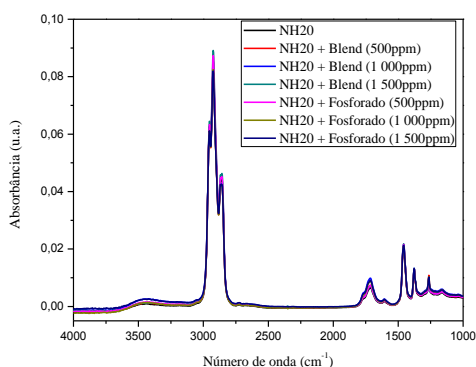
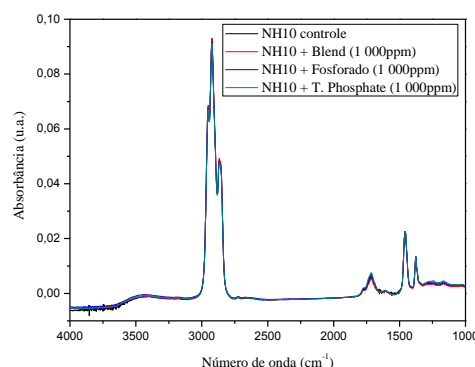


Figura 2 – Espectros de absorvância na região do IV do NH10 aditivado e não aditivado após 72 horas de exposição ao teste termo-oxidativo



Para melhor percepção da propagação de produtos carbonílicos formados ao longo do mecanismo oxidativo dos óleos naftênicos foi utilizado um artifício matemático que verifica a razão entre a área aditivada e não aditivada, o qual revelou que ao final de 72 horas de oxidação acelerada do óleo NH20 (Tabela 1) as formulações contendo o blend nas proporções de 1000 e 1500 ppm proporcionaram a redução de 80 e 10%, respectivamente, de produtos carbonilados formados, sendo que o mesmo fato não foi observado para o blend aditivado em 500 ppm, uma vez que este promoveu o aumento de 79% de produtos oxidativos contendo o grupamento carbonila.

Tabela 1 – Relação entre a área aditivada (Aa) e não aditivada (Ana) referente à carbonila nas amostras de NH20 + blend (1000 ppm) durante 72 horas de exposição ao teste termo-oxidativo.

Tempo de oxidação (h)	Aa/Ana
0	1,000
24	0,004
48	0,008
72	0,012

As formulações aditivadas com o fosforado nas proporções de 500 e 1500ppm também apresentaram o mesmo perfil das formulações aditivadas com 500ppm do blend, ao contrário do observado para o fosforado aditivado a 1000ppm.

Em trabalhos anteriores foi constatado que o retrocesso oxidativo dos lubrificantes naftênicos se torna duradouro quando os antioxidantes são aditivados nos referidos óleos na proporção de 1000ppm, havendo maior proveito do potencial antioxidativo das moléculas derivatizadas do cardanol hidrogenado. Partindo desta observação foi verificado que a ação combinada entre o cardanol hidrogenado e o fosforado promoveu maior resistência termoxidativa do NH10, tanto em relação ao antioxidante fosforado quanto em relação ao antioxidante comercializado, o triolyl phosphate.

Fato evidenciado com o cálculo da razão entre Aa/Ana das amostras a base de NH10 (Tabela 2), uma vez que enquanto o blend possibilitou a redução em 20% destes compostos após 72 horas de exposição ao procedimento termo-degradativo, tanto o antioxidante fosforado quanto o comercial causaram um aumento de 20% destes difusores oxidativos carbonilados.

Tabela 2 – Relação entre a área aditivada (Aa) e não aditivada (Ana) referente à carbonila nas amostras de NH10 + blend (1000 ppm) durante 72 horas de exposição ao teste termo-oxidativo.

Tempo de oxidação (h)	Aa/Ana
0	1,000
24	0,804
48	0,829
72	0,942

Com base nestas observações, constata-se que a multifuncionalidade do blend 1 (cardanol hidrogenado-fosforado) reforçou as características decompositoras de peróxidos e capturadoras de radicais em meio as condições de altas temperaturas e alto estresse, comparado a singularidade do fosforado 1 e do tritolyl phosphate.

Conclusão

Mediante os resultados apresentados, o blend (cardanol hidrogenado-fosforado 1) obteve melhor performance em relação ao fosforado 1 e ao tritolyl phosphate, fato útil e econômico para fins aplicativos uma vez que a possibilidade do processo de separação e/ou purificação, após a reação, é descartado. Desta forma, os biocompostos mostraram-se como alternativas promissoras no que tange o mercado de aditivos antioxidantes para óleos lubrificantes, pois apresentaram bom desempenho em meio às condições severas do ensaio termo-oxidativo em que foram submetidos.

Apoio: Grupo de Materiais e Bionanotecnologia. Laboratório de Análises de Combustíveis (LAPETRO). PIBIC/UFPI.

Referências Bibliográficas

LOPES, W. A., FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4. p. 670-673, 2004.

MATOS, P. R. R. Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes. 102 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2011.

RABELO NETO, R. C. et al. Thermo-oxidative stability of mineral naphthenic insulating oils: combined effect of antioxidants and metal passivator. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 7428-7434, 2004.

RIOS, M. A. S., MAZZETTO, S. E. **Procedimentos de preparação de aditivos organofosforado obtidos da modificação química do 3-n-pentadecilfenol para aplicação nos setores industriais.** BR. n. PI 0801708-5, 23 fev.2010.

RIOS, M. A. S., MAZZETTO, S. E. Thermal behavior of phosphorus derivatives of hydrogenated cardanol. **Fuel Processing Technology**, v.96, p. 1- 8, 2012.

Palavras-Chave: Cardanol. NH10. NH20.