

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS NOVOS COMPOSTOS ORGANOFOSFORADOS DERIVADOS DO LÍQUIDO DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU - LCC

Francisco Samuel da C. L. Batista (PIBITI/ CNPq), Maria Alexsandra S. Rios (DQ/UFPI)

Introdução

A cada dia, cresce a preocupação das indústrias petroquímicas com a melhoria no desempenho de seus produtos, gerando um grande incentivo para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos aditivos¹. Dentre esses aditivos, destacam-se os antioxidantes, uma vez que eles atuam no retardo e/ou minimização da taxa de degradação dos substratos orgânicos, tais como, óleos lubrificantes².

No mercado automotivo, os ésteres de fosfato encontram aplicação na formulação de óleos lubrificantes, atuam como antioxidantes decompondo peróxidos e hidroperóxidos, e também como aditivos de lubricidade³. Ésteres de fosfato também aplicam-se no setor agroquímico como inseticida, herbicida e fungicida⁴. Neste sentido, o LCC vem se destacando como recurso valioso para diversos setores industriais, com destaque para o cardanol, que devido à sua estrutura fenólica, possui aplicações como antioxidantes⁵. Assim, este trabalho objetivou a avaliação do comportamento térmico dos novos compostos organofosforados derivados do LCC.

Metodologia

As moléculas organofosforadas alquilfosfato 1, alquilfosfato 2 e fenilfosfato 1, foram submetidas a CG-EM para a verificação da pureza dos referidos compostos.

Foram realizadas análises de termogravimetria (TG) com atmosfera de N₂ e de ar sintético dessas moléculas, obtendo curvas TG/DTG, para verificação da perda de massa e cálculos de IPDT, além de análises via calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de N₂ onde estas foram aquecidas de 25°C a 500°C nas razões de 2,5°C min⁻¹, 5°C min⁻¹ e 10°C min⁻¹.

Resultados e Discussão

Os compostos apresentaram bons resultados para as suas temperaturas de início de degradação (T_{onset}), onde, na maioria destes, foram aproximadamente iguais ou superiores a 200°C (Tabela 1). Através dos cálculos das curvas de TG-DTG, estes compostos obtiveram temperaturas máximas de degradação (T_{max}) iguais ou superiores a 300°C (Tabela 1). Pelos cálculos de IPDT, se observa uma temperatura de estabilidade térmica em que 50% do composto é degradado, observou-se que todas as moléculas organofosforadas obtiveram temperaturas superiores a 345 °C (Tabela 2).

Tabela 1 - Avaliação térmica do alquilfosfato 1, alquilfosfato 2 e fenilfosfato 1 sob atmosfera inerte e oxidativa.

Composto	Nº de eventos	Atmosfera	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Massa (%)
Alquilfosfato 1	5	Ar	28,00	300,00	3,59
	2	N ₂	197,00	321,00	60,53
Alquilfosfato 2	2	Ar	216,00	306,00	84,30
	1	N ₂	226,00	307,00	97,52
Fenilfosfato 1	2	Ar	251,50	315,00	84,55
	1	N ₂	308,00	377,00	99,94

Fonte: (BATISTA, 2012)

Tabela 2 - Resultados do cálculo de IPDT para os termogramas dos organofosforados em diferentes atmosferas.

Composto	Atmosfera	IPDT (°C)
Alquilfosfato 1	Ar	472,78
	N ₂	455,72
Alquilfosfato 2	Ar	413,63
	N ₂	364,25
Fenilfosfato 1	Ar	423,82
	N ₂	346,33

Fonte: (BATISTA, 2012)

Através dos resultados demonstrados nas tabelas acima, pode-se observar que estes compostos são resistentes ao estresse térmico e potencialmente eficientes como aditivos de lubricidade, visto que evitam o contato destrutivo metal-metal e pelo fato de que as temperaturas ideais de trabalho dos motores giram em torno de temperaturas abaixo das obtidas para estes compostos⁶. Pode-se observar também que os compostos apresentaram valores distintos de T_{onset}, T_{max} e IPDT nas diferentes atmosferas, pois modificando-se alguns parâmetros experimentais na análise, esta apresenta diferentes resultados, como foi observado para os compostos em questão⁷.

Os organofosforados também apresentaram bons resultados de DSC, onde o alquilfosfato 1 apresentou em média 3 eventos térmicos em que, para o primeiro evento nas diferentes razões de aquecimento, a temperatura inicial de degradação (T_{onset}) ficou em torno de 250°C a 300°C, e temperatura de pico (T_{peak}) por volta de 265°C a 322°C. Observou-se também que o alquilfosfato 1 apresentou picos exotérmicos na razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, divergindo dos resultados em razões de aquecimento menores.

O alquilfosfato 2, apresentou basicamente eventos endotérmicos, onde esses foram mais perceptíveis na razão 2,5°C min⁻¹. Nesta apresentou quatro eventos térmicos, na razão 5°C min⁻¹ apresentou três eventos, e na razão 10°C min⁻¹ apresentou apenas dois eventos, onde as T_{onset} deste composto nas referidas razões ficam entre 250°C a 293°C e as T_{peak} entre 290°C e 326°C.

O Fenilfosfato 1 apresentou um pico endotérmico característico nas três razões de aquecimento, compreendido entre as temperaturas de 400°C e 450°C e as T_{onset} e T_{peak} para este evento característico ficaram entre 323°C a 418 °C e 412°C a 457°C, respectivamente. Notou-se que a 2,5°C min⁻¹ este composto apresentou uma série de pequenos eventos endotérmicos que em razões de aquecimento superiores, foram observados como sendo um grande evento endotérmico.

Assim, através resultados obtidos por DSC, pode-se observar que em razões de aquecimento menores, é possível uma melhor visualização dos eventos térmicos ocorridos na molécula, visto que em razões de aquecimento superiores, ocorre o mascaramento de eventos térmicos, dificultando uma análise mais apurada do comportamento térmico do composto em estudo⁸.

Conclusão

Com base nos resultados, pode-se constatar que modificando parâmetros experimentais das técnicas de análise térmica, estas podem apresentar diferentes resultados. Para as moléculas alquilfosfato 1, alquilfosfato 2 e fenilfosfato 1, pode-se constatar uma elevada estabilidade termo-oxidativa, indicando grandes potencialidades como aditivos de lubricidade.

Apoio

Os autores agradecem o apoio do LAPETRO, CNPq, FAPEPI, CAPES e ao PIBTI.

Referências

- 1 MAZZETO, S. E.; RIOS, M. A. S.; CARIOCA, J. O. B.; ARRAIS, G. B. **Obtenção de um organofosforado derivado do LCC com potencial aplicação antioxidante para indústria petroquímica.** In: 29ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2006, Águas de Lindóia, SP.
- 2 RIOS, M. A. S.; MAZZETTO, S. E.; CARIOCA, J. O. B.; ARRAIS, G. B. **Síntese de novos aditivos oriundos de fonte renovável para aplicação na indústria de derivados do petróleo.** In: 3º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005, Salvador, BA.
- 3 RIOS, M. A. S.; LOPES, A. A. S.; GONÇALVES, J. R.; OLIVEIRA, L. D. M.; MAZZETTO, S. E.; CARIOCA, J. O. B., **Avaliação da estabilidade térmica de compostos fosforados derivados do LCC com potencial aplicação antioxidante em substratos destinados a produção de óleos lubrificantes.** In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP.
- 4 DOMINGOS, J. B.; LONGHINOTTI, E.; MACHADO, V. G.; NOME, F. A química dos ésteres de fosfato. **Química Nova.** v. 26, n.5, p. 745-753, 2003.
- 5 FAÇANHA, M. A. R.; MAZZETTO, S. E.; LOPES, A. A. S.; ABREU, K. V.; CARIOCA, J. O. B. **Obtenção de um aditivo fosforado derivado do líquido da casca da castanha de caju – LCC.** In: XLVI Congresso Brasileiro de Química, 2006, Salvador, BA.
- 6 MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova,** v.32, n. 3, p. 732-741, 2009.
- 7 CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHERICE, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova.** v.18, n. 3, 1995.
- 8 BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T. ; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova.** v.25, n. 5, p. 849-855, 2002.

Palavras-Chave: Cardanol hidrogenado. Organofosforados. Análise térmica.