

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ANTIOXIDATIVO DE NOVOS COMPOSTOS EM GASOLINAS AUTOMOTIVAS

Michelle Sinara G. Dantas¹, Tereza Neuma de Castro Dantas¹, Afonso A. Dantas Neto¹, Claudia Verônica D'Ornellas², Juliana K. P. Alves¹, Indira C. C. da Costa¹ e Wagner G. Ribeiro¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamentos de Química e Engenharia Química, Lagoa Nova, s/n, CEP:59072-970 – Natal/RN – Brasil, michelle@eq.ufrn.br

² Petróleo Brasileiro S.A., Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Melo – Rio de Janeiro/RJ - Brasil

Resumo – Gasolinas, lubrificantes e produtos petroquímicos são geralmente instáveis na presença de oxigênio e posteriormente degradados pela auto-oxidação. Entre estes produtos, a gasolina se destaca em possuir maior instabilidade por ficar estocada durante algum tempo desde o tanque da refinaria até o tanque combustível do veículo. Consequentemente, vários aditivos são adicionados com o objetivo de inibir tal oxidação indesejável que leva à formação de goma.

Neste contexto, novos antioxidantes foram sintetizados, a partir do β -naftol e do cardanol hidrogenado, com estruturas químicas semelhantes aos antioxidantes comerciais usados em gasolina. As modificações pretendidas foram obtidas através de reações de substituição com os reagentes 2(etilamino)etanol e 2(dietilamino)etanol. Os novos compostos foram avaliados em amostras de nafta craqueada, de acordo com testes acelerados (Período de Indução e Goma Potencial) e testes de estocagem realizados à 43°C, onde a formação da goma é acompanhada por testes de estocagem (Goma Lavada e Cor ASTM).

Os resultados obtidos com os novos aditivos foram comparados com dois aditivos comerciais amplamente utilizados nas principais refinarias nacionais. Ao final deste estudo, o derivado do cardanol hidrogenado (AOC1) revelou-se um agente potencialmente antioxidativo, não só aumentando a estabilidade à oxidação como também inibindo consideravelmente a formação de depósitos na nafta amostrada.

Palavras-Chave: gasolina; antioxidante; estabilidade oxidativa, goma

Abstract – Gasolines, lubricants and petrochemical products are susceptible to oxidation and can be further decomposed by auto-oxidation. Among this products, the gasoline stands out by has higher instability when, during some time, stay storage since oil refinery tank until fuel tank. Consequently, several additives are added, with the aim of inhibiting this undesirable reaction, which forms gum.

This way, new antioxidants were synthesized, from β -naphthol and hydrogenated cardanol, with chemical structures of commercial antioxidants used in gasoline. The intended changes were obtained through amination and substitution reactions, using as reagents: 2-ethylamine-ethanol and 2-diethylamine-ethanol. Additives were evaluated in a catalytically cracked naphtha sample, according to accelerated (Induction Period and Potential Gum) and storage tests performed at 43°C (Gum Washed and Color darkening).

The obtained results with the new additives were compared with two commercial antioxidants largely used in the main national refineries. Finally, this study showed the hydrogenated cardanol derived (AOC1) as antioxidative potentially agent because increased the oxidation stability and inhibited strongly the deposits formation in cracked naphtha.

Keywords: gasoline, antioxidant, oxidative stability, gum

1. Introdução

A gasolina automotiva, desde a sua produção até a queima nos motores, pode ficar estocada por algum tempo no tanque da refinaria, da distribuidora, do posto de serviço e até mesmo no próprio tanque de combustível do veículo. Durante este período a gasolina sofre uma degradação natural, comumente denominada de oxidação, cuja velocidade depende da sua composição química, que pode ser bastante variável em função do petróleo que deu origem e do processo de produção (Petrobrás, 2001; La Puente & Sedran, 2004). Além da composição, o contato com o oxigênio do ar, a temperatura e a exposição à luz também interferem no fenômeno da oxidação (Owen & Coley, 1995). O principal produto de oxidação da gasolina é a goma, substância que normalmente está dissolvida no combustível mas que, quando este é totalmente evaporado, permanece nas superfícies como uma resina aderente e insolúvel. Segundo D'Ornellas (1996), este fenômeno evaporativo ocorre diversas vezes no sistema de combustível dos motores, propiciando as condições para o acúmulo deste material, que pode acarretar desde problemas de regulação dos motores até aprisionamento da haste das válvulas de admissão.

Aditivos antioxidantes são utilizados em correntes instáveis que compõem o *pool* da gasolina com o objetivo de retardar a formação de goma. Também são conhecidos como inibidores de oxidação e atuam interrompendo as reações em cadeia via radicais livres no fenômeno da oxidação de hidrocarbonetos. De acordo com a literatura (Matsuura e Ohkatsu, 2000; Ohkatsu e Nishiyama, 1999) existem dois tipos principais de antioxidantes utilizados – as diaminas aromáticas e os alquilfenóis.

Dentro deste contexto, este estudo tem como objetivo acompanhar o potencial antioxidativo de quatro compostos experimentais, derivados do β -naftol e do cardanol hidrogenado, adicionados à gasolina automotiva juntamente com outros dois aditivos comerciais. Estas análises, realizadas em alíquotas de nafta craqueada contendo os antioxidantes experimentais e os comerciais, consistem em quantificar a goma formada através dos ensaios acelerados da Goma Potencial e Período de Indução e por meio dos testes de estocagem da Goma Lavada e Cor ASTM.

2. Procedimento Experimental

2.1. Obtenção dos Compostos Experimentais

Foram realizadas algumas transformações químicas nos compostos β -naftol e cardanol hidrogenado para a obtenção de quatro produtos experimentais. A Tabela 1 mostra a estrutura química destes novos derivados, processos de obtenção, reagentes utilizados e rendimentos reacionais.

Tabela 1. Detalhamento dos novos produtos obtidos

Produto	Estrutura química	Processo de obtenção	Reagente utilizado	Rendimento reacional (%)
6-(N-etil,N-etilamino)- β -naftol (AO1)		Reação de substituição	2(etilamino)etanol	80,4
6-(N-etil,N-dietilamino)- β -naftol (AO2)		Reação de substituição	2(dietilamino)etanol	82,85
6-(N-etil,N-etilamino)-pentadecilfenol (AOC1)		Reação de substituição	2(etilamino)etanol	87,4
6-(N-etil,N-dietilamino)-pentadecilfenol (AOC2)		Reação de substituição	2(dietilamino)etanol	79,18

2.2. Avaliação da Performance Antioxidante dos Produtos

Por se tratar de novos materiais para uso na indústria de combustíveis, os produtos sintetizados foram submetidos a testes em amostras de craqueamento catalítico. Alíquotas de nafta forma coletadas na saída da unidade industrial, em frascos contendo soluções de aditivos a uma concentração de 30mg/l. Foi também coletada uma amostra de nafta sem adição de antioxidante (branco) para avaliar o comportamento das demais alíquotas. As amostras foram submetidas a ensaios acelerados de estabilidade oxidativa tais como Goma Potencial 4h (ASTM D 873 modificado) e Período de Indução (ASTM D 525) e ao mesmo tempo, foram dispostas a testes de estocagem a 43°C durante 24 semanas, o que corresponde a uma oxidação menos acelerada que os ensaios citados anteriormente. Durante a estocagem, a cada duas semanas, todas as amostras foram analisadas quanto ao resíduo solúvel por meio da determinação da Goma Lavada (ASTM D 381) e quanto ao escurecimento por meio da Cor ASTM (ASTM D 1500). Os resultados encontrados foram comparados aos obtidos com dois aditivos comerciais: um do tipo PDA (Para-fenilenodiamina), utilizado pela refinaria no momento da amostragem e outro do tipo fenólico, Di-terc-butil-p-cresol (DBPC), que confere excelentes resultados quando usados em produtos petroquímicos.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estabilidade Oxidativa a Partir dos Ensaios Acelerados

O ensaio da Goma Potencial 4h (GP) estabelece a tendência de formar goma e outros sedimentos sob condições aceleradas em motores automotivos e turbinas de aeronave. Os resultados registrados em forma de gráfico na Figura 1 facilitam a interpretação, onde cada barra corresponde a média dos valores encontrados para cada produto, inclusive os comerciais.

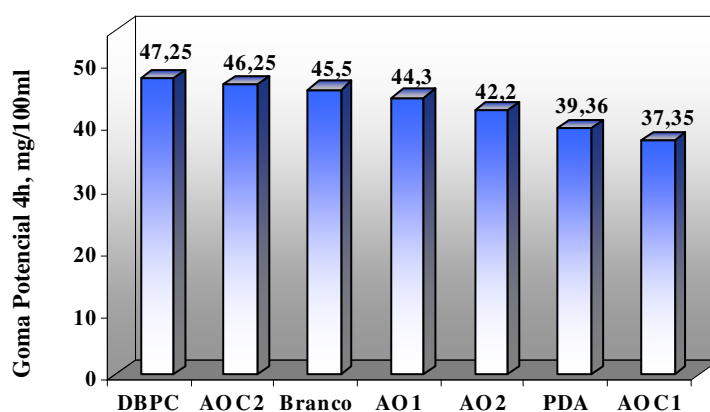


Figura 1. Desempenho antioxidante dos produtos para o ensaio da goma potencial

É possível observar, na Figura 1, que o composto AOC1 não só apresentou um resultado superior ao aditivo comercial DBPC como também compatível ao PDA, uma vez que este ensaio quantifica o teor de depósitos formados no final da amostragem.

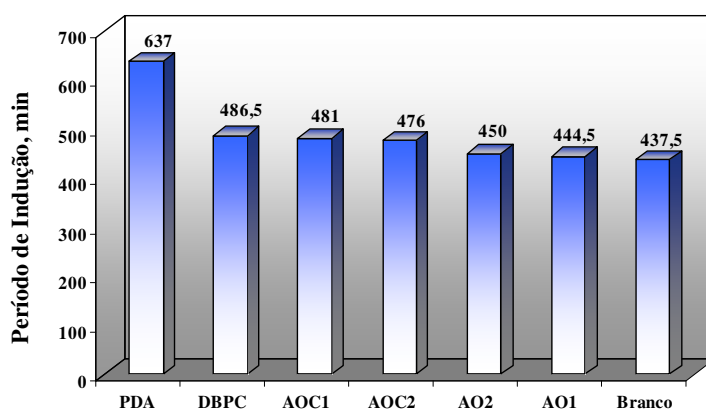


Figura 2. Desempenho antioxidante dos produtos para o ensaio do período de indução

De acordo com Ohkatsu e Nishiyama (1999), um antioxidante fenólico captura diretamente radicais peroxi formados durante a degradação e quebra a reação em cadeia da auto-oxidação. Isto é explicado, segundo Matsuura e Ohkatsu (2000), através do caráter eletro-doador do substituinte (nas posições *orto* e/ou *para*) aumentar a densidade eletrônica ao redor do oxigênio do fenol, resultando em uma alta potencialidade para capturar outros radicais formados durante o processo oxidativo. Diante dessa abordagem, é possível observar que dentre os compostos experimentais substituídos com 2(dietilamino)etanol (AO2 e AOC2), na Figura 1, apenas o AO2 conseguiu diminuir a quantidade de goma formada, o antioxidante AOC2 aumentou o valor em relação ao AOC1, composto substituído com 2(etilamino)etanol.

O método do Período de Indução (PI) determina a estabilidade da gasolina na sua forma acabada, sob condições aceleradas. A Figura 2 mostra o aditivo PDA com o melhor desempenho para este parâmetro, uma vez que quanto maior o valor obtido, maior o tempo para iniciar a oxidação e, portanto, mais estável é a gasolina. Contudo, sabe-se que certos compostos ácidos, tais como fenóis naturalmente presentes na gasolina, podem ter comportamento inibidor de oxidação no teste do PI, comportamento este que não se reproduz no envelhecimento natural do combustível (Schrepfer e Stansky, 1980). De certa forma estes compostos mascaram o resultado do teste do PI, o que não se verifica com a GP.

Os testes acelerados não apresentam respostas consistentes entre si, ou seja, verificam-se desempenhos contraditórios entre os novos aditivos analisados; além disso, esta observação afasta a teoria de que quanto mais volumosos forem os substituintes inseridos ao anel fenólico melhor a sua estabilidade. É importante enfatizar que as hidroxilas existentes nas estruturas químicas dos antioxidantes devem ser ativadas para reagir, rapidamente, com os radicais livres existentes na gasolina. Isso justifica o melhor resultado do composto AOC1 ao AOC2, por exemplo, pois aumenta a densidade eletrônica ao redor do seu grupo substituinte facilitando a doação do átomo de hidrogênio.

3.2. Estabilidade Oxidativa a Partir da Estocagem

Recomenda-se como procedimento para a avaliação do desempenho de antioxidantes usar os ensaios GP e PI como testes indicativos (“screening”) e que os resultados mais promissores sejam comprovados por meio dos testes de estocagem. Segundo D’Ornellas (1996), considera-se que uma amostra será estável por 24 semanas à temperatura ambiente se for estável por 8 semanas à 43°C. A Figura 3 mostra o perfil delineado por cada aditivo analisado durante 24 semanas, à 43°C.

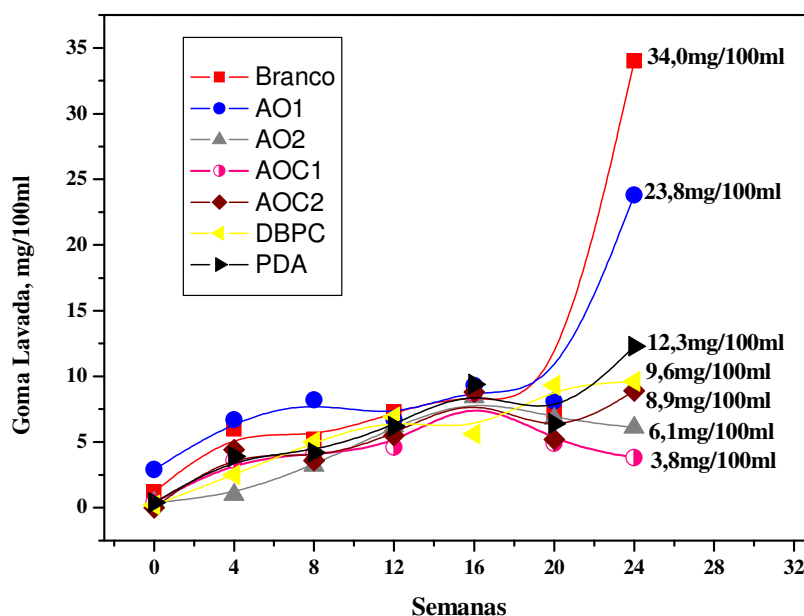


Figura 3. Perfil antioxidante dos produtos durante a estocagem para o ensaio da goma lavada

Fazendo uma análise da Figura 3 pode-se constatar que o composto experimental AOC1 apresentou a menor quantidade de goma formada ao final da estocagem, cujo comportamento antioxidativo foi indicado pelo ensaio da GP (Figura 1). Observa-se também, que o perfil delineado entre todas as amostras estocadas mostram uma diferença considerável, apenas, entre a 20ª e 24ª semanas, onde a amostra sem antioxidante (branco) destaca-se por acelerar o processo oxidativo que leva a formação de resinas (34mg/100ml). Outra abordagem relaciona diretamente os resultados favoráveis obtidos pelos novos antioxidantes, exceto o AO1, em relação aos produtos comerciais PDA e DBPC, onde este último ocupa lugar de destaque entre as formulações de aditivos na indústria petroquímica. É importante registrar

um produto é considerado como bom inibidor oxidativo se a quantidade de goma formada ao final da estocagem for menor que 5mg/100ml (D'Ornellas, 1996); portanto, é possível afirmar que o composto experimental AOC1 apresenta excelentes características antioxidantes.

A análise da Cor ASTM confirma os resultados mostrados durante a análise da goma lavada, pois acompanha a degradação da gasolina através do escurecimento da cor, ou seja, quanto maior a quantidade de goma formada maior o valor obtido por este ensaio. Conforme pode ser observado na Figura 4, a cor apresentou os mesmos valores para o branco, o AO2 e o AOC2, uma leve variação nos valores registrados para os antioxidantes comerciais PDA e DBPC e menores resultados para os compostos AO1 e AOC1, o que comprova que o novo composto derivado do cardanol hidrogenado -AOC1- realmente inibe a formação de depósitos.

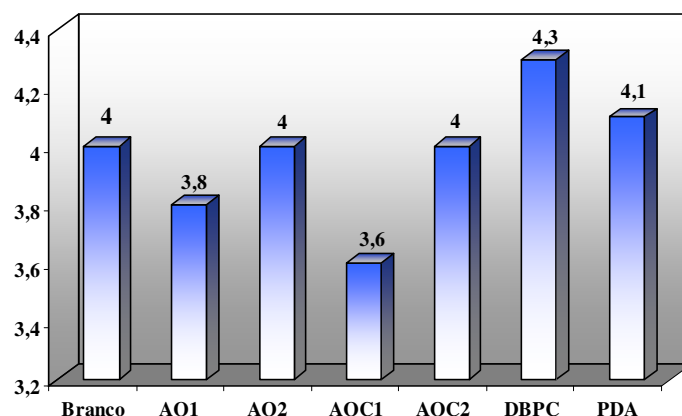


Figura 4. Perfil antioxidante dos produtos durante a estocagem para o ensaio da cor ASTM

4. Conclusões

Este estudo apresenta os resultados da obtenção de quatro novos compostos para uso na indústria de combustíveis como antioxidantes.

Dentre os produtos estudados, o derivado alquil-aminado do cardanol hidrogenado (AOC1) destaca-se em todos os ensaios realizados por apresentar melhores características antioxidantes, principalmente quando comparado ao DBPC.

A influência dos grupos substituintes volumosos, nos novos compostos, neste estudo não melhorou a estabilidade oxidativa, no máximo estabilizou a formação de goma.

Através da aplicação prática deste trabalho é possível correlacionar dados existentes na literatura que afirmam que aminas aromáticas e fenóis substituídos funcionam como excelentes antioxidantes. No entanto, ainda é desconhecida a influência teórica que dois grupos fenólicos conjugados exercem como inibidor oxidativo, uma vez que os aditivos obtidos neste estudo possuem tal estrutura química e apresentam resultados superiores aos demais aditivos comerciais.

5. Agradecimentos

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Melo – CENPES.
À Agência Nacional de Petróleo (ANP) – PRH/14

6. Referências

- DE LA PUENTE, G.; SEDRAN, U. Formation of gum precursors in fcc naphthas. *Energy & Fuels.*, v. 18, p. 460-464, 2004.
- D'ORNELLAS, C. V. Estabilidade à oxidação da gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL 1996. Rio de Janeiro, 1996.
- MATSUURA, T., OHKATSU, Y. Phenolic antioxidants: effect of θ -benzil substituents. *Polymer Degradation and Stability*, Japan: Elsevier Science, 70(2000), 59-63, 2000.
- OHKATSU, Y., NISHIYAMA, T. Phenolic antioxidants – effect of ortho-substituents. *Polymer Degradation and Stability*, Japan: Elsevier Science, 67 (2000), 313-318, 1999.
- OWEN, K., COLEY, T. *Automotive fuels reference book*, 2ed., U.S.A.: SAE Publications Group, (9), 223-245, 1995.
- PETROBRAS. Disponível em :www.br-petrobras.com.br/bus/prod/prod13.html Acesso: 28 jan. 2001.