

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE ADITIVO ORIUNDO DE FONTE NATURAL E RENOVÁVEL

Elizabete Araújo Carneiro, Ada Amélia Sanders Lopes, João José Hiluy Filho,
Selma Elaine Mazzetto, José Osvaldo Beserra Carioca

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, bloco 719,
Avenida Mister Hull, s/n, Fortaleza, Ceará, elizabeteace@yahoo.com.br

Resumo – Os aditivos são formulações químicas ou uma mistura de compostos, com funções específicas em determinados produtos. Neste contexto, estão os aditivos com características oxidantes, que têm como principal função a prevenção da oxidação em compostos orgânicos produzidos pela indústria do petróleo. Este trabalho tem como objetivos a utilização de matéria prima regional, Líquido da Casca da Castanha do caju (LCC), para o desenvolvimento da química fina através da agregação de valor de um insumo. Um dos principais constituintes do LCC, o Cardanol, foi utilizado como precursor para a síntese de um aditivo, objetivando o seu uso em óleos lubrificantes. Atualmente, quase todo LCC é exportado sob forma bruta, para receber derivação química no exterior, retornando na forma de produto de alto valor agregado. O composto foi sintetizado de acordo com estudos prévios para otimização da síntese. As análises via RMN demonstraram valores coincidentes com a estrutura da molécula. Nos espectros de infravermelho, também pôde ser verificado o aparecimento de uma banda de estiramento na região de 750 cm^{-1} , característica da molécula desejada. O cromatograma (GC/MS) apresentou um pico de 456 g/mol , correspondente à massa molecular do composto em estudo. As análises foram realizadas em balança termogravimétrica, para verificação da capacidade antioxidante do aditivo. Os resultados obtidos para o óleo naftênico NH 20, cedido pela LUBNOR/Petrobrás para realização dos testes, foram bastante satisfatórios.

Palavras-Chave: aditivo; Cardanol; antioxidante

Abstract – Additives are chemical formulations or mixture of compounds, with specific functions to be incorporated in some products. In this context, there are the antioxidants. Their main property consists of the prevention of oxidation in petroleum hydrocarbons. This work aims to propose new technologies for a regional raw material, the Cashew Nut Shell Liquid (CNSL). One of the principal constituents of CNSL, Cardanol, was used as precursor for the synthesis of an additive objecting the use in lubricating oils. This can be a start point to produce fine chemicals by increasing the economic value of its products. Nowadays, practically all the CNSL is exported as raw material to be processed overseas. The compound was synthesized in agreement with previous studies for optimization of the synthesis. The analysis from RMN demonstrated coincident values with the structure of the molecule. In the infrared spectra can also be verified by the appearance of a stretching band in area of 750 cm^{-1} . The chromatogram (GC/MS) presented satisfactory data for the appearance of the peak molecular mass of 456 g/mol of the composition in study. The analysis were realized in thermogravimetric balance for verification of the antioxidant capacity of it. Satisfactory results were showed for the oil NH 20, given by LUBNOR/Petrobras, for accomplishment of the tests.

Keywords: additive, Cardanol, antioxidant

1. Introdução

A crescente preocupação das indústrias de derivados do petróleo com a melhoria do desempenho de seus produtos (lubrificantes, graxas, gasolinas e etc) vêm incentivando várias pesquisas em diversos setores, no sentido de obter melhorias para atender as necessidades do mercado exigente e competitivo e, também, de minimizar o impacto da atividade química ao meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo desenvolver um aditivo a partir de fonte alternativa natural e renovável, visando a inserção de um novo produto “quimicamente limpo” no mercado industrial, para aplicação em óleos. A produção nacional destes aditivos é uma alternativa bastante promissora para a indústria petrolífera, que ainda importa os componentes para suas formulações. Esse fator mostra um potencial aberto para a síntese desses compostos no país, o que traria inúmeras vantagens para o Brasil em nos aspectos social e econômico, representando desenvolvimento para a região Nordeste.

1.1. Óleos lubrificantes

A principal função de um lubrificante é a formação de uma película que impede o contato direto entre duas superfícies que se movem relativamente entre si. Com isso, o atrito entre as partes é reduzido a níveis mínimos quando comparado ao contato direto, exigindo uma menor força e evitando o desgaste dos corpos.

Os óleos minerais são obtidos a partir da destilação do petróleo. Suas propriedades dependem da natureza do óleo cru, cuja composição, muito variada, é formada por grande número hidrocarbonetos, pertencentes a três classes: Parafínicos, Naftênicos e Aromáticos.

1.2. Líquido da Casca da Castanha do Caju

A agroindústria do caju é de extrema importância para o Estado do Ceará e o Líquido da Casca da Castanha de caju – LCC é obtido em larga escala como subproduto nas indústrias de beneficiamento da castanha, sendo geralmente exportado a preços ínfimos. O LCC é um fluido viscoso, castanho-escuro e constitui uma das principais fontes vegetais, conhecida, de compostos monofenólicos com cadeias laterais de 15 átomos de carbono, possuindo diferentes graus de insaturação (Tyman, 1989; Gonsalves, 1980). Diante de suas características, esses derivados apresentam aplicabilidade como antioxidante, e vem se constituindo em importante matéria-prima para a indústria de aditivos (Carioca, 2003). A composição do LCC varia de acordo com a origem e com o processo de extração. O LCC técnico (comercial), que é extraído por tratamento térmico da castanha, é constituído principalmente de Cardanol e de Cardol.

1.3. Aditivos

Os aditivos são produtos químicos com funções específicas, produzidos pela indústria de química fina, com alto valor agregado. A utilização destes aditivos intensifica propriedades já existentes ou conferem novas características aos substratos orgânicos. Nos produtos derivados do petróleo são utilizados aditivos em pequenas quantidades, seja para impedir a sua deterioração ou para estabilizar as suas propriedades, principalmente a cor e a viscosidades, o que garante a sua estabilidade.

Os antioxidantes são agentes que retardam a decomposição por oxidação do óleo, adiando o seu espessamento e a formação de compostos ácidos, borras, lodos e vernizes. Um óleo exposto ao ar tende a se oxidar devido à presença do oxigênio. Esta oxidação se processa lenta ou rapidamente conforme a natureza do óleo.

O uso de aditivos antioxidantes em óleos lubrificantes melhora o desempenho dos motores e aumenta a vida útil de peças e equipamentos. A atividade antioxidante dos derivados do Cardanol é comparada a de produtos comerciais, a diferença reside no fato dos aditivos usados serem poluentes quando comparados aos derivados do LCC, de origem vegetal e, conseqüentemente, biodegradáveis.

1.4. Análise Termogravimétrica

As análises térmicas permitem avaliar propriedades de uma substância em função do tempo ou da temperatura. Neste último caso, é feito o aquecimento a uma taxa fixa de variação de temperatura. A Termogravimetria (TGA) é um método para determinação da taxa de decomposição de substâncias. É bastante utilizada no estudo da eficácia da aplicação de aditivos em materiais orgânicos quando se deseja avaliar a estabilidade térmica e oxidativa destes.

2. Metodologia

O Cardanol, oriundo da destilação do LCC numa unidade piloto nas dependências do laboratório, é submetido à reação de hidrogenação catalítica, utilizando como catalisador o níquel de Raney. Deste modo, é obtido o Cardanol hidrogenado (3-n-pentadecilfenol) ou 3-PDP, que é o precursor para o aditivo.

Inicialmente foram feitos testes de solubilidade em clorofórmio com os reagentes a serem utilizados. Para a síntese foi montado um sistema de refluxo. Foram adicionados ao solvente, sob aquecimento e agitação constante: 3-PDP, hidróxido de sódio (NaOH) e o ligante, com temperatura constante, em torno de 60° C. O monitoramento da síntese foi através de Cromatografia em Camada Delgada (CCD), usando como eluente uma mistura de diclorometano/álcool metílico (9:1). Após 3h de reação não mais se observou uma mancha relativa ao 3-PDP. Submeteu-se o produto a uma extração por solvente utilizando solução de H₂SO₄ (5%) e, em seguida, com água

destilada. Após lavagem, o produto foi seco com Na_2SO_4 anidro e rotoevaporado para eliminação do solvente. Obteve-se um óleo de coloração amarelo escuro. O produto foi submetido à purificação através da técnica de Cromatografia em Coluna (CC) usando sílica gel e utilizando como fase móvel clorofórmio. Os métodos instrumentais de análise química, utilizados para a caracterização foram: Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IR), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Cromatografia.

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento Shimadzu, com fluxo de ar sintético de 50 mL/min, na taxa de aquecimento constante de 10°C/min . Como substrato foi utilizado o óleo lubrificante naftênico NH20 produzido e cedido pela unidade da Petrobrás, Lubrificantes e Asfaltos do Nordeste, LUBNOR. Foi feita a TGA do óleo puro e do óleo com 1,5% de aditivo em peso.

3. Resultados e Discussões

A síntese acontece em duas etapas (figura 1). A primeira é a formação do fenato de sódio, o intermediário, e a segunda é obtenção do produto tiofosforado, aditivo. Os resultados mostraram-se bastante satisfatórios, com relação ao tempo e ao rendimento de reação.

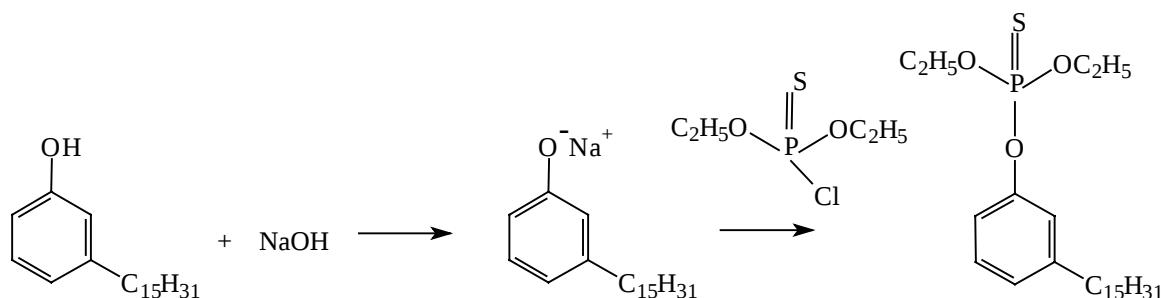


Figura 1. Reação completa para a obtenção do aditivo tiofosforado.

As análises via RMN de ^1H e ^{13}C , demonstraram valores coincidentes com a estrutura da molécula desejada. A tiofosforação da molécula pôde ser comprovada na análise via RMN de ^{31}P pela diferença das regiões de deslocamento químico em que aparece o “P” do ligante livre ($\delta = 69,201$ ppm) e o do produto formado ($\delta = 64,257$ ppm), conforme figura 2.

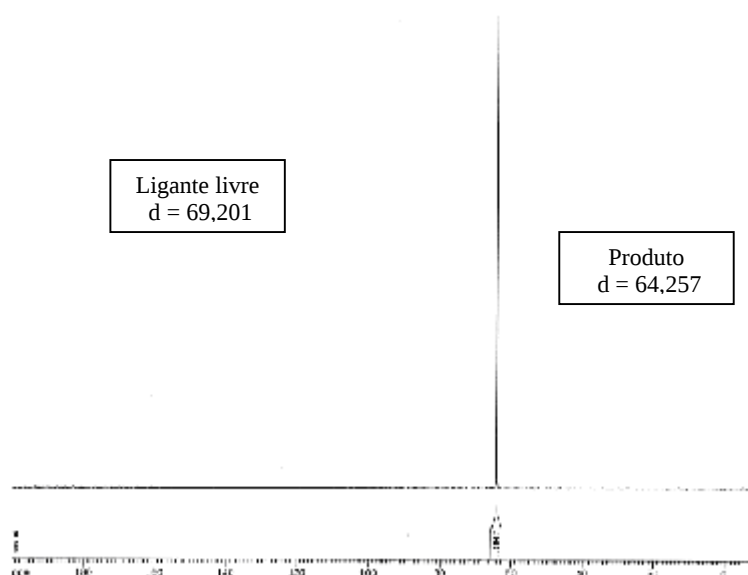


Figura 2. RMN ^{31}P para o produto tiofosforado.

Nos espectros de infravermelho, a comprovação da coordenação do ligante ao oxigênio do grupamento fenólico, também pôde ser verificada pelo aparecimento de uma banda de estiramento na região de 750 cm^{-1} ,

característica da molécula sintetizada (figura 3). O cromatograma (GC/MS) apresentou dados satisfatórios devido o aparecimento do pico referente à massa molecular de 456 g/mol do composto em questão, ver figura 4.

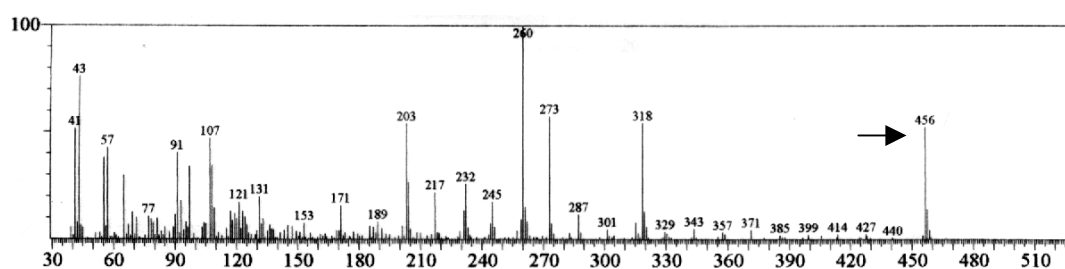


Figura 3. Espectro de IR para o produto tiofosforado

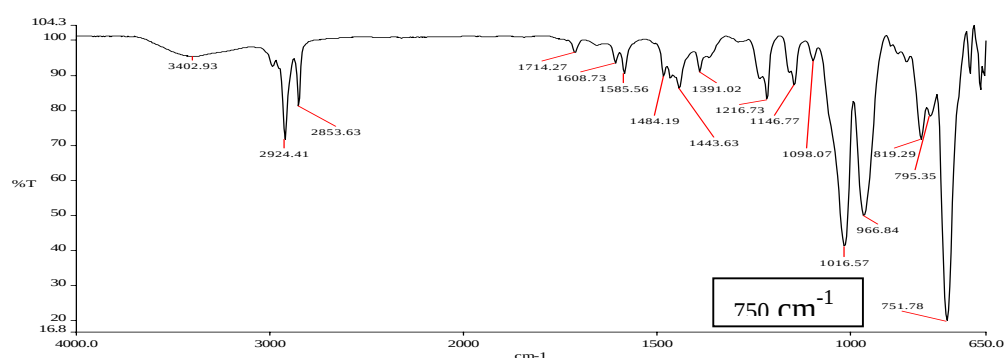


Figura 4. Perfil GC/MS do produto tiofosforado.

Os gráficos da termoaanálise para o antioxidante tiofosforado obtidos estão apresentados abaixo, a figura 5 mostra o comportamento do óleo NH20 e a figura 6 mostra a DTGA para que se possa verificar a temperatura em que o evento de perda de massa é mais significativo. O óleo NH 20 puro apresenta uma perda significativa a uma temperatura de 250° C. Após a aditivação, os eventos de perda ocorreram a temperaturas mais altas, o mais importante deles, a 265° C. Pela observação dos gráficos podemos afirmar que a adição do aditivo tiofosforado ao óleo NH20 retardou a sua oxidação.

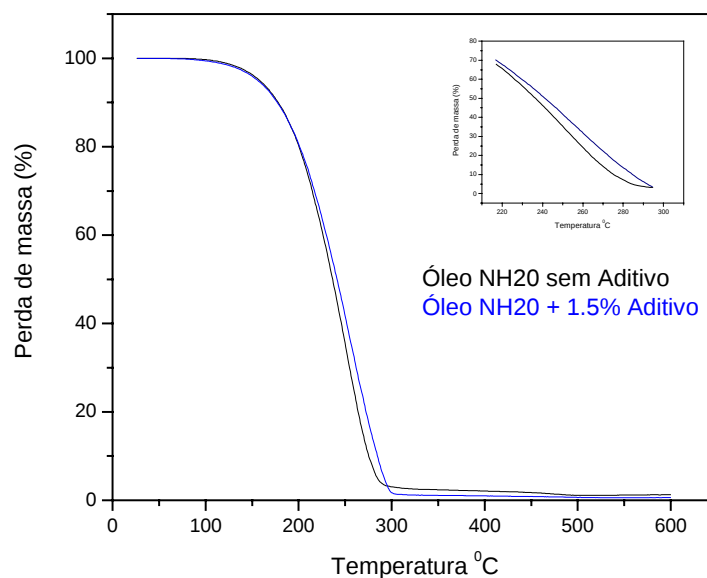


Figura 5. Gráfico da % da perda de massa versus temperatura.

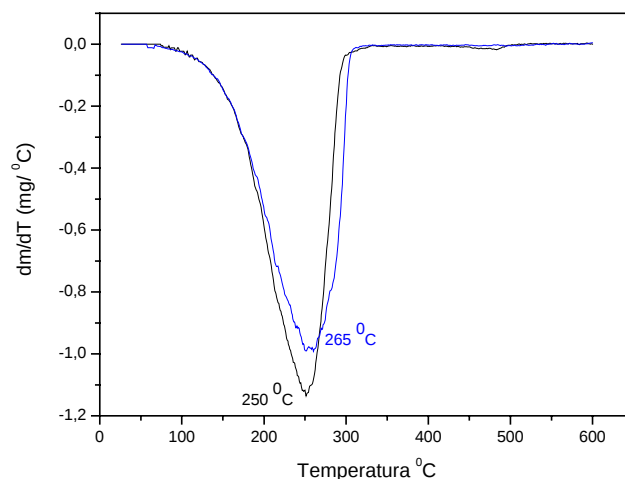


Figura 6. DTGA referente ao óleo NH20.

4. Conclusão

A primeira etapa da reação, que é formação do intermediário, é a etapa determinante e assim, podemos observar que sem a formação da espécie iônica não há obtenção do produto. O tempo de reação, o qual pode-se obter a melhor conversão, foi de $t = 3h$. Os resultados obtidos através das análises, mostraram-se compatíveis com a estrutura da molécula desejada.

As análises termogravimétricas realizadas apresentaram resultados bastante satisfatórios para o óleo naftênico NH20. Após ser aditivado, este apresentou o evento principal de perda de massa em uma temperatura mais elevada que aquela no óleo sem aditivo.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao PRH/ANP pelo apoio financeiro, ao Laboratório de Desenvolvimento de Produtos e Processos (LDPP), à Central Analítica do Parque de Desenvolvimento Tecnológico (PADETEC) pelas análises de IR e GC/MS, ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREM) pelas análises de RMN e à Petrobrás/LUBNOR por ter cedido o óleo NH20 para os experimentos.

6. Referências

- ANTONY, R., PILLAI, C. K. S., Synthesis and Thermal Characterization of Chemically Modified Cardanol Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 49, p. 2129-2135, 1993.
- ATTANASI, O., FILIPPONE, P. E GASSI, M. Synthesis of Some Derivatives of Cardanol: Phosphorus and Sulfur, v. 25, p. 63-65, 1988.
- BANSAL V., DOHHEN K.C., SARIN R., SARPAL A.S., BHATNAGAR K., Sulphur-phosphorus components in gear oils, Part 1, oxidation stability studies by ^{31}P -NMR spectroscopic techniques, *Tribology International*, v. 35, 819-828, 2002.
- CARIOCA, J. O. B. Ciência Hoje, Seção Especial Petróleo e Gás Natural, v. 32, n. 189, São Paulo, 2003.
- CARIOCA, J.O.B., ATTANAZZI, O., CORREA, R.G., FILIPPONE, P. ARAUJO R.F., HILUY FILHO, J.J. CORREA, R. Towards Green Additives for Fuel and Lubricating Based on Cardanol, *1st Italian-Argentinean Seminar on Green Chemistry Veneza*, 2002.
- FIOCCO, R.J. E LEWIS A. Oil Spill Dipersants Pure and Applied Chemistry, v. 71 n 1, p. 27-42, 1999.
- GONSALVES, A. M. A. R., COSTA, A. M. B. S. R. C. S. Revista Portuguesa de Química, v. 22, p. 97, 1980.
- SHELTON, H. Diesel Additives to Improve Fuel Quality Lubrification, v. 76, n 2, p. 1-12, 1990.
- TYMAN, J. H. P., JOHNSON, R. A., ROCKGAR, R. J. *American Oil Chemistry Society*, v. 66, n. 4, p. 553, 1989.