

AVALIAÇÃO ANTIOXIDATIVA DE DERIVADOS DO β -NAFTOL APLICADOS A LUBRIFICANTES

Michelle Sinara Gregório Dantas^{1*}, Érika Cristina Lourenço de Oliveira², Tereza Neuma de Castro Dantas³,
Afonso Avelino Dantas Neto²

¹Departamento de Engenharia e Arquitetura – Universidade Salvador – UNIFACS – Avenida Cardeal da Silva, 132, 40.220 -141, Salvador – Ba, Brasil. Autor correspondente*: e-mail michelle.dantas@unifacs.br

²Universidade 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

³Faculdade Natalense para o Desenvolvimento do Rio Grande do Norte – FARN – R. Profª. Eliane Barros, 2000, Tirol - Natal/RN, CEP: 59.014-540

Estabilidade à oxidação é um dos requisitos de grande importância na formulação de óleos básicos lubrificantes. Aditivos antioxidantes são agentes químicos que retardam a decomposição por oxidação do óleo, adiando o seu espessamento e a formação de compostos ácidos, borras, iodios e vernizes, que se apresentam como materiais insolúveis aderidos às paredes dos motores. Estudos sobre a composição desses compostos insolúveis indicam que eles são derivados de reação de polimerização por condensação e, normalmente, causam um efeito adverso sobre o desempenho do lubrificante através da formação de radicais livres. Dessa forma, substituintes aminados inseridos a compostos fenólicos e hidronaftalenos modificados quimicamente têm sido empregados extensivamente como antioxidantes em materiais orgânicos devido fortes interações existentes entre essas moléculas e os radicais livres presentes nos óleos. Moléculas modificadas quimicamente, a partir do β -naftol, vêm sendo empregadas como inibidores oxidativos em gasolinas por apresentar estruturas químicas semelhantes a dos antioxidantes comerciais existentes atualmente. Diante dessas características, os derivados AO1 [(N-etil,N-etilamino)- β -naftol], AO2 [(N-etil,N-dietilamino)- β -naftol] e AO3 (Amino- β -naftol) foram adicionados, neste trabalho, a óleos lubrificantes para avaliação dos seus empregos como possíveis inibidores oxidativos. Para efeitos de comparação os antioxidantes comerciais DBPC [2,6-diterbutil-(4-metil)-p-cresol] e PDA (N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina) foram submetidos, juntamente com os compostos experimentais, a testes de quimioluminescência (CL-400) e bomba rotatória (ASTM D 2272) que medem a estabilidade oxidativa de aditivos em lubrificantes. O resultado apresentado para o derivado AO1 (550 min) mostrou resultado promissor, não somente, frente aos demais derivados AO2 (180 min) e AO3 (96 min) como também aos antioxidantes comerciais DBPC (260 min) e PDA (400 min) para o ensaio da bomba rotatória.

Estabilidade oxidativa, lubrificantes, antioxidantes, bomba rotatória, quimioluminescência

1. INTRODUÇÃO

Os óleos lubrificantes têm por finalidade principal reduzir o atrito e, conseqüentemente, o desgaste entre superfícies com movimentos relativos. Além dessa propriedade, os lubrificantes devem proteger contra a corrosão, refrigerar o equipamento, manter-se em boas condições de fluxo e, especialmente em motores de combustão interna, remover os resíduos da combustão, mantendo-os dispersos no óleo lubrificante.

Para atender tais requisitos, os óleos lubrificantes automotivos são formulados com óleos básicos e aditivos. A introdução dos aditivos aos lubrificantes tem como finalidade agregar a estes importantes características, como dispersância ou dispersividade, detergência inibidora, antidesgaste, antioxidante, anticorrosiva, antiespumante, modificar a viscosidade, emulsionar, baixar o ponto de fluidez, adesividade etc. A quantidade de aditivos pode variar, em média, de 0,5 a 28% em volume.

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o potencial antioxidativo de moléculas derivadas do β -naftol para utilização na formulação de aditivos usados em lubrificantes.

2. REVISÃO DA LITERATURA

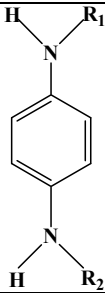
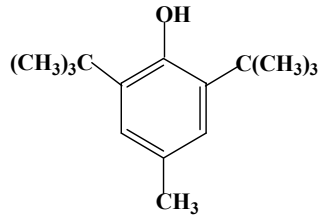
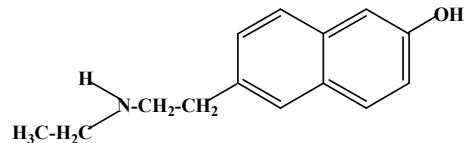
Aditivos são substâncias químicas, normalmente sintéticas, que são adicionadas aos óleos lubrificantes com o objetivo de imprimir, reforçar ou eliminar algumas propriedades indesejáveis. A propriedade de maior interesse é a estabilidade à oxidação. A função de um antioxidante é interromper uma série de reações em cadeia durante o processo oxidativo, iniciado pela parte hidroperóxida da molécula. Os antioxidantes usados para esta quebra utilizam dois mecanismos distintos: o primeiro grupo (“quebradores de cadeia”), compreendido por fenóis, aminas e aminofenóis, age inibindo os radicais livres, formando assim produtos estáveis e o segundo é constituído por compostos contendo enxofre e fósforo e funcionam como decompositores de hidroperóxido.

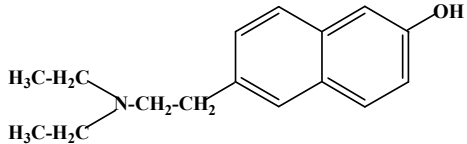
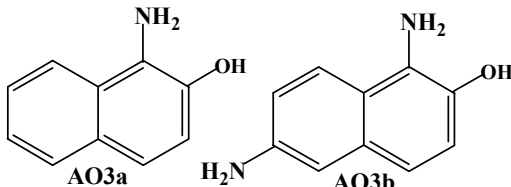
Reações de oxidação podem causar degradação das propriedades mecânicas, aumento da viscosidade e formação de precipitados insolúveis em lubrificantes e combustíveis. A oxidação do óleo resulta na formação de compostos solúveis e insolúveis ao próprio lubrificante, e esses últimos compostos aparecem como materiais ácidos, resina e lama. Estudos sobre a composição desses insolúveis indicam que eles são derivados da reação de polimerização por condensação e, normalmente, causam um efeito adverso sobre o desempenho do óleo.

Aminas aromáticas e fenóis substituídos são apresentados na literatura como moléculas com estruturas químicas favoráveis a um bom desempenho antioxidativo (Neri, 1997; Schrepfer & Stansky, 1981; Litwienko, Kasprzycka-Guttman e Jamanek, 1999; Dexter, 1992). A inserção, nestas moléculas, de grupos doadores de elétrons aumenta a eficiência antioxidante; acredita-se, também, que grupos que exerçam eletro-atração diminuam essa eficiência (Schrepfer & Stansky, 1981). Compostos derivados da *p*-fenilenodiamina (Tabela 1.A) são capturadores de radicais peróxidos altamente efetivos, no entanto, atualmente o composto mais utilizado como antioxidante em produtos derivados do petróleo é o DBPC (Tabela 1.B) devido, principalmente, a sua estabilidade à altas temperaturas, eficácia em concentrações mínimas e não sofrer fotoxidação.

Os antioxidantes fenólicos experimentais AO1 [6-(N-etil,N-etilamino) β-naftol – Tabela 1.C], AO2 [6-(N-etil,N-dietilamino)-β-naftol – Tabela 1.D] e AO3 [mistura amino-fenólica composta por AO3a (Amino-β-naftol) e AO3b (1,6-di-amino-β-naftol) – Tabela 1.E)] foram empregados em gasolinas automotivas e mostraram bons resultados, principalmente quando comparados ao DBPC (Dantas et al., 2003). A proposta científica deste trabalho está fundamentada nesses resultados experimentais.

Tabela 1: Descrição dos antioxidantes comerciais e experimentais utilizados na formulação de aditivos

Antioxidantes comerciais		Composição	Estrutura Química
A	Santoflex (PDA/ AO-22)	N,N'-di- <i>sec</i> -butil- <i>p</i> -fenilenodiamina	 Onde R₁e R₂= (CH₃)₃C
B	Ionol (DBPC/BHT)	2,6-di- <i>ter</i> -butil(4 metil)- <i>p</i> -cresol	
Antioxidantes experimentais		Composição	Estrutura Química
C	AO1	6-(N-etil,N-etilamino) β-naftol	

D	AO2	6-(N-etil,N-dietilamino) β-naftol	
E	AO3	AO3a (Amino-β-naftol) e AO3b (1,6-di-amino-β-naftol)	

3. METODOLOGIA

Devido a difícil solubilidade dos compostos AO1, AO2 e AO3 em produtos derivados do petróleo, foram preparadas soluções-mães em etanol de 120g contendo os compostos a uma concentração de 0,25 ppm para facilitar a interação entre os antioxidantes e o óleo. Posteriormente, essas soluções foram submetidas a ensaios de quimioluminescência (CL-400) e bomba rotatória (ASTM D 2272) que medem a estabilidade oxidativa de aditivos em lubrificantes. Para efeitos de comparação os antioxidantes comerciais DBPC e PDA foram submetidos, em sequência, aos mesmos testes.

O ensaio de quimioluminescência, através da emissão de luz, provoca reação de oxidação do material analisado à temperatura de 150°C. Esta técnica tem sido estudada como um dos fatores que influenciam o tempo e a taxa de oxidação de óleos lubrificantes (Araújo & Coutinho, 2000), mas não está firmemente estabelecida como um ensaio padrão de oxidação. No entanto, quanto maior o tempo (minutos) para iniciar o processo degradativo do óleo, presume-se que melhor é a sua estabilidade.

Oxidação em bomba rotatória (RBOT) utiliza um recipiente pressurizado com oxigênio para avaliar a estabilidade à oxidação em óleos, especialmente aditivos para esse estudo, em presença de água e um espiral de cobre que é utilizado como catalisador à 150°C. Os valores estabelecidos como padrões foram aqueles obtidos para os antioxidantes comerciais DBPC e PDA.

4. RESULTADOS

A Figura 1 mostra os resultados obtidos para o teste de oxidação pela bomba rotatória. Nessa Figura pode-se observar que o antioxidante experimental AO1 (550 minutos) registrou um tempo maior para iniciar o processo oxidativo do que os demais antioxidantes, inclusive os aditivos comerciais DBPC e PDA (260 e 400 minutos, respectivamente). No entanto, pode-se enfatizar que o antioxidante AO2 (260 minutos) também apresentou bom potencial antioxidativo quando comparado ao aditivo comercial DBPC, apesar de sua difícil solubilidade em óleos.

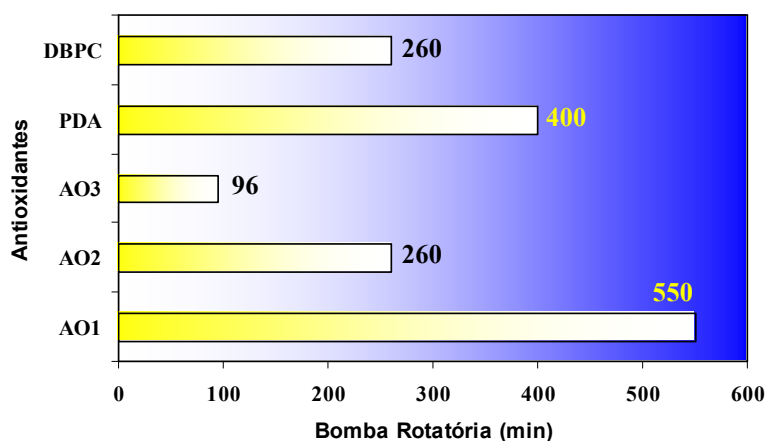


Figura 1 – Avaliação dos antioxidantes no ensaio RBOT

De acordo com Ohkatsu e Nishiyama (2000), 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 aumentar a densidade eletrônica ao redor do oxigênio do fenol, resultando em uma alta potencialidade para capturar outros radicais formados durante o processo oxidativo. Nesse sentido, o resultado promissor do composto AO1 frente aos aditivos comerciais pode ser atribuído a sua cadeia amino-hidrocarbônica ligada ao carbono-6 do composto β -naftol proporcionar maior estabilidade em óleos que apresentam alto teor de viscosidade, além de dois anéis aromáticos condensados em sua estrutura química. Nessa cadeia, há um favorecimento para a formação de um composto radicalar que interrompe, rapidamente, a reação que leva à formação de borra que inicia a degradação oxidativa de óleos lubrificantes.

A possibilidade de que compostos que possuam grandes cadeias contendo hidrocarbonetos em sua estrutura química melhorar a suas estabilidade frente a lubrificantes pode ser correlacionado ao composto AO2, que também registrou resultado promissor quando comparado ao aditivo DBPC. No entanto, por não possuir um hidrogênio lábil, como é o caso do composto AO1, não foi possível interromper tão rapidamente quanto esse composto a formação de radicais livres. Nesse mesmo segmento, o composto AO3 foi aquele que apresentou resultado inferior entre todos os antioxidantes avaliados.

A Figura 2 mostra os resultados obtidos para o teste de oxidação por quimioluminescência, cujo ensaio mede a oxidação do óleo à temperatura elevada (150°C). Nesse ensaio, ao contrário dos resultados mostrados para o teste anterior, os aditivos comerciais (PDA e DBPC, 780 e 500 minutos, respectivamente) apresentaram resultados muito superiores aos antioxidantes experimentais (AO1, AO2 e AO3, 134, 150 e 337 minutos, respectivamente).

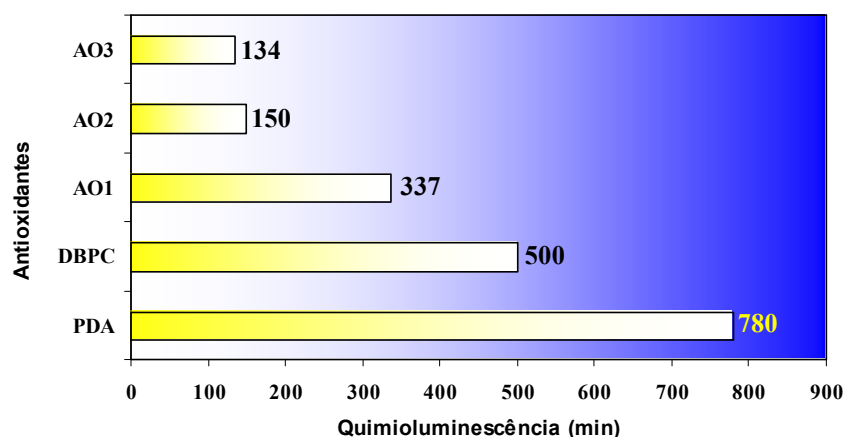


Figura 2 – Avaliação dos antioxidantes no ensaio CL-400

Apesar dos valores registrados para o ensaio CL-400, estes não apresentaram boa reprodutibilidade. O teste RBOT é um ensaio de maior aceitação, mede a oxidação em condições que garantem maior homogeneidade que o ensaio citado inicialmente e garantiram boa reprodutibilidade frente aos antioxidantes estudados. Pode-se considerar, portanto, que os resultados mostrados na Figura 1 mais confiáveis do que aqueles da Figura 2 e que o composto experimental AO1 apresenta boas características antioxidantes.

5. CONCLUSÃO

Este estudo apresenta os resultados obtidos para compostos experimentais e comerciais para uso na indústria de lubrificantes como antioxidantes.

Dentre os produtos estudados, o derivado alquil-aminado do β -naftol (AO1) destaca-se em no ensaio RBOT por apresentar melhores características antioxidantes, principalmente quando comparado aos DBPC e PDA comercial.

A influência dos grupos substituintes volumosos, nos compostos experimentais, neste estudo melhorou a estabilidade oxidativa estabilizando a formação de borra.

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.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Melo – CENPES.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, M.A.S.; COUTINHO, M.C. Uso da quimioluminescência no estudo de fatores que influenciam o tempo e a taxa de oxidação de óleos lubrificantes. In: Rio Oil & Gás Expo & Conference, 2000, Rio de Janeiro. **Trabalhos Técnicos**, RJ.

DANTAS, M.S.G.; CASTRO DANTAS, T.N., DANTASNETO, A.A. Avaliação do comportamento antioxidativo de novos compostos em gasolinas automotivas. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2005, Salvador. **Trabalhos Técnicos**, BA.

DEXTER, Martin. *Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology*. 4 ed., USA: John Wiley & Sons, 1992, v.3, p.424-427.

LITWIENKO, G.; KASPRZYCKA-GUTTMAN, T.; JAMANEK, D. DSC study of antioxidant properties of dihydroxyphenols. *Thermochimica Acta*, Poland: Elsevier Science, v.331, p.79-86, 1999.

MATSUURA, T.; OHKATSU, Y. Phenolic antioxidants: effect of o-benzyl substituents. *Polymer Degradation and Stability*, v.70, p.59-63, 2000.

NERI, di Carlo. Antiooxidant. *Chimica e Additivi*, Itália: RICHMMAC Magazine, v.79, p.1223-1232, 1997.

OHKATSU, Y.; NISHIYAMA, T. Phenolic antioxidants-effect of *ortho*-substituents. *Polymer Degradation and Stability*, v.67, p.313-381, 2000.

SCHREPFER, M. W.; STANSKY, C. A. Gasoline stability testing and inhibitor and application. In: NATIONAL FUELS AND LUBRICANTS MEETING, 1981, **Technical Work**, Houston (Texas): National Petroleum Refiners Association, November 5-6, p.1-8.

ANTIOXIDATIVE EVALUATION OF β -NAPHTHOL DERIVATIVES APPLIED TO LUBRICANTS

Oxidation stability is a requirement of great importance in formulation of lubricant basic oil. Antioxidants additives are chemical agents that retarding the decomposition through oil oxidation and delaying the acids compounds formation, that are adherents insoluble materials in the walls of engine. Studies about composition this insoluble compounds appoint that they are formed from polymerization reaction through condensation and, normally, doing harm to development of the lubricant through free radicals formation. Of this form, amine groups introduced to phenolic and hydro-naphthalens chemically modified compounds are been applied largely as antioxidants inside organic materials due strong interactions between this molecules and free radicals existing in the oils. Molecules chemically modified, from β -naphthol, are been applied as oxidative inhibitors in gasoline because showing chemical structures similar to commercial antioxidants existing actually. Face to this characteristics, AO1 [(N-ethyl, N-ethylamino)- β -naphthol], AO2 [(N-ethyl, N-diethylamino)- β -naphthol] and AO3 (amino- β -naphthol) derivatives were added, in this work, to lubricant oils for evaluation of their using as oxidative inhibitors. Commercial antioxidants DBPC (2,6-di-t-butyl-4-methyl-p-cresol) and PDA (N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine) were submitted, associating to experimental compounds, to chemiluminescence (CL-400) and rotatory pump (ASTM D2272) tests that measuring the oxidative stability of additives in lubricants. The rotatory pump showed better result for the AO1 derivative (550 min), not only, face to other derivatives [AO2 (180 min) and AO3 (96 min)] as well as to commercial antioxidants DBPC (260 min) and PDA (400 min).

Oxidative stability, lubricants, antioxidants, rotatory pump, chemiluminescence