

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE SUBSTITUINTES NA AÇÃO ANTIOXIDANTE EM NAFTA CRAQUEADAS

Michelle Sinara G. Dantas<sup>1</sup>, Tereza Neuma de Castro Dantas<sup>1</sup>, Afonso A. Dantas Neto<sup>1</sup>,  
Claudia Verônica D'Ornellas<sup>2</sup> e Ana Cláudia Gonçalves<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamentos de Química e Engenharia  
Química, Lagoa Nova, s/n, CEP:59072-970 - Natal/RN - Brasil,  
e-mail: tereza@quimica.ufrn.br

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

**Resumo** – A Nafta craqueada é uma das principais correntes que compõem a gasolina brasileira. Estas gasolinas são aditivadas com antioxidantes (compostos fenólicos ou aminas aromáticas) que combatem processos de formação de resinas. A ação antioxidante de anéis fenólicos substituídos tem sido alvo de vários estudos; tendo sido comprovado que a eficiência de um fenol como inibidor de oxidação é notoriamente aumentada pela presença de grupos alquil volumosos.

Neste contexto, novos aditivos mono e di-substituídos, derivados do  $\beta$ -naftol, foram obtidos através de reações de aminação e de substituição com os reagentes 2(etilamino)etanol e 2(diethylamino)etanol. Este trabalho mostra a influência destes substituintes na formulação de aditivos como inibidor oxidativo na gasolina. Os novos compostos foram adicionados à nafta craqueada, foram avaliados de acordo com os testes acelerados do Período de Indução e Goma Potencial e analisados periodicamente conforme os testes de estocagem (Goma Lavada e Cor ASTM).

Os resultados obtidos com os novos aditivos di-substituídos apresentaram desempenhos contraditórios à literatura, ou seja, não se observou melhora significativa em relação aos compostos mono-substituídos e em alguns casos, diminuiu a estabilidade de alguns derivados tornando-os agentes potencialmente oxidativos. No entanto, comparações feitas entre estes novos aditivos com dois aditivos comerciais amplamente utilizados revelaram resultados superiores.

Palavras-Chave: antioxidante; nafta craqueada; estabilidade oxidativa

**Abstract** – Cracked naphtha is one of main currents that form brazilian gasoline. These gasolines are aditivates by antioxidants (phenolic compounds or aromatic amines) to prevent the resins formation process. The antioxidant action of substituted phenolic rings has been subject of several studies, which confirms the increase of phenol efficiency as oxidation inhibitor in presence of bulky alkyl groups.

In this context, new additives mono and di-substituted, derived from  $\beta$ -naphthol, were obtained by amination and substitution reactions using as reagents: 2-ethylamine-ethanol and 2-diethylamine-ethanol. This work shows the influency of these substituents inside additives formulation as oxidative inhibitor in gasoline. The new compounds were added inside cracked naphtha samples, were evaluated according to accelerated tests as Induction Period and Potential Gum and frequently analysed according to storage tests (Washed Gum and ASTM Color).

The obtained results with new di-substituted additives showed contradictory performance against literature, in other words, do not possible to observe an expressive improvement in relation to mono-substituted compounds and some cases, decrease the stability of some derivated changing your characteristics to agents oxidative potentially. However, comparisons accomplished among these new additives with two commercial additives largely used showed higher results.

Keywords: antioxidant, cracked naphtha, oxidative stability

## 1. Introdução

A tendência para formar goma na gasolina durante o uso e estocagem depende do tipo e da quantidade dos hidrocarbonetos insaturados nela presentes. Gasolinas obtidas por craqueamento catalítico geram grandes quantidades de olefinas e di-olefinas, as quais são compostos instáveis que desencadeiam reações que originam produtos de oxidação poliméricos (gomas), no período que decorre desde a produção até o seu uso (Nagpal, Joshi e Rastogi, 1995). Aditivos antioxidantes são utilizados em correntes instáveis com o objetivo de retardar a formação destes depósitos inibindo as reações em cadeia via radicais livres que ocorrem no fenômeno de oxidação de hidrocarbonetos. É difícil prever o tipo e a dosagem ótima de aditivo inibidor oxidativo, desta forma recomenda-se que isto seja estabelecido com as correntes que entrarão de fato na composição da gasolina (Owen e Coley, 1995).

As diaminas aromáticas e os alquilfenóis representam os dois tipos de antioxidantes mais utilizados atualmente, sendo que o primeiro tipo é recomendado quando o teor de olefinas na gasolina é alto. 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 *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.

Neste trabalho, novos compostos, derivados do  $\beta$ -naftol, foram obtidos com o propósito de serem utilizados na formulação de aditivos na gasolina. Contudo, o objetivo principal da pesquisa consiste em estudar a influência dos derivados, na ação antioxidante em naftas craqueadas através dos ensaios acelerados da Goma Potencial e Período de Indução e por meio dos testes de estocagem da Goma Lavada (GL) e Cor ASTM.

## 2. Procedimento Experimental

### 2.1. Obtenção dos Novos Produtos

Foram realizadas algumas transformações químicas no composto  $\beta$ -naftol para a obtenção de seis novos produtos. A tabela 1 mostra a estrutura química destes novos derivados nos 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 (%)
2-etilamino(etano) $\beta$ -naftol (AO1)		Reação de substituição	2(etilamino)etanol	80,4
2,10-etilamino(etano) $\beta$ -naftol (AO2)		Reação de substituição	2(etilamino)etanol	76,5
2-dietilamino(etano) $\beta$ -naftol (AO3)		Reação de substituição	2(dietilamino)etanol	82,85
2,10-dietilamino(etano) $\beta$ -naftol (AO4)		Reação de substituição	2(dietilamino)etanol	74,00
2-amino- $\beta$ -naftol (AO5)		Nitração e redução (aminação)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> (nitração) e HCl (aminação)	72,00
2,10-amino- $\beta$ -naftol (AO6)		Nitração e redução (aminação)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> (nitração) e HCl (aminação)	70,00

## 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 amostra de craqueamento catalítico. Alíquotas de nafta foram 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 8 semanas, o que corresponde a uma oxidação menos acelerada que os ensaios citados anteriormente. Ao final da estocagem 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 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 Ensaio Acelerados

O ensaio da Goma Potencial 4h 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.

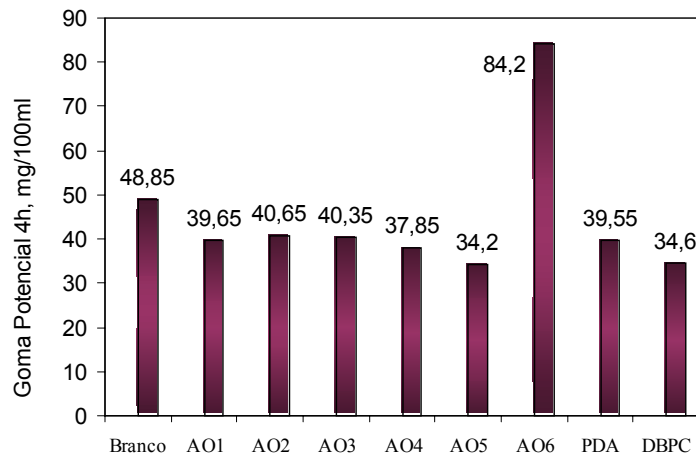


Figura 1. Performance Antioxidante dos Produtos para o Ensaio da Goma Potencial

É possível observar, na Figura 1, que o composto AO5 não só apresenta um resultado superior ao aditivo comercial PDA como também compatível ao DBPC, uma vez que este ensaio quantifica o teor de depósitos formados no final da amostragem. Dentre os novos compostos di-substituídos apenas o AO4 conseguiu diminuir a quantidade de goma formada, os antioxidantes AO2 e AO6 aumentaram os valores em relação aos produtos mono-substituídos, onde este último dobrou a quantidade de depósitos formados quando comparado com o AO5.

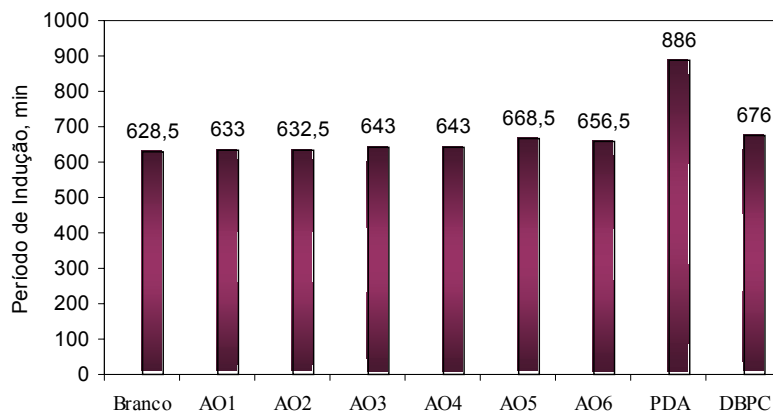


Figura 2. Performance Antioxidante dos Produtos para o Ensaio do Período de Indução

O método do Período de Indução 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 período de indução, 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 período de indução, o que não se verifica com a goma potencial.

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 substituído for o anel fenólico melhor a sua estabilidade. É importante enfatizar que a hidroxila existente no composto  $\beta$ -naftol deve ser ativada para reagir, rapidamente, com os radicais livres existentes na gasolina; isso justifica os melhores resultados dos novos compostos mono-substituídos em relação aos di-substituídos, pois aumentam a densidade eletrônica ao redor dos seus grupos substituintes 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 a goma potencial e o período de indução 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 8 semanas, à 43°C.

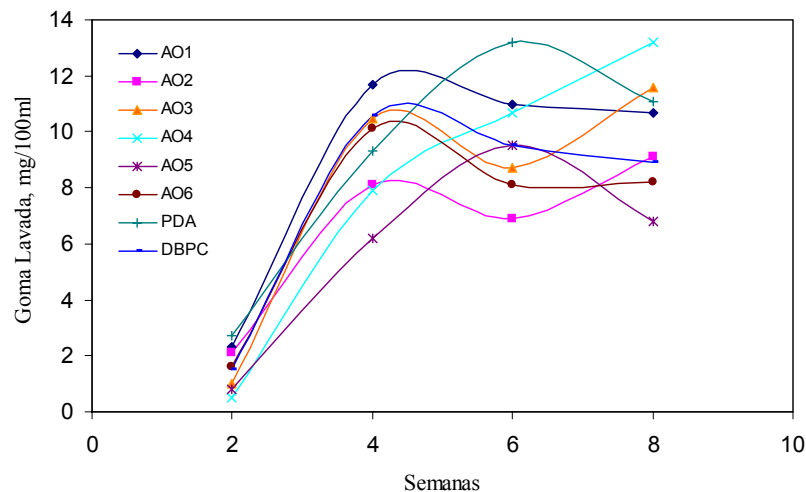


Figura 3. Perfil Antioxidante dos Produtos Durante a Estocagem para o Ensaio da Goma Lavada

Fazendo uma análise da Figura 3 é possível constatar que o composto AO1 conseguiu estabilizar a quantidade de goma formada entre a 6ª e 8ª semana, comportamento que não é repetido com o composto AO2 (di-substituído), apesar deste último registrar menores valores de GL em todas as etapas da estocagem. Outra abordagem relaciona diretamente os resultados favoráveis obtidos pelos novos aditivos, exceto o AO4, em relação ao produto PDA comercial, o que acentua as características antioxidantes destes compostos. Dentre todos os aditivos analisados apenas o composto AO4 apresenta comportamento indesejável, uma vez que a quantidade de GL é crescente em todas as etapas da estocagem. Pode-se observar também, na Figura 3, que o composto AO5 mostra menores valores em relação aos demais aditivos, apesar do AO6 delinear um perfil estável nas duas últimas etapas. É importante registrar que o composto AO5 apresenta resultados superiores quando comparado ao DBPC, cujo produto ocupa lugar de destaque entre as formulações de aditivos na indústria petroquímica.

A análise da Cor ASTM confirma os resultados mostrados durante a análise da GL, 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 permaneceu estável na maioria dos compostos no início da estocagem, apresentando uma pequena variação que favorece os novos derivados AO2 e AO5 no final destas análises, o que comprova que o novo derivado aminado realmente inibe a formação de depósitos.

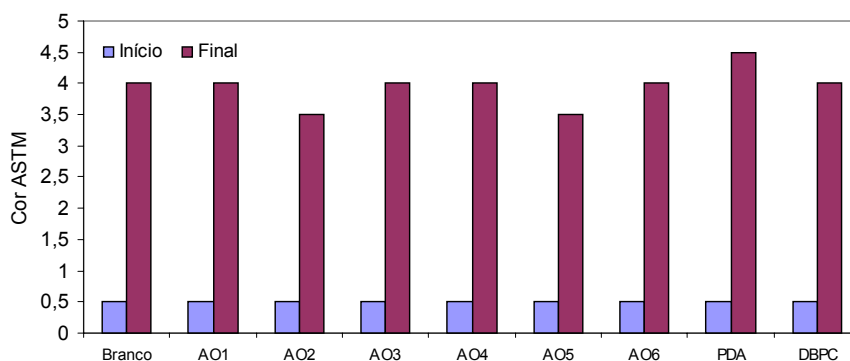


Figura 4. Perfil Antioxidante dos Produtos Durante a Estocagem para o Ensaio da Cor ASTM

#### 4. Conclusões

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

Dentre os produtos estudados, o derivado amínico mono-substituído do  $\beta$ -naftol (AO5) destaca-se em todos os ensaios realizados por apresentar melhores características antioxidantes, principalmente quando comparado ao DBPC.

A influência dos grupos substituintes, nos novos compostos, neste estudo não aumenta com a inserção de um segundo grupo da mesma classe, no máximo estabiliza a formação de goma; no ensaio da Goma Potencial, por exemplo, os compostos di-substituídos AO2 e AO6 aumentam a quantidade de depósitos formados e, este último apresenta um valor bastante elevado quando comparado com o AO5 (composto mono-substituído), o que acentua potencialmente sua degradação oxidativa.

#### 5. Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

À FINEP- Financiadora de Estudos e Projetos Ministério da Ciência e Tecnologia.

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

#### 6. Referências

- D'ORNELLAS, C. V. Estabilidade à oxidação da gasolina automotiva durante a estocagem. In: CONEXPO ARPEL 1996. Rio de Janeiro, 1996.
- OHKATSU, Yasukazu, NISHIYAMA, Takeshi. Phenolic antioxidants – effect of ortho-substituents. *Polymer Degradation and Stability*, Japan: Elsevier Science, 67 (2000), 313-318, 1999.
- MATSUURA, T., OHKATSU, Y. Phenolic Antioxidants: effect of  $\theta$ -benzyl substituents. *Polymer Degradation and Stability*, Japan: Elsevier Science, 70 (2000), 59-63, 2000.
- NAGPAL, J. M., JOSHI, G.C., RASTOGI, S. N. Stability of cracked naphthas from thermal and catalytic processes and their additive response. Part I. Evaluation of stability and additive response. *Fuel*, v.74, n. 5, p.714-719, 1995.
- OWEN, K.; COLEY, T. *Automotive Fuels Reference Book*, 2ed., U.S.A.: SAE Publications Group, (9), 223-245, 1995.
- SCREPFER, M. W.; STANSKY, C. A. Gasoline Stability Testing and Inhibitor and Application. *National Petroleum Refiners Association*, Texas, 1-8, 1980.