



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

*Síntese e Aplicabilidade de Antioxidantes derivados do Cardanol
Hidrogenado.*

Orientada: Maria Aleksandra Rios Façanha

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto

Fortaleza – Ceará

Fevereiro 2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

*Síntese e Aplicabilidade de Antioxidantes derivados do Cardanol
Hidrogenado.*

**TESE SUBMETIDA À COORDENAÇÃO
DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA INORGÂNICA, COMO
REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR.**

Orientada: Maria Alexsandra Rios Façanha

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto

Fortaleza – Ceará

Fevereiro 2008

F123s Façanha, Maria Alexandra Rios
Síntese e aplicabilidade de antioxidantes derivados do cardanol
hidrogenado / Maria Alexandra Rios Façanha, 2008.
219 f. ;il. color. enc.

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto
Área de concentração: Síntese Orgânica
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências.
Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2008.

1. Organofosforados 2. LCC 3. Análise térmica I. Mazzetto, Selma
Elaine (orient.) III. Universidade Federal do Ceará – Curso de Pós-
graduação em Química Inorgânica IV. Título

CDD 546

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Maria Alexandra Rios Façanha

Tese aprovada em: **12/02/2008**

Dra. Selma Elaine Mazzetto
(Orientadora -UFC)

Dr. Douglas Wagner Franco
(USP)

Dr. Carlúcio Roberto Alves

Dr. Ícaro de Sousa Moreira
(UFC)

Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
(UFC)

*Dedico a finalização deste ciclo aos meus pais e ao meu filho,
por todo o amor, carinho e paciência dedicados
ao longo deste trabalho.
Nossos esforços valeram, sintam-se protagonistas tanto
quanto eu.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por minha família, base de tudo, e pela oportunidade que me foi concedida em conhecer e crescer ao lado de amigos maravilhosos, que só vieram contribuir com o meu amadurecimento.

A Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto, por toda orientação, dedicação, amizade e palavras sábias no momento certo. Quero agradecer imensamente pelos ensinamentos durante todos esses anos.

A minha grande amiga Giselle de Aquino pela diplomacia que sempre me dedicou principalmente, nos momentos mais difíceis.

A minha amiga Ada Amélia que sempre me ouviu pacientemente, agradeço pela amizade sincera e por toda a ajuda.

A Sarinha, Katiane, Janete que ao longo do trabalho tiveram contribuição impar.

Aos amigos Tássio, Andréa, Cesiane e a todos do laboratório, muito obrigada pela paciência, por todos os momentos que desfrutamos juntos, pela amizade e companheirismo.

A todos os amigos que realizaram as análises queria dedicar um agradecimento especial, não existira trabalho sem a ajuda de cada um de vocês: então vai um obrigada carinhoso ao Adilson, João Carlos, Samy, Artur, Rivelino, enfim a todos que me ajudaram de alguma forma.

Ao Programa de Pós Graduação em Química Inorgânica pela oportunidade da obtenção do grau de Doutor.

Aos professores do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica que de alguma forma contribuíram para meu crescimento profissional.

Ao Prof. Ronaldo que gentilmente disponibilizou CG para a realização das análises.

Ao Prof. Audísio e a Tereza pelas análises térmicas.

A todos que de alguma forma me ajudaram, meu mais sincero agradecimento. Saibam que todas as contribuições por menores que tenham sido, foram de grande importância para mim.

A todos os funcionários do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Orlando e Célia, por toda paciência e ajuda.

A Lubnor/Petrobras pelas amostras e apoio dado ao laboratório.

A COELCE pela bolsa concedida.

Fácil e difícil

*Falar é completamente fácil, quando se tem palavras em mente que expresse sua
opinião...*

Difícil é expressar por gestos e atitudes, o que realmente queremos dizer.

Fácil é julgar pessoas que estão sendo expostas pelas circunstâncias...

Difícil é encontrar e refletir sobre os seus próprios erros.

Fácil é fazer companhia a alguém, dizer o que ela deseja ouvir...

Difícil é ser amigo para todas as horas e dizer a verdade quando for preciso.

Fácil é analisar a situação alheia e poder aconselhar sobre a mesma...

Difícil é vivenciar esta situação e saber o que fazer.

Fácil é demonstrar raiva e impaciência quando algo o deixa irritado...

Difícil é expressar o seu amor a alguém que realmente te conhece.

Fácil é viver sem ter que se preocupar com o amanhã...

*Difícil é questionar e tentar melhorar suas atitudes impulsivas e às vezes impetuosas, a
cada dia que passa.*

Fácil é mentir aos quatro ventos o que tentamos camuflar...

Difícil é mentir para o nosso coração.

Fácil é ver o que queremos enxergar...

Difícil é saber que nos iludimos com o que achávamos ter visto.

Fácil é ditar regras e,

Difícil é segui-las...

Reverência ao destino (Carlos Drummond de Andrade)

*"O conhecimento é orgulhoso por ter aprendido tanto; a sabedoria é humilde por não
saber mais."*

(William Cowper)

RESUMO

Nos últimos anos, a síntese de compostos derivados de fonte natural vem assumindo posições de destaque no setor industrial pelo advento da “*Química Verde*”. Dentro deste contexto, a presente pesquisa contempla a síntese, caracterização e aplicabilidade de dois alquilfenóis e nove organofosforados oriundos do composto majoritário do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), o cardanol. O cardanol, principal constituinte do LCC após extração a quente, apresenta-se como uma mistura de 3-*n*-pentadecilfenol, 3-(*n*-pentadeca-8-enil) fenol, 3-(*n*-pentadeca-8, 11-dienil) fenol e 3-(*n*-pentadeca-8, 11, 14-trienil) fenol. Estas moléculas vêm sendo largamente utilizadas em processos de química fina principalmente no setor de aditivos, por possuírem estruturas fenólicas as quais são atribuídas atividades antioxidantes inerentes a estas estruturas, além de permitirem inúmeras funcionalidades. Os alquilfenóis foram sintetizados por mecanismos de alquilação de Friedel-Crafts e os organofosforados por mecanismos de substituição nucleofílica bimolecular. Posteriormente, foram caracterizados por CG-EM, IR, RMN, TG/DTG, DSC e DTA. As conversões reacionais foram avaliadas por CG apresentando percentuais da ordem de 80 % para alguns fosfatos, 60% para alguns fosfitos e 93 % para um dos alquilfenóis. Os compostos sintetizados foram aplicados aos óleos minerais NH10 e NH20, para avaliação da capacidade antioxidante, apresentando resultados promissores quando comparados aos comerciais BHT, IRGANOX e DIFENILFOSFATO. As caracterizações térmicas por análise térmica diferencial (DTA) revelaram que a inserção do cardanol hidrogenado (**I**) e dos alquilfenóis (**II** e **III**) ao óleo NH20 aumentou à resistência a degradação térmica pelo deslocamento para Tonset da ordem de 70 °C e os organofosforados aumentaram à resistência a degradação térmica pelo deslocamento para Tonset da ordem de 30 °C. As análises termogravimétricas (TG/DTG) denotaram a atividade antioxidante dos organofosforados em função do aumento para Tonset dos óleos NH10 e NH20 de 10 °C em média, e os ensaios de oxidação acelerada comprovaram mais uma vez a atividade antioxidante dos alquilfenóis na inibição da formação de compostos de oxidação, no óleo NH10, mostrando menores valores para a áreas das bandas dos produtos de oxidação monitorados ROOH e CO, designados pela relação A_a/A_{na} . O composto que apresentou

menor relação foi o (2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecil)fenol: 0,268 (CO), 0,594 (CO), 0,341 (ROOH) e 0,515 (ROOH).

ABSTRACT

In the last years, the synthesis of compounds derived from natural source is assuming important positions in industrial section with the coming of “*Green Chemistry*”. Inside of the context, the present research contemplates the synthesis, characterization and applicability of two alkylphenols and nine organophosphorus derived from majority compound of Cashew Nut Shell Liquid (LCC), the cardanol. The cardanol, principal constituent of CNSL after hot extraction, shows as a mixture of 3-*n*-pentadecylphenol, [3-(*n*-pentadeca-8-enyl) phenol], [3-(*n*-pentadeca-8, 11-dienyl) phenol], and [3-(*n*-pentadeca-8, 11, 14-trienyl) phenol]. These molecules have been used in fine chemical processes mainly in additives section, for possess phenolic structures, which antioxidant activities are attributed to these structures, besides to allow many functionalities. The alkylphenols were synthesized by Friedel-Crafts alkylation mechanism and the organophosphorus by bimolecular nucleophilic substitution. Later, synthesized molecules were characterized by GC-MS, IR, TG/DTG, DSC and DTA. The reactional conversions were evaluated by GC show conversions about 80% for some phosphates, 60% for some phosphites and 93% for one of the alkylphenols. The synthesized compounds were applied in mineral oils NH10 and NH20, for evaluation of antioxidant capacity, show promising results when compared with BHT, IRGANOX and DIFENILFOSFATO. The thermal characterizations by differential thermal analysis (DTA) show that addition of hydrogenated cardanol (**I**) and alkylphenols (**II** and **III**) in NH20 oil increase the thermal degradation resistance due displacement of Tonset about 70 °C and organophosphorus increase the thermal degradation resistance due displacement of Tonset about 30 °C. The thermogravimetric analysis (TG/DTG) denoted that organophosphorus show antioxidant activity due increase of Tonset of NH10 and NH20 oils about 10 °C, and accelerated oxidation tests proved once again the antioxidant activity of alkylphenols in inhibition of oxidation products formation, in NH10 oil, showing smaller values of the areas of the bands monitored ROOH and CO, designated of relation A_a/A_{na} . The compound (2-*terc*-amyl-5-*n*-pentadecyl) phenol shows the smaller relation: 0,268 (CO), 0,594 (CO), 0,341 (ROOH) e 0,515 (ROOH).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema geral do mecanismo de oxidação de óleos.....	2
Figura 2: Esquemas de ação antidesgaste dos aditivos de lubricidade em superfícies metálicas.....	3
Figura 3: Estrutura química do cardanol.....	4
Figura 4: Representação do fruto (castanha) e pseudofruto do CAJUEIRO.....	10
Figura 5: Corte longitudinal da castanha de caju.....	11
Figura 6: Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC).....	12
Figura 7: Estrutura dos principais constituintes do LCC.....	13
Figura 8: Cardanol hidrogenado ou 3- <i>n</i> -pentadecilfenol.....	15
Figura 9: Estrutura química de um flavonóide (FLAVONOL).....	22
Figura 10: Mecanismo de ação de um antioxidante fenólico.....	22
Figura 11: Mecanismo de ação do antioxidante 2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metilfenol ou BHT.....	22
Figura 12: Estruturas químicas do butil hidroxianisol – BHA.....	23
Figura 13: Mecanismo reacional para obtenção do fenol a partir do cumeno.....	26
Figura 14: Protonação do hidroperóxido de cumila pelo ácido.....	27
Figura 15: Perda da molécula de água pelo hidroperóxido protonado; formação do intermediário e posterior formação do carbocátion.....	27
Figura 16: Reação do íon catiônico com a água para formação de um composto hidroxilado.....	28
Figura 17: Decomposição do composto hidroxilado em fenol e acetona.....	29
Figura 18: Mecanismo de ação antioxidante dos fosfatos.....	30
Figura 19: Ilustração do contato destrutivo “metal vs metal”, na ausência de aditivos EP.....	31
Figura 20: Ilustração da camada de lubrificação fluida eficiente que se forma entre as superfícies metálicas, na presença de aditivos EP, minimizando o contato “metal vs metal”.....	31
Figura 21: Ilustração do mecanismo de ação superficial dos aditivos fosforados como aditivos EP.....	32
Figura 22: Esquemas de ação antidesgaste dos aditivos EP em superfícies	

metálicas.....	32
Figura 23: Estrutura química de um fosfato e atribuições correlacionadas à sua funcionalidade como aditivo EP.....	33
Figura 24: Estrutura química de ésteres de fosfato.....	34
Figura 25: Molécula de fósforo trivalente.....	35
Figura 26: Estrutura química de fosfitos de triálquila e triarila.....	35
Figura 27: Síntese do fenóxido de sódio.....	36
Figura 28: Esquema geral para uma reação de substituição nucleofílica.....	36
Figura 29: Heterólise da ligação carbono-halogênio do substrato.....	37
Figura 30: 1ª etapa da reação do cloreto de <i>terc</i> -butila com a água, mecanismo S _N 1.....	37
Figura 31: 2ª etapa da reação do cloreto de <i>terc</i> -butila com a água, mecanismo S _N 1.....	38
Figura 32: 3ª etapa da reação do cloreto de <i>terc</i> -butila com a água, mecanismo S _N 1.....	38
Figura 33: Reação do cloreto de metila com o íon hidróxido – exemplo de reação que obedece ao mecanismo S _N 2.....	39
Figura 34: Ataque eletrofílico ao benzeno para formação do íon arênio -1ª etapa.....	40
Figura 35: O íon arênio perde um próton do átomo de carbono que suporta o eletrófilo – 2ª etapa.....	40
Figura 36: 1ª etapa da reação de alquilação – formação do carbocátion.....	41
Figura 37: 2ª etapa da reação de alquilação – ataque do carbocátion ao anel aromático.....	42
Figura 38: 3ª etapa da reação de alquilação – formação do alquilbenzeno.....	42
Figura 39: Estrutura química de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos.....	44
Figura 40: Espectro eletromagnético.....	45
Figura 41: Deslocamentos químicos para o ³¹ P.....	47
Figura 42: Interação diferencial dos compostos de uma mistura entre a fase estacionária e a fase móvel.....	48
Figura 43: Cromatoplasmas do cardanol hidrogenado (fase móvel: hexano).....	49
Figura 44: Cromatografia em coluna – processo de purificação do cardanol hidrogenado (fase móvel: hexano).....	50
Figura 45: Curva TG/DTG para o biodiesel metílico de sebo bovino.....	52

Figura 46: Curva DSC para o biodiesel metílico de sebo bovino.....	53
Figura 47: Curva típica DTA para um vidro fosfato do tipo $\text{Li}_2\text{OP}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$. A sigla T_g representa a temperatura de transição vítrea, T_c a temperatura de cristalização e T_f a temperatura de fusão.....	54
Figura 48: Processo de purificação do cardanol hidrogenado.....	61
Figura 49: Sistema reacional para a síntese do produto II	63
Figura 50: Processo de lavagem em funil de separação para os produtos II e III	64
Figura 51: Sistema reacional para a síntese do produto (IV).....	65
Figura 52: Sistema reacional para a obtenção do produto X	69
Figura 53: Tubos utilizados em testes de oxidação acelerada.....	71
Figura 54.a: Cromatograma do composto I ($t_R = 14,93$ min).....	73
Figura 54.b: Espectro de massas do composto I	73
Figura 55: Espectro de infravermelho do composto I	74
Figura 56: Esquema reacional para síntese do composto II	75
Figura 57: Esquema reacional para síntese do composto III	76
Figura 58.a: Cromatograma do composto II ($t_R = 16,99$ min).....	77
Figura 58.b: Espectro de massas do composto II	77
Figura 59.a: Cromatograma do composto III ($t_R = 17,84$ min).....	77
Figura 59.b: Espectro de massas do composto III	78
Figura 60: Espectro de infravermelho do composto II	79
Figura 61: Espectro de RMN ^1H do composto II em CDCl_3 , 500 MHz.....	80
Figura 62: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto II em CDCl_3 , 125 MHz.....	81
Figura 63: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto III em CDCl_3 , 125 MHz.....	82
Figura 64.a: Estrutura química do composto IV	82
Figura 64.b: Estruturas químicas dos compostos inéditos sintetizados neste trabalho.....	83
Figura 65: Esquema reacional para síntese dos compostos IV ao XII	84
Figura 66.a: Cromatograma do composto IV ($t_R = 18,77$ min).....	85
Figura 66.b: Espectro de massas do composto IV	85
Figura 67.a: Cromatograma do composto V ($t_R = 17,00$ min).....	85
Figura 67.b: Espectro de massas do composto V	86
Figura 68.a: Cromatograma do composto VI ($t_R = 20,44$ min).....	86
Figura 68.b: Espectro de massas do composto VI	86

Figura 69.a: Cromatograma do composto VII ($t_R = 18,37$ min).....	87
Figura 69.b: Espectro de massas do composto VII	87
Figura 70.a: Cromatograma do composto VIII ($t_R = 21,49$ min).....	87
Figura 70.b: Espectro de massas do composto VIII	88
Figura 71.a: Cromatograma do composto IX ($t_R = 22,50$ min).....	88
Figura 71.b: Espectro de massas do composto IX	88
Figura 72: Composição de uma sílica gel organofuncionalizada com 5% de Difenil, e 95% de Dimetilpolisiloxano (OV-5).....	90
Figura 73: Espectro de infravermelho do composto IV	91
Figura 74: Espectro de infravermelho do composto V	91
Figura 75: Espectro de infravermelho do composto VI	92
Figura 76: Espectro de infravermelho do composto IX	92
Figura 77: Espectro de RMN ^1H do composto IV em CDCl_3 , 500 MHz.....	95
Figura 78: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto IV em CDCl_3 , 202 MHz.....	96
Figura 79: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto V em CDCl_3 , 202MHz.....	97
Figura 80: Espectro de RMN ^1H do composto VI em CDCl_3 , 500 MHz.....	98
Figura 81: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto VI em CDCl_3 , 202 MHz.....	99
Figura 82: Espectro de RMN ^1H do composto VII em CDCl_3 , 500 MHz.....	100
Figura 83: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto VII em CDCl_3 , 202 MHz.....	101
Figura 84: Espectro de RMN ^1H do composto VIII em CDCl_3 , 500 MHz.....	102
Figura 85: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto VIII em CDCl_3 , 202 MHz.....	102
Figura 86: Espectro de RMN ^1H do composto IX em CDCl_3 , 500 MHz.....	103
Figura 87: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto IX em CDCl_3 , 202 MHz.....	104
Figura 88: Espectro de massas do composto X	105
Figura 89: Espectro de massas do composto XI	105
Figura 90: Espectro de massas do composto XII	106
Figura 91: Espectro de infravermelho do composto XI	107
Figura 92: Espectro de infravermelho do composto XII	107
Figura 93: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto X em CDCl_3 , 202 MHz.....	109
Figura 94: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto X em CDCl_3 , 202 MHz.....	110
Figura 95: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto XII em CDCl_3 , 125 MHz.....	111
Figura 96: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto XII em CDCl_3 , 202 MHz.....	111
Figura 97: Cromatograma dos compostos I , II e III - Análise qualitativa.....	115

Figura 98: Curva de calibração do 3- <i>n</i> -pentadecilfenol (I).....	116
Figura 99: Curva de calibração do 2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (II).....	117
Figura 100: Curva de calibração do 2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (III).....	117
Figura 101: Gráfico da Concentração residual do 3- <i>n</i> -pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes a síntese do composto IV.....	118
Figura 102: Gráfico da Concentração residual do 3- <i>n</i> -pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes a síntese do composto V.....	119
Figura 103: Gráfico da Concentração residual do 2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes a síntese do composto VI.....	119
Figura 104: Gráfico da Concentração residual do 2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes a síntese do composto VII.....	120
Figura 105: Gráfico da Concentração residual do 2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes a síntese do composto VIII.....	120
Figura 106: Gráfico da Concentração residual do 2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes a síntese do composto IX.....	121
Figura 107: Gráfico da Concentração residual do 3- <i>n</i> -pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes a síntese do composto X.....	121
Figura 108: Gráfico da Concentração residual do 2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes a síntese do composto XI.....	122
Figura 109: Gráfico da Concentração residual do 2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes a síntese do composto XII.....	122
Figura 110: Cromatograma para determinação da conversão de 3- <i>n</i> -pentadecilfenol em 2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol. Os tempos de retenção foram de 14,85 e 17,87 min, respectivamente.....	124
Figura 111: Cromatograma para determinação da conversão de 3- <i>n</i> -pentadecilfenol em 2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol. Os tempos de retenção foram de 15,23 e 16,99 min, respectivamente.....	124
Figura 112.a: Curva TG/DTG do composto I em atmosfera de N ₂	127
Figura 112.b: Curva TG/DTG do composto I em atmosfera de Ar.....	128
Figura 112.c: Curva DSC do composto I em atmosfera de N ₂	128
Figura 113.a: Curva TG/DTG do composto II em atmosfera de N ₂	129
Figura 113.b: Curva TG/DTG do composto II em atmosfera de Ar.....	129
Figura 113.c: Perfil calorimétrico do composto II em atmosfera de N ₂	130

Figura 114.a: Curva TG/DTG do composto III em atmosfera de N ₂	130
Figura 114.b: Curva TG/DTG do composto III em atmosfera de Ar.....	131
Figura 114.c: Perfil calorimétrico do composto III em atmosfera de N ₂	131
Figura 115: Curva TG/DTG do BHT em atmosfera de Ar.....	132
Figura 116: Curva TG/DTG do IRGANOX em atmosfera de Ar.....	132
Figura 117.a: Curva TG/DTG do composto IV em atmosfera de N ₂	135
Figura 117.b: Curva TG/DTG do composto IV em atmosfera de Ar.....	135
Figura 117.c: Perfil calorimétrico do composto IV em atmosfera de N ₂	136
Figura 118.a: Curva TG/DTG do composto V em atmosfera de N ₂	136
Figura 118.b: Curva TG/DTG do composto V em atmosfera de Ar.....	137
Figura 118.c: Perfil calorimétrico do composto V em atmosfera de N ₂	137
Figura 119.a: Curva TG/DTG do composto VI em atmosfera de N ₂	138
Figura 119.b: Curva TG/DTG do composto VI em atmosfera de Ar.....	138
Figura 119.c: Perfil calorimétrico do composto VI em atmosfera de N ₂	139
Figura 120.a: Curva TG/DTG do composto VII em atmosfera de N ₂	139
Figura 120.b: Curva TG/DTG do composto VII em atmosfera de Ar.....	140
Figura 120.c: Perfil calorimétrico do composto VII em atmosfera de N ₂	140
Figura 121: Curva TG/DTG do difenilfosfato em atmosfera de Ar.....	141
Figura 122: (a) Temperatura inicial de degradação (T _{onset}) vs compostos sintetizados, em atmosfera de nitrogênio; (b) Temperatura inicial de degradação (T _{onset}) vs compostos sintetizados, em atmosfera de ar sintético.....	144
Figura 123: Perfil calorimétrico do composto X em atmosfera de N ₂	145
Figura 124: Perfil calorimétrico do composto XII em atmosfera de N ₂	145
Figura 125: Curva DTA do composto XII em atmosfera de ar sintético.....	147
Figura 126: Curva DTA do óleo NH20 em atmosfera de ar sintético.....	148
Figura 127: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto (I), em atmosfera de ar sintético.....	149
Figura 128: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto (III) em atmosfera de ar sintético.....	149
Figura 129: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto BHT em atmosfera de ar sintético.....	150
Figura 130: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto VIII em atmosfera de ar sintético.....	151

Figura 131: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto IX em atmosfera de ar sintético.....	152
Figura 132: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto XI em atmosfera de ar sintético.....	153
Figura 133: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto XII em atmosfera de ar sintético.....	154
Figura 134: Curva TG/DTG do óleo NH10 em atmosfera de Ar.....	155
Figura 135: Curva TG/DTG do óleo NH20 em atmosfera de Ar.....	155
Figura 136: Curva TG/DTG do óleo NH10 + 0,5 % do produto IV em atmosfera de Ar.....	156
Figura 137: Curva TG/DTG do óleo NH10 + 1 % do produto IV em atmosfera de Ar.....	156
Figura 138: Curva TG/DTG do óleo NH10 + 0,5 % do produto V em atmosfera de Ar.....	157
Figura 139: Curva TG/DTG do óleo NH10 + 1 % do produto V em atmosfera de Ar.....	157
Figura 140: Curva TG/DTG do óleo NH20 + 0,5 % do produto IV em atmosfera de Ar.....	158
Figura 141: Curva TG/DTG do óleo NH20 + 1 % do produto IV em atmosfera de Ar.....	158
Figura 142: Curva TG/DTG do óleo NH20 + 0,5 % do produto V em atmosfera de Ar.....	159
Figura 143: Curva TG/DTG do óleo NH20 + 1 % do produto V em atmosfera de Ar.....	159
Figura 144: (a) Gráfico T_{onset} vs amostras do óleo NH10 + aditivo; (b) Gráfico T_{onset} vs amostras do óleo NH20 + aditivo.....	160
Figura 145: Mecanismo geral de atuação dos compostos fosforados, proposto por Neri [82].....	161
Figura 146: Curva TG do óleo NH20 + 1 % do difenilfosfato em atmosfera de Ar.....	161
Figura 147: Curva TG do óleo NH20 + 1 % do composto X em atmosfera de Ar.....	162
Figura 148: Espectro de infravermelho do óleo NH10 após teste de oxidação	

acelerada, (a) após 48h, (b) após 164h.....	163
Figura 149: Espectro de infravermelho das amostras do óleo NH10 + 1% dos compostos (II) e (III) após teste de oxidação acelerada (tempo de oxidação: 164h).....	163
Figura 150: Espectro de infravermelho das amostras do óleo NH10 + 1% dos compostos (II) e (III) após teste de oxidação acelerada (tempo de oxidação: 48h).....	164
Figura 151: Processo de lavagem com água para retirada do solvente residual...	185
Figura 152: Tratamento com hipoclorito de sódio.....	186
Figura 153: Tratamento com permanganato de potássio.....	186
Figura 154: Tratamento com ácido oxálico.....	187
Figura 155: Secagem em estufa.....	187

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Composição dos componentes fenólicos do LCC natural obtida por cromatografia de camada delgada e espectrometria de massas.....	14
Tabela II: Antioxidantes secundários.....	25
Tabela III: Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas.....	52
Tabela IV: Reagentes e solventes empregados para o desenvolvimento do trabalho...	56
Tabela V: Especificações dos óleos NH10 e NH20.....	58
Tabela VI: Resultados relacionados as 11 sínteses desenvolvidas neste trabalho.....	70
Tabela VII: Atribuições das principais bandas para o cardanol hidrogenado (I).....	74
Tabela VIII: Atribuições das bandas características para o <i>2-terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (II) e para o <i>2-terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (III).....	79
Tabela IX: Fórmula molecular, tempos de retenção, íons moleculares e fragmentos dos compostos IV ao IX	89
Tabela X: Atribuições das bandas características para os compostos (3- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietilfosfato (IV) e para o (3- <i>n</i> -pentadecil)fenil-difenilfosfato (V)....	93
Tabela XI: Atribuições das bandas características para os compostos (2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfato (VI) e para o (2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-difenilfosfato (VII).....	93
Tabela XII: Atribuições das bandas características para os compostos (2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfato (VIII) e para o (2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-difenilfosfato (IX).....	94
Tabela XIII: Fórmula molecular, íons moleculares e fragmentos dos compostos X ao XII	106
Tabela XIV: Atribuições das bandas características para os compostos (3- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfito (X), (2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfito (XI) e para o (2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfito (XII).....	108
Tabela XV: Deslocamentos químicos de fósforo para os compostos IV ao XII	112
Tabela XVI: Equações das retas e coeficientes de correlação obtidos para as curvas de calibração dos precursores: I ; II e III	118
Tabela XVII. Custo aproximado em termos de matéria-prima, para síntese de 1 g de composto e custo de 1 g de análogos comerciais.....	123

Tabela XVIII. Custo, em termos de matéria-prima, para preparação de 1 g dos compostos II e III , e o valor de 1 g do comercial 2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metilfenol (BHT).....	125
Tabela XIX. Avaliação térmica dos compostos I , II , III , BHT e IRGANOX.....	133
Tabela XX. Estudo térmico por DSC dos compostos I , II , III	133
Tabela XXI. Avaliação térmica dos compostos IV , V , VI , VII e difenilfosfato.....	141
Tabela XXII. Estudo térmico por DSC dos compostos IV , V , VI , VII , VIII e IX	142
Tabela XXIII. Estudo térmico por DSC dos compostos X , XI e XII	146
Tabela XXIV. Estudo térmico por DTA dos compostos X , XI e XII	147
Tabela XXV. Avaliação da capacidade antioxidante dos compostos I , II , III , BHT e IRGANOX por DTA, atmosfera: ar sintético, óleo utilizado: NH ₂ O.....	150
Tabela XXVI. Avaliação da capacidade antioxidante dos compostos VI , VII , VIII , IX , por DTA, atmosfera: ar sintético, óleo utilizado: NH ₂ O.....	152
Tabela XXVII. Avaliação da capacidade antioxidante dos compostos XI e XII , por DTA, atmosfera: ar sintético, óleo utilizado: NH ₂ O.....	154
Tabela XXVIII. Avaliação da capacidade antioxidante dos compostos II , III e IRGANOX, pelo método de oxidação acelerada.....	164
Tabela XXIX: Planilha 1 - dados referentes à síntese do composto IV	188
Tabela XXX: Planilha 2 - dados referentes à síntese do composto V	189
Tabela XXXI: Planilha 3 - dados referentes à síntese do composto VI	189
Tabela XXXII: Planilha 4 - dados referentes à síntese do composto VII	190
Tabela XXXIII: Planilha 5 - dados referentes à síntese do composto VIII	191
Tabela XXXIV: Planilha 6 - dados referentes à síntese do composto IX	192
Tabela XXXV: Planilha 7 - dados referentes à síntese do composto X	192
Tabela XXXVI: Planilha 8 - dados referentes à síntese do composto XI	193
Tabela XXXVII: Planilha 9 - dados referentes à síntese do composto XII	194
Tabela XXXVIII: Planilha de custo – Matérias-primas.....	196
Tabela XXXIX: Solventes utilizados nas sínteses e processos de purificação.....	196

LISTA DE ABREVIATURAS

ACC	Amêndoa da castanha de caju
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
CNSL	Cashew Nut Shell Liquid
LDPT	Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos
SINDICAJU	Sindicato das Indústrias de Beneficiamento de Castanha de Caju e Amêndoas Vegetais do Estado do Ceará
RH	Substrato orgânico
ROO ⁱ	Peróxido
R ⁱ	Radical
A ⁱ	Radical antioxidante
EP	Agentes de Extrema Pressão
EDTA	ácido etilenodiamino tetra-acético
ROOH	Hidroperóxido
TG	Análise termogravimétrica
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN ³¹ P	Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo
IR	Infravermelho
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa
CG	Cromatografia Gasosa
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
DECP	Dietilclorofosfato
DFCP	Difenilclorofosfato
BHT	2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metilfenol
BHA	butil hidroxianisol
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
T _{onset}	Temperatura inicial de degradação
T _{max}	Temperatura máxima de degradação

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	v
1. Introdução.....	02
2. Objetivos e justificativas.....	06
2.1. Objetivos gerais.....	06
2.2. Objetivos específicos.....	06
2.3. Justificativas.....	06
3. Revisão da literatura.....	09
3.1. <i>Anacardium occidentale</i> Linn – INFORMAÇÕES GERAIS.....	09
3.1.1. Castanha de Caju.....	11
3.1.2. Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC).....	12
3.1.3. Cardanol hidrogenado ou 3- <i>n</i> -pentadecilfenol.....	14
3.1.4. Cardanol hidrogenado como precursor na síntese de antioxidantes.....	16
3.2. Aditivos.....	16
3.2.1. Tipos de aditivos.....	17
3.2.2. Aditivos antioxidantes.....	17
3.3. Oxidação de óleos lubrificantes (auto-oxidação).....	18
3.4. Antioxidantes e mecanismo de ação.....	20
3.4.1. Antioxidantes fenólicos – mecanismo de ação.....	21
3.4.2. Antioxidantes fenólicos – efeito dos substituintes.....	23
3.4.3. Antioxidantes secundários.....	24
3.4.4. Antioxidantes organofosforados – mecanismo de ação.....	26
3.5. Organofosforados – aplicação como aditivos EP.....	30
3.6. Cardanol como antioxidante.....	33
3.7. Ésteres de fosfato.....	34
3.7.1. Compostos de fósforo trivalentes.....	35
3.8. Síntese do fenóxido de sódio.....	36
3.9. Reações de substituição nucleofílica.....	36

3.9.1. Mecanismo para a reação S _N 1.....	37
3.9.2. Mecanismo para a reação S _N 2.....	38
3.10. Reação de alquilação.....	39
3.10.1. Substituição eletrofílica aromática – mecanismo geral.....	39
3.10.2. Alquilação de Friedel-Crafts.....	41
3.11. Óleos minerais.....	43
3.11.1. Óleos lubrificantes.....	44
3.12. Técnicas utilizadas na caracterização dos compostos.....	45
3.12.1. Espectroscopia no Infravermelho.....	45
3.12.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	46
3.12.3. Cromatografia.....	47
3.12.3.1. Cromatografia em Camada Delgada.....	48
3.12.3.2. Cromatografia em Coluna.....	49
3.12.3.3. Cromatografia Gasosa.....	50
3.12.3.4. Cromatografia Gasosa acoplado ao Espectrômetro de Massas.....	51
3.13. Análises termoanalíticas.....	51
3.13.1. Termogravimetria.....	52
3.13.2. Calorimetria exploratória diferencial.....	53
3.13.3. Análise térmica diferencial.....	54
4. Materiais e métodos.....	56
4.1. Materiais.....	56
4.1.1. Reagentes e solventes.....	56
4.1.2. Cardanol hidrogenado.....	57
4.1.3. Antioxidantes comerciais.....	57
4.1.4. Adsorvente – cromatografia em coluna.....	57
4.1.5. Adsorvente – cromatografia em camada delgada.....	57
4.1.6. Óleos.....	58
4.2. Equipamentos e procedimentos.....	58
4.2.1. Equipamentos.....	58
4.2.1.1. Infravermelho.....	58
4.2.1.2. Ressonância Magnética Nuclear.....	58
4.2.1.3. Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas.....	59
4.2.1.4. Análise quantitativa por Cromatografia Gasosa.....	59

4.2.1.5. Análise termogravimétrica.....	59
4.2.1.6. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	60
4.2.1.7. Análise Térmica Diferencial.....	60
4.2.1.8. Ensaio de Oxidação Acelerada.....	60
4.2.2. Procedimentos.....	61
4.2.2.1. Purificação do cardanol hidrogenado.....	61
4.2.2.2. Sínteses.....	62
4.2.2.3. Síntese do 2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (II).....	62
4.2.2.4. Síntese do 2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol (III).....	63
4.2.2.5. Síntese do (3- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfato (IV).....	64
4.2.2.6. Síntese do (3- <i>n</i> -pentadecil)fenil-difenil fosfato (V).....	66
4.2.2.7. Síntese do (2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfato (VI).....	66
4.2.2.8. Síntese do (2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-difenil fosfato (VII).....	67
4.2.2.9. Síntese do (2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfato (VIII).....	67
4.2.2.10. Síntese do (2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-difenil fosfato (IX).....	67
4.2.2.11. Síntese do (3- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfito (X).....	68
4.2.2.12. Síntese do (2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfito (XI).....	69
4.2.2.13. Síntese do (2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfito (XII).....	70
4.2.3. Incorporação dos produtos sintetizados aos óleos NH10 e NH20.....	71
5. Resultados e discussão.....	73
5.1. CG-EM do precursor.....	73
5.2. Sínteses e caracterizações dos compostos II e III.....	75
5.3. Sínteses e caracterizações dos compostos IV ao XII.....	83
5.4. Análise da relação custo/benefício para os compostos sintetizados.....	114
5.4.1. Conversões reacionais – Curvas de Calibração.....	115
5.5. Caracterização Térmica dos compostos por TG/DTG, DSC,e DTA.....	126
5.6. Avaliação da potencialidade antioxidante por DTA, TG/DTG e Ensaio de oxidação acelerada.....	148
6. Conclusões.....	167
6.1. Síntese dos compostos (II-XII).....	167
6.2. Viabilidade econômica.....	167
6.3. Avaliação da estabilidade térmica.....	168
6.4. Avaliação da atividade antioxidante.....	169

7. Referências.....	171
8. Publicações.....	181
8.1. Publicações em revista com corpo editorial.....	181
8.2. Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais.....	181
8.3. Co-orientações.....	183
8.3. Co-orientações.....	183
8.4. Publicações em processo de submissão.....	183
ANEXO I.....	185
ANEXO II.....	188
ANEXO III.....	196



CAPÍTULO 1 – *INTRODUÇÃO*

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a aplicação de antioxidantes vem adquirindo uma crescente importância em vários segmentos do setor industrial, destacando-se os setores de oleoquímica, automotivo, de máquinas pesadas, farmacêutico etc [1-3]. Nesse contexto, destaque especial é atribuído aos antioxidantes fenólicos, em função de sua vasta aplicação no setor petroquímico, atuando na etapa inicial da degradação oxidativa de hidrocarbonetos sintéticos ou naturais [4-6].

Sabe-se que o principal mecanismo de oxidação dos óleos é a auto-oxidação. Assim sendo, Ramalho [7], e Fox [8] propuseram seqüências reacionais inter-relacionadas para elucidar os processos de degradação oxidativa em óleos, Figura 1.

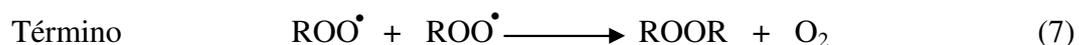
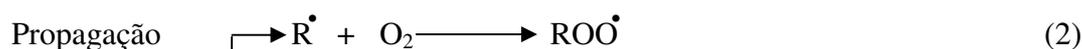
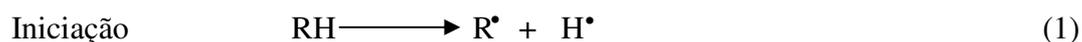


Figura 1: Esquema geral do mecanismo de oxidação de óleos.

Como pode ser observada, a auto-oxidação dos óleos trata-se de um processo complexo, ocorrendo em diversas etapas. Inicialmente, a quebra de ligações químicas devido a altas temperaturas, esforço mecânico, presença de oxigênio e umidade,

favorece o ambiente químico propício à formação de radicais livres (1). Por se tratar de uma espécie bastante reativa, o radical livre reage rapidamente com o oxigênio atmosférico (2) dando origem aos peróxidos e hidroperóxidos (3-7), propagando a taxa de degradação do substrato orgânico (8-9) [9-11]. Diante destes inconvenientes, é de extrema importância para os setores industriais a utilização de aditivos que retardem e/ou minimizem a taxa de degradação desses substratos orgânicos.

Dentro das classes de antioxidantes que têm crescido em termos de importância no mercado automotivo atual, os ésteres de fosfato e os fosfitos são os que vem se destacando na última década. Os ésteres de fosfato encontram vasta aplicação no setor de lubrificantes como antioxidantes (decompondo peróxidos e hidroperóxidos) e aditivos de lubrificação, Figura 2 [12]; Já os fosfitos atuam fortemente no setor de óleos e de polímeros, mostrando-se excelentes estabilizantes [13-16].

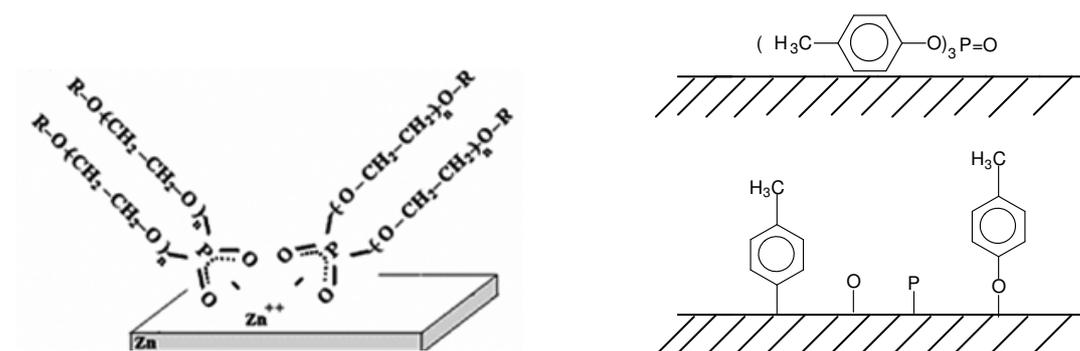


Figura 2: Esquemas de ação antidesgaste (camada de proteção) dos aditivos de lubrificação em superfícies metálicas.

Os ésteres de fosfato encontram ainda aplicações no setor agroquímico, através da atividade inseticida, fungicida, herbicida [17]. Adicionadas as aplicações mencionadas anteriormente, os compostos de fósforo pentavalentes também podem ser empregados como agentes antitumorais [18, 19].

Aliado ao estimulante aspecto financeiro que envolve a indústria petroquímica, profissionais das áreas de ciências, em especial químicos e engenheiros químicos, tem trabalhado na busca de soluções de problemas ambientais que impactam este setor, sendo de vital importância a estruturação e o desenvolvimento de projetos que converjam para o cenário atual da responsabilidade ambiental [20].

Recentemente, pesquisadores e profissionais da área tecnológica desenvolveram uma visão diferente sobre produtos e processos, de modo a contemplar aspectos que levassem em conta: saúde humana e meio ambiente. Essa nova vertente foi denominada de “*Química Verde*”, e tem como base 12 princípios que norteiam o emprego de produtos e processos químicos no que se refere a condições brandas de operação, redução de custos energéticos e de riscos ambientais [21]. Motivados por esta visão, o presente trabalho contempla a síntese e a aplicabilidade de aditivos do tipo antioxidante derivados de fonte natural e renovável, mais especificamente, do cardanol, composto majoritário do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC técnico) [22-24].

O LCC, subproduto dos processos industriais de beneficiamento da amêndoa, vem se transformando em recurso valioso para diversos setores industriais, com destaque a um dos seus constituintes de maior percentual, o “*cardanol*”, que vem sendo testado, dentre outras aplicabilidades, como antioxidante em função de sua estrutura fenólica [25, 26]. O cardanol apresenta-se como uma mistura de 3-*n*-pentadecilfenol, 3-(*n*-pentadeca-8-enil) fenol, 3-(*n*-pentadeca-8,11-dienil) fenol e 3-(*n*-pentadeca-8,11,14-trienil) fenol, como ilustrado na Figura 3. Estas moléculas vêm sendo largamente utilizadas em processos de química fina após funcionalização (hidrogenação catalítica), para completa estabilização da cadeia lateral localizada na posição *meta* do anel aromático [27].

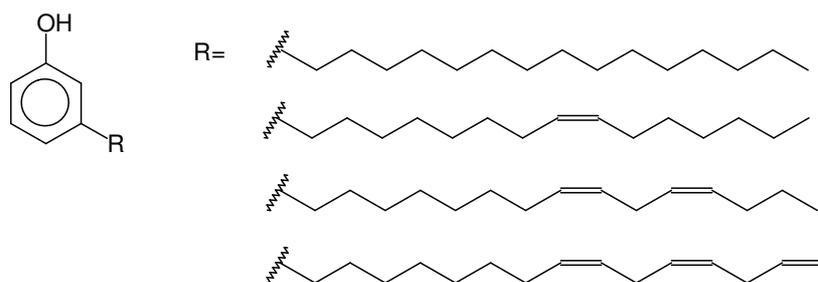


Figura 3: Estrutura química do cardanol.



CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

A pesquisa em questão tem como objetivos gerais, sintetizar compostos derivados do constituinte majoritário do LCC técnico, o cardanol, contemplando a aplicabilidade destes em óleos lubrificantes. Com este propósito, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos – LDPT confere a um subproduto da indústria de beneficiamento da amêndoa da castanha de caju (ACC) a inserção no setor de *Química Fina* pela valorização decorrente de modificações químicas na molécula do cardanol.

Aliada à valorização do LCC, a pesquisa supracitada fortalece o conceito do tríplice balanço elucidado pelos princípios da *Química Verde*, que é o desenvolvimento de novos produtos e processos que cumpram satisfatoriamente os resultados em termos econômicos, ambientais e sociais [28, 29].

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar compostos da classe dos alquilfenóis;
- Sintetizar compostos da classe dos fosfatos e fosfitos;
- Sintetizar compostos alquilfenóis-fosforados;
- Caracterizar os compostos obtidos quimicamente por CG-EM, RMN e IV;
- Acompanhar o avanço reacional por CG;
- Avaliar a estabilidade térmica e o potencial antioxidante através de técnicas termoanalíticas: TG/DTG, DSC e DTA;
- Estimar o valor em termos de reagente para preparação de 1 g de cada produto derivado do cardanol.

2.3. JUSTIFICATIVAS

Na busca pela valorização e utilização de um subproduto da indústria de beneficiamento de ACC, em conjugação com o desnível encontrado no valor para a exportação de ACC vs LCC [30], é que a pesquisa em questão encontra as maiores

justificativas para sua execução. De acordo com o comunicado da Companhia Nacional de Abastecimento-Conab/MOC, Nº 028 de 11-12-2007, o quilograma de ACC na safra 2007/2008 será exportado a um valor médio de R\$ 8,37/kg [31], muito superior quando comparado ao valor médio de R\$ 0,80/kg para o LCC [32].

Com o preço da castanha *in natura* variando em torno de R\$ 1,20/kg [31], a síntese de compostos oriundos do LCC poderá proporcionar ao país, em especial à região Nordeste, a valorização deste produto para fins de exportação, além de causar a inserção de um subproduto da agroindústria do caju em um segmento industrial que movimentava milhões de dólares por ano, como é o caso do setor petroquímico.

Além das justificativas supracitadas, a crescente pressão exercida sobre as indústrias químicas pela sociedade civil e autoridades governamentais tem exigido destas e conseqüentemente, da comunidade científica atitudes que minimizem e/ou eliminem as emissões de contaminantes gerados pelos processos químicos em vigência. Neste sentido, nos últimos anos têm-se buscado o desenvolvimento de processos que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente [29, 33].

Com o advento da química ambientalmente correta, soluções como o emprego de reagentes alternativos apropriados, o aumento da seletividade para maximizar o uso dos materiais de partida, a utilização de catalisadores heterogêneos para facilitar a separação do produto, e a busca de rotas sintéticas alternativas tem sido algumas das soluções encontradas pela comunidade científica atual [33].

Portanto, visando às necessidades ambientais atuais, o LDPT vem desenvolvendo uma série de aditivos da classe dos alquilfenóis, fosforados e alquilfenóis-fosforados, oriundos de modificações químicas do cardanol, com o intuito de serem empregados no setor de óleos minerais para atender aos requisitos de qualidade exigidos pelo mercado de lubrificantes vigente.

Além de todas as justificativas elucidadas anteriormente, a pesquisa em questão prevê ainda o investimento em tecnologia voltado a um subproduto abundante dos estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte, agregando valor a este e conseqüentemente, favorecendo o crescimento da região Nordeste através da exploração das potencialidades presentes na flora regional.



CAPÍTULO 3 – REVISÃO DA LITERATURA

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. *Anacardium occidentale* Linn – INFORMAÇÕES GERAIS

O cajueiro (*Anacardium occidentale* Linn) pertence à família botânica Anacardiaceae. É uma árvore originária do Brasil, dispersa em quase todo o seu território. Tal vegetal caracteriza-se por ser xerófilo (diz-se de plantas que vivem bem em solos secos), muito rústico e o litoral nordestino apresenta-se como a melhor opção em termos de condição ecológica para seu cultivo, perfazendo uma área plantada de 700 mil hectares [30, 34-37].

Datam da metade do século XVI, as primeiras descrições desse vegetal no litoral americano feitas pelos viajantes europeus. Foi a partir de então que o caju iniciou sua viagem pelo mundo embarcando em naus portuguesas, aportando em Moçambique, Angola, Quênia, Madagascar, África, Goa e na Índia, começando a crescer com profusão em terrenos secos e pedregosos [34].

De acordo com estudos apresentados em 2007 pelo SINDICAJU [30], o Brasil tem ocupado o terceiro lugar na produção mundial de castanha "*in natura*", bem como, na oferta de ACC. O país é reconhecido pela qualidade de suas amêndoas, sendo a produção de castanha distribuída principalmente, nos estados do Ceará, Piauí, Rio Grande do Norte, Maranhão e Bahia perfazendo uma produção registrada de 325 mil toneladas (safra 2006/2007) oriunda dos 700 mil hectares de área plantada [30].

O parque industrial do agronegócio do caju é composto por 12 empresas (8 no CE, 3 no RN e 1 no PI), possuindo a capacidade de processar até 360 mil toneladas de castanha, gerando 70 mil toneladas de ACC e 45 mil toneladas de LCC. As divisas geradas com as exportações representam uma receita média da ordem de U\$ 187 milhões para a região (em 2006). Desta quantia, o Ceará representa em média 72 % (~ U\$ 136 milhões). A importância deste setor proporciona à região nordeste a geração de 300 mil postos de trabalho distribuídos nas atividades agrícola, industrial e de serviços [30, 31, 34].

Embora o setor industrial supracitado tenha apresentado nos últimos anos algumas flutuações de mercado decorrentes da valorização do real, a cajucultura vem se tornando ao longo dos anos uma atividade de grande relevância sócio-econômica para a

região nordeste, tendo em vista a crescente importância dos seus principais produtos: a amêndoa e o LCC.

O termo caju, na realidade, refere-se ao pedúnculo, haste carnosa bem desenvolvida que sustenta a castanha de caju, ou seja, o verdadeiro fruto do cajueiro. Esta haste carnosa, intitulada pseudofruto, possui uma coloração variante entre o amarelo e o vermelho. Já o verdadeiro fruto, “a castanha”, possui coloração escura (castanho–acinzentada) e é bastante consistente. Em peso, a casca da castanha de caju representa 77 % do peso da castanha enquanto que a ACC representa 22 %, como ilustra a Figura 4 [38-40].

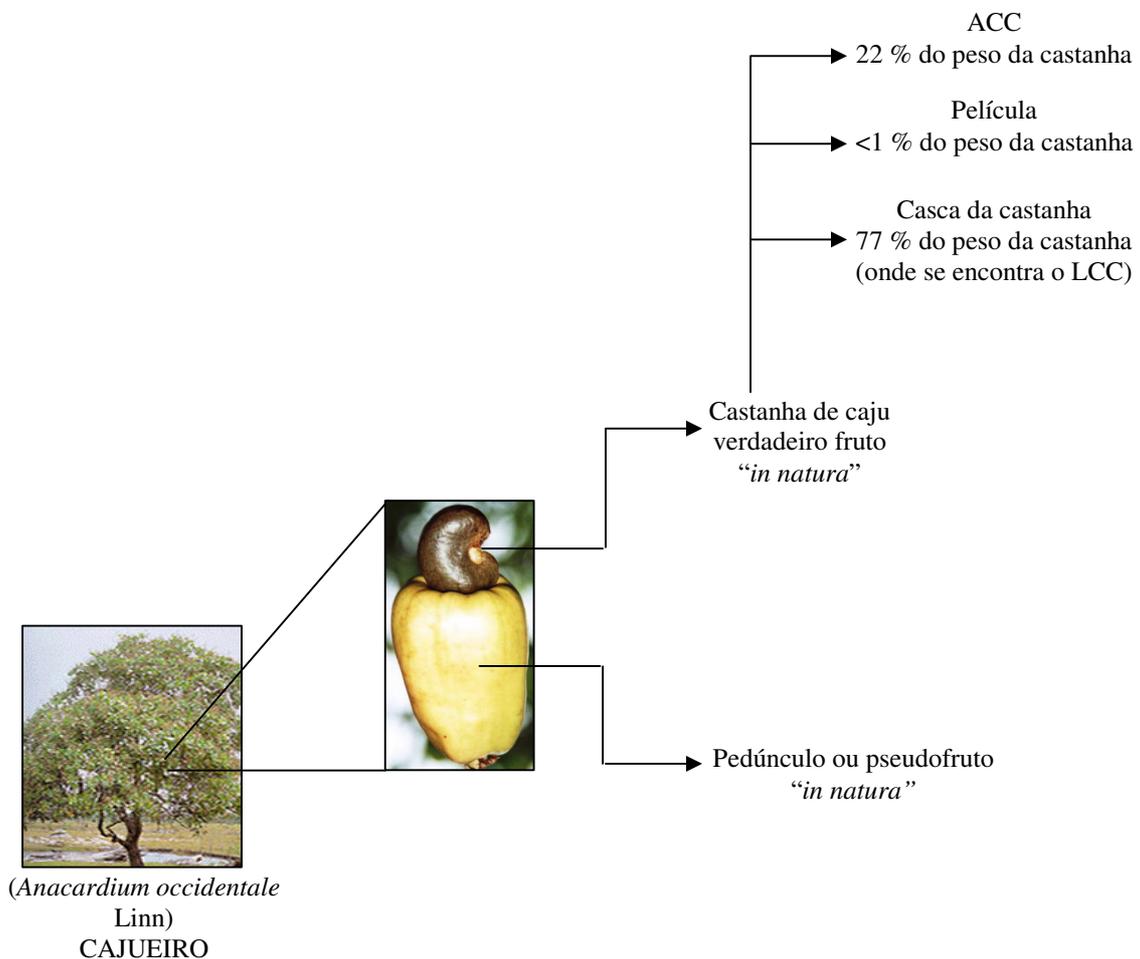


Figura 4: Representação do fruto (castanha) e pseudofruto do CAJUEIRO.

3.1.1. Castanha de Caju

A castanha de caju é um aquênio (fruto seco indeiscente, com uma só semente presa ao pericarpo) reniforme (em forma de rim), com comprimento e largura variável, casca coriácea lisa, mesocarpo alveolado, repleto de um líquido escuro quase preto, cáustico e inflamável, denominado LCC [3, 23]. Na parte mais interna da castanha está localizada a amêndoa (ACC), a qual é constituída de dois cotilédones (parte da semente que rodeia o embrião de um vegetal) brancos, carnosos e oleosos, que compõem as partes comestíveis do fruto, sendo esses ainda revestidos de uma película em tons avermelhados [3].

O Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), ou CNSL (Cashew Nut Shell Liquid) como é conhecido internacionalmente, constitui cerca de 67 % do peso da casca da castanha [23]. A Figura 4 apresenta um corte longitudinal da castanha de caju, ilustrando seus constituintes.

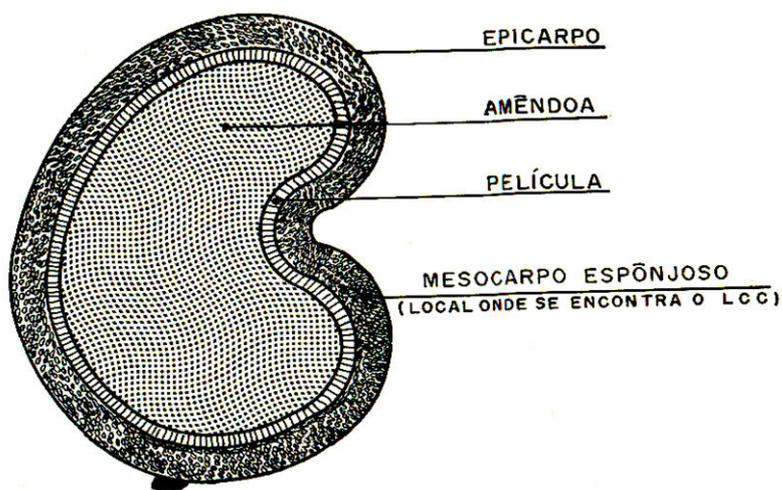


Figura 5: Corte longitudinal da castanha de caju.

3.1.2. Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC)

O LCC (Figura 6) é um subproduto da agroindústria do caju e uma importante fonte vegetal de compostos fenólicos, cujo anel aromático possui uma cadeia lateral na posição *meta*, com grau de insaturação variável, podendo ser extraído: a frio (por prensas); por tratamento térmico da castanha “*in natura*” (hot oil process) imerso no próprio LCC quente, em uma faixa de temperatura entre 184-197 °C; por extração com solvente [22]; por processos mecânicos de prensagem combinando prensa aquecida com pressão [3] (não mais utilizado industrialmente) ou por extração supercrítica com CO₂, onde o rendimento é praticamente de 100 % [39]. Dependendo do processo de extração a qual foi submetido, o LCC apresenta variações em sua composição química.

Os principais constituintes do LCC são compostos fenólicos alquil substituídos [26, 35]. O grupo alquila presente nesses compostos apresenta-se como uma cadeia lateral alifática saturada [26] ou ainda com uma, duas ou três insaturações, não apresentando nenhuma conjugação entre as mesmas.

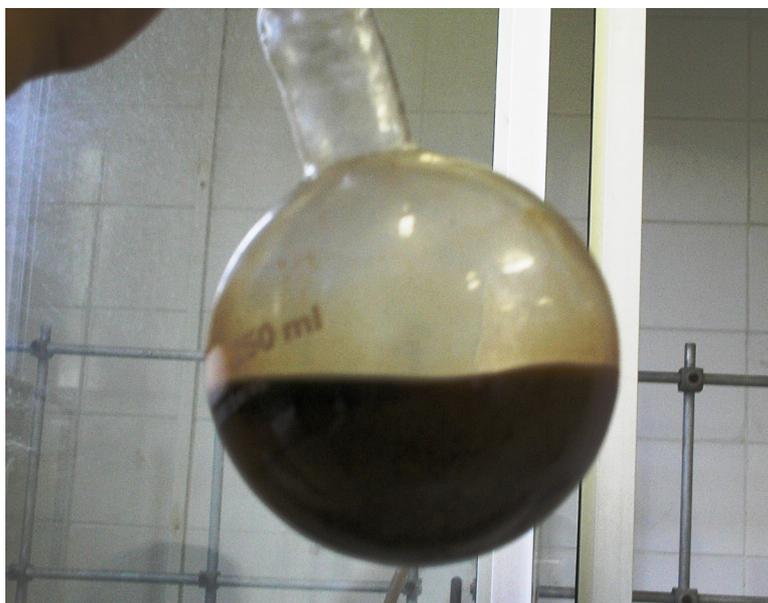


Figura 6: Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC).

O LCC oriundo de processos de extração a frio é denominado LCC natural e apresenta-se basicamente como uma mistura de cardol (15-20 %), ácido anacárdico (60-65 %) e traços de 2-metilcardol. Pelo fato do ácido anacárdico ser termicamente instável, e conseqüentemente sofrer descarboxilação quando submetido a altas temperaturas, o LCC proveniente da extração a quente, intitulado LCC técnico exhibe significativa alteração na porcentagem de seus principais constituintes apresentando: 70-75 % de cardanol, 15-20 % de cardol, 10 % de material polimérico e traços de 2-metilcardol [3, 23, 42]. A Figura 7 mostra a estrutura dos principais constituintes do LCC.

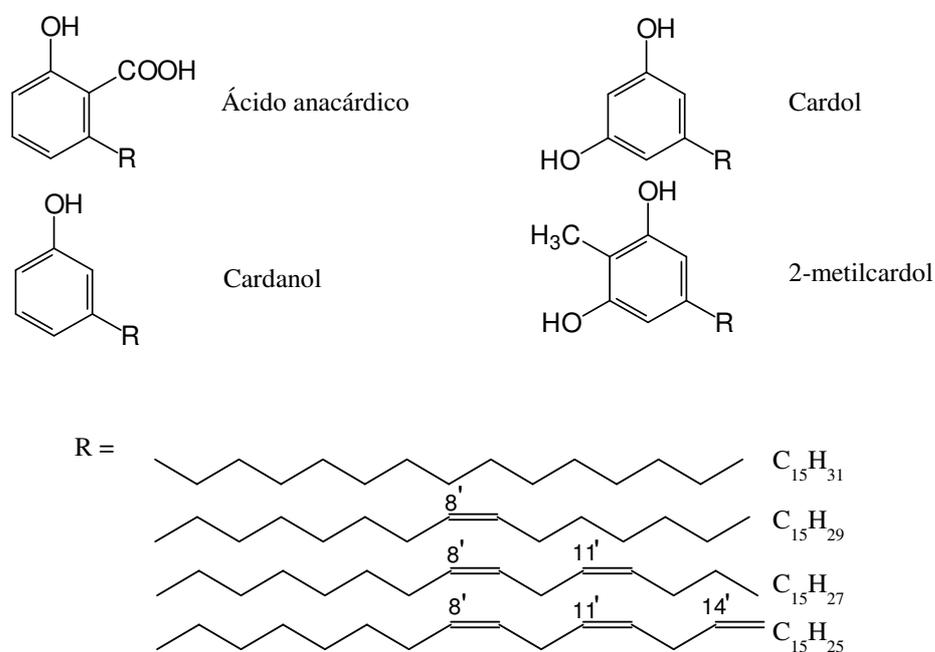


Figura 7: Estrutura dos principais constituintes do LCC.

Como ilustra a Figura 7, o ácido anacárdico (ácido 3-*n*-pentadecilsalicílico) apresenta-se como um composto aromático com uma cadeia longa de variado grau de insaturação ($C_{15}H_{31}$, $C_{15}H_{29}$, $C_{15}H_{27}$, $C_{15}H_{25}$). Os cardóis diferem do cardanol pela presença de duas hidroxilas, sendo que o 2-metilcardol possui ainda um grupo metila localizado entre as duas hidroxilas [44].

A Tabela I sumariza a composição média dos ácidos anacárdicos, cardanóis, cardóis e 2-metilcardóis [42].

Tabela I: Composição dos componentes fenólicos do LCC natural obtida por cromatografia de camada delgada e espectrometria de massas [42].

Constituinte	Ácido anacárdico	Cardanol	Cardol	2-metilcardol
Saturado	2,2 - 3,0 %	3,9 - 4,4 %	0,2 - 2,7 %	0,9 - 1,3 %
Monoeno (8 ^o)	25,0 - 33,3 %	21,6 - 32,2 %	8,4 - 15,2 %	16,3 - 25,3 %
Dieno (8', 11')	17,8 - 32,1 %	15,4 - 18,2 %	24,2 - 28,9 %	20,6 - 24,4 %
Trieno (8', 11', 14')	36,3 - 50,4 %	45,2 - 59,0 %	36,5 - 67,2 %	49,8 - 62,2 %

3.1.3. Cardanol hidrogenado ou 3-*n*-pentadecilfenol

O cardanol, uma mistura de 3-*n*-pentadecilfenol, 3-(*n*-pentadeca-8-enil) fenol, 3-(*n*-pentadeca-8,11-dienil) fenol, 3-(*n*-pentadeca-8,11,14-trienil) fenol, é o principal constituinte do LCC técnico. Inicialmente, sem muito valor quando comparado a amêndoa, vem sendo largamente utilizado em processos de química fina particularmente, em países que produzem a castanha de caju como a Índia e o Brasil [3], após ser submetido à reação de hidrogenação [3, 23, 45, 46].

De acordo com a literatura [47], a hidrogenação do LCC técnico pode ser realizada por um processo catalítico, utilizando, por exemplo, óxido de paládio, cobre, níquel ou ainda a mistura destes. A hidrogenação pode também ser realizada pela dissolução do LCC em etanol e posteriormente, adição do catalisador de níquel Raney. O hidrogênio é então introduzido ao meio reacional, com a finalidade de se obter uma maior eficiência no processo [48].

O cardanol hidrogenado ou 3-*n*-pentadecilfenol (Figura 8) e seus derivados, encontram aplicação dentre muitas especificidades, como aditivos antioxidantes [49-51], principalmente nas indústrias de flavorizantes, alimentos [52], lubrificantes, polímeros e borrachas [42, 51], apresentando também acentuada atividade antibactericida [35], antifúngica [35] e antitumoral [53, 54]. Nos últimos anos, a atividade antioxidante de derivados do cardanol foi encontrada como sendo comparável

a de produtos comerciais como 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT) e 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol (BHA) [27, 49].

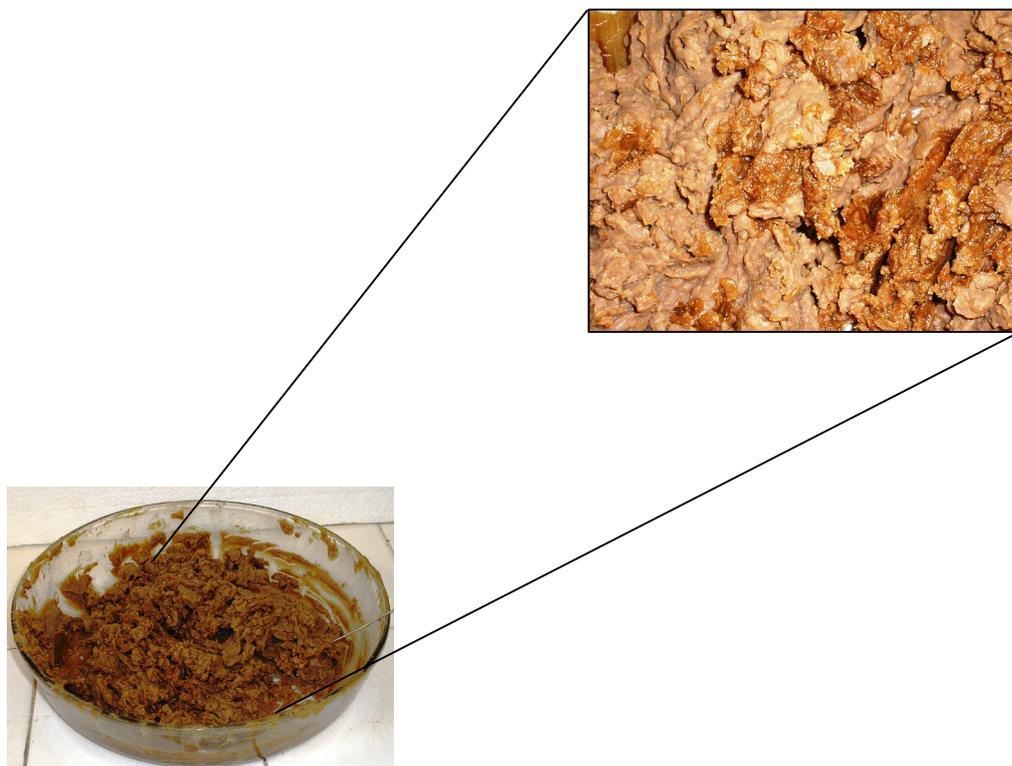


Figura 8: Cardanol hidrogenado ou 3-*n*-pentadecilfenol.

Por possuir uma estrutura fenólica peculiar a inúmeras classes de aditivos, os constituintes do LCC técnico, em especial o cardanol, tem sido alvo de diversas pesquisas no mundo inteiro principalmente, na Índia, Brasil e Itália. Uma das principais razões da expansão na utilização do cardanol em sínteses de novos produtos é este composto ser oriundo de fonte vegetal, motivo pelo qual atende a uma das principais exigências dos órgãos ligados ao meio ambiente, despertando acentuado interesse da comunidade científica na sua utilização como precursor de diversas rotas sintéticas alternativas.

Nos últimos anos, pesquisadores do mundo inteiro têm buscado fontes alternativas para a síntese de novos produtos. É preciso encontrar soluções que evitem ou pelo menos minimizem a produção de resíduos químicos, em detrimento da preocupação com o tratamento destes no fim da linha de produção [26].

Esta nova visão na questão da redução do impacto da atividade química ao meio ambiente vem sendo chamado de *Química Verde*, *Química Limpa*, ou ainda, *Química Auto-sustentável* [21]. *Química verde* pode ser definida como o desenho, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos visando à redução ou eliminação do uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao meio ambiente [21].

3.1.4. Cardanol hidrogenado como precursor na síntese de antioxidantes

Dentro outras aplicabilidades, os derivados do 3-*n*-pentadecilfenol têm avançado intensamente nos últimos anos no setor de antioxidantes, uma vez que sua estrutura fenólica favorece a aplicação deste como estabilizante, além de permitir inúmeras funcionalidades na hidroxila fenólica. Em linhas gerais, os aditivos antioxidantes são compostos orgânicos que ao serem adicionados a um substrato orgânico inibem sua autooxidação, prolongando a vida útil destes materiais.

De acordo com a literatura, as moléculas mais utilizadas como antioxidantes são os fenóis estericamente impedidos, as aminas aromáticas, alguns ésteres sulfitos, os fosfitos e fosfatos, dentre outros [55, 56]. Segundo Basfar [56], os principais tipos de aditivos antioxidantes eficientes contra a degradação de substratos orgânicos são os seqüestradores de radicais, os desativadores de metais e os decompositores de hidroperóxidos.

3.2. Aditivos

Os aditivos são substâncias ou mistura de substâncias químicas, que são adicionados aos produtos industriais, em pequenas proporções, com o objetivo de conferir funcionalidade, desempenho e requisitos de qualidade. Basicamente, podem

melhorar as propriedades já existentes, suprimir as indesejáveis e/ou introduzir novas [57, 58]. A tecnologia dos aditivos aplica-se em quase todos os setores industriais como: alimentos, fármacos, combustíveis, lubrificantes, polímeros, atuando diretamente nas fases de processamento, estocagem e distribuição no mercado.

Sob o ponto de vista ambiental, os aditivos representam uma das mais importantes classes de produtos industriais devido ao seu papel e impacto ao meio ambiente. É importante ressaltar que será dada ênfase aos aditivos do tipo antioxidante, pelo fato de ter sido sintetizado durante o desenvolvimento deste trabalho antioxidantes derivados do cardanol hidrogenado para utilização em óleos lubrificantes.

3.2.1. Tipos de aditivos

Basicamente, existem dois tipos de aditivos: os que modificam as características físicas e os que modificam as características químicas. [3]

Aditivos que modificam as características físicas:

- Redutor do ponto de fluidez;
- Melhorador do índice de viscosidade e etc.

Aditivos que modificam as características químicas:

- Antioxidante;
- Surfactante;
- Anticorrosivo;
- Agente de Extrema Pressão e etc.

3.2.2. Aditivos antioxidantes

Aditivos antioxidantes são agentes químicos que ao serem adicionados a um material orgânico, atuam no sentido de retardar a degradação por oxidação de tais substratos, aumentando a vida útil destes [51, 59-61]. Materiais como: plásticos, fibras,

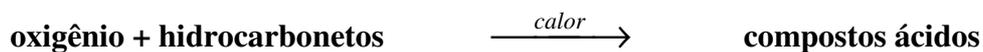
combustíveis, lubrificantes e alimentos [3] possuem forte tendência em reagirem com o oxigênio molecular (O₂), desencadeando um processo denominado de auto-oxidação. Estes aditivos atuam preferencialmente reagindo com os produtos intermediários da oxidação, gerando produtos mais estáveis, interrompendo assim a etapa de propagação da reação de degradação do material [62-64].

O mecanismo de atuação dos antioxidantes pode ser compreendido pela reação de formação dos radicais livres, os quais são gerados nas reações de iniciação e se propagam através de mecanismos radicalares [3, 23]. Um radical livre, ou simplesmente radical, pode ser definido como qualquer espécie química que possui um número ímpar de elétrons, ou seja, elétrons desemparelhados. São altamente reativos e instáveis, possuindo tempo de vida curto [23, 65]. A formação destas espécies ocorre naturalmente nos substratos orgânicos, devido a vários fatores como: exposição ao oxigênio molecular, altas temperaturas, estresse mecânico, etc.

3.3. Oxidação de óleos lubrificantes (auto-oxidação)

A forma mais comum de degradação em óleos lubrificantes ocorre por meio da oxidação. A taxa de oxidação nestes materiais orgânicos é influenciada pelas características intrínsecas do próprio óleo, pela quantidade de oxigênio presente, temperatura e presença de superfícies metálicas que atuam como pontos promotores de oxidação. O esquema abaixo ilustra o mecanismo de oxidação em óleos lubrificantes. [62, 66]

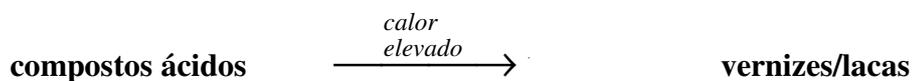
- Reação inicial de degradação:



As partículas metálicas principalmente de cobre, e hidrocarbonetos oxidados, funcionam como catalisadores acelerando a reação de oxidação. Os compostos ácidos misturando-se com a fuligem e a água, formam a “borra”.



Nos pontos de temperatura elevada (cabeça dos pistões, anéis de pistão, válvulas etc.), os compostos ácidos decompõem-se, formando vernizes e lacas.



Esquema molecular de degradação [3, 23, 42, 66]:

- Iniciação (formação dos radicais (R[•])).

O início do processo de degradação de um substrato orgânico se dá pela formação dos radicais livres R[•], como se pode observar na equação 1.



- Propagação (formação de peróxidos (RO₂[•]) e hidroperóxidos (RO₂H)).

Sendo o radical formado na etapa de iniciação altamente instável, rapidamente reage com o oxigênio atmosférico formando o radical peróxido (RO₂[•]), que é uma espécie bastante reativa (equação 2). Esta reage com uma molécula do substrato, formando assim o hidroperóxido e outro radical (equação 3). Os hidroperóxidos são muito instáveis e decompõem-se em dois tipos de radicais (equações 4-6). Com a geração de todos esses radicais, o material orgânico é rapidamente degradado.



- Término (combinação de peróxidos (ROOR) e de radicais (RR)).

O término do processo de degradação (equações 7-9) ocorre por meio da recombinação de dois radicais peróxidos (RO_2), quando a concentração de oxigênio no meio é alta, ou pela recombinação de dois radicais R , quando a presença de oxigênio no meio é baixa, ou o processo ocorre à temperatura elevada [42].



3.4. Antioxidantes e mecanismo de ação

Sendo a auto-oxidação um processo que se desenvolve através de mecanismo radicalar, sua inibição pode ocorrer em dois estágios: na etapa de iniciação e/ou na etapa de propagação. Assim, os antioxidantes podem ser divididos em duas classes, dependendo de qual estágio o mesmo atue [3, 23, 42, 67].

A primeira classe pertence aos antioxidantes ou estabilizantes primários. Esta categoria age no sentido de inibir as etapas de propagação (equações 10-12), interceptando os radicais peróxidos livres. Como exemplos, têm-se as aminas aromáticas secundárias e as aminas estericamente impedidas. Na inibição da etapa de iniciação, têm-se os fenóis estericamente impedidos e os fenóis polinucleares, que atuam frequentemente por transferência de hidrogênio [42, 59]. Desta forma, os antioxidantes primários são classificados como: capturadores de radicais livres; doadores de elétrons ou doadores de hidrogênio.



De acordo com o texto supracitado, os antioxidantes primários também intitulados radicais “trapping”, ou seja, radicais que capturam os radicais formados no material em processo de degradação, competem com o substrato orgânico (RH) como uma fonte de hidrogênio para os peróxidos, formados na seqüência da auto-oxidação (equação 2). Para que os estabilizantes primários sejam efetivos, a reação representada pela equação 10 deve ser muito mais rápida do que a reação representada pela equação 3.

Para eficácia do antioxidante, é necessário também que: o radical A[•] seja mais estável que o radical R[•]; não reduza os átomos de hidrogênio do substrato orgânico e não funcione como agente transferidor de cadeia (equação 13) [42, 59, 63, 64]. Caso contrário, o antioxidante não se tornaria um agente que terminaria a cadeia, mas somente um transferidor da propagação oxidativa de uma molécula para outra.



A outra classe de antioxidante são os secundários, ou seja, os que decompõem os hidroperóxidos em produtos estáveis, atuando na etapa de propagação do processo de degradação oxidativa [3]. Os compostos orgânicos contendo átomos de fósforo, como fosfito, fosfato e tiofosfato [23], são exemplos deste tipo de aditivos.

3.4.1. Antioxidantes fenólicos – mecanismo de ação

Os compostos fenólicos fazem parte de uma classe de antioxidantes extremamente importante nos setores alimentício, medicinal e petroquímico. No segmento medicinal, inúmeros polifenóis (moléculas que apresentam mais de 3 hidroxilas ligadas ao anel aromático) naturais têm sido investigados, apresentam ações antioxidantes associadas à redução de doenças crônicas [68], dentre eles os flavonóides (Figura 9) têm se mostrado um dos antioxidantes mais abundantes e mais eficazes em nossa dieta.

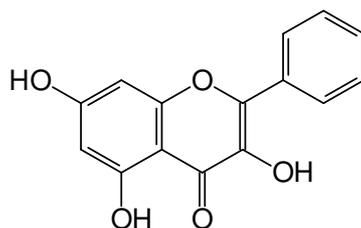


Figura 9: Estrutura química de um flavonóide (FLAVONOL).

Nestes antioxidantes, o grupo fenólico age como um receptor do radical livre que se formará no material orgânico. Como exemplo desta classe tem-se o 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol ou BHT, como ilustram as Figuras 10 e 11.

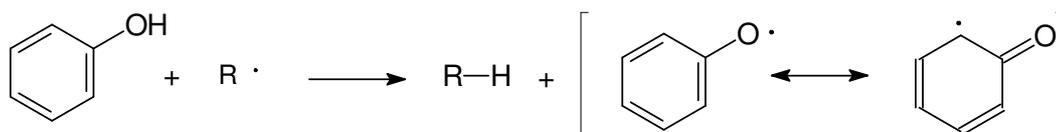


Figura 10: Mecanismo de ação de um antioxidante fenólico.

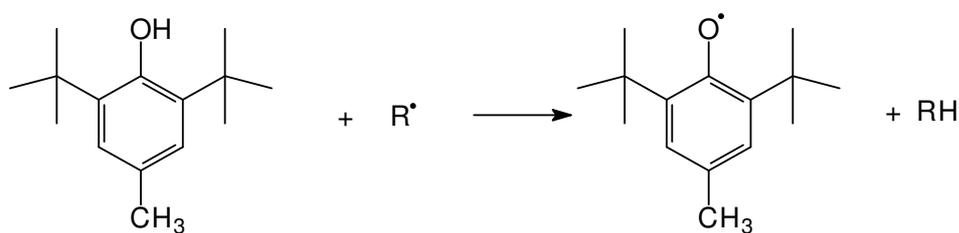


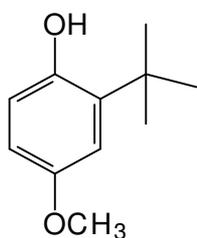
Figura 11: Mecanismo de ação do antioxidante 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol ou BHT.

De acordo com a teoria da ressonância [69, 70], sempre que uma molécula puder ser representada por duas ou mais estruturas que diferem entre si apenas pelo arranjo dos elétrons e não na disposição dos núcleos atômicos, existe ressonância. A molécula será denominada um híbrido de ressonância, não podendo ser representada de forma satisfatória por apenas uma de suas estruturas. A ressonância acontece para que a energia da molécula possa ser minimizada, de forma a ocorrer uma maior estabilidade da mesma, denominada de energia de ressonância [70]. Outro fator importante no estudo dos antioxidantes é a estabilidade dos radicais formados [69], que aumenta proporcionalmente com a ramificação do radical, tornando-o mais estável.

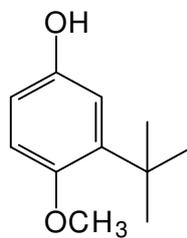
3.4.2. Antioxidantes fenólicos – efeito dos substituintes

O efeito de substituintes no aumento da atividade antioxidante do anel fenólico tem sido alvo de inúmeras pesquisas. De acordo com a literatura [27, 71], a eficiência de compostos fenólicos é acrescida pela presença de grupamentos alquila volumosos, por exemplo, *tert*-butila nas posições orto e/ou para do anel.

A presença destes grupos aumenta a facilidade de remoção do átomo de hidrogênio pela doação do seu elétron, auxiliando na estabilização do radical formado e bloqueio de reações subsequentes [27], o butil hidroxianisol - BHA (Figura 12) é outro exemplo de um antioxidante da classe dos fenóis estericamente impedidos.



3-*tert*-butil-4-hidroxianisol



2-*tert*-butil-4-hidroxianisol

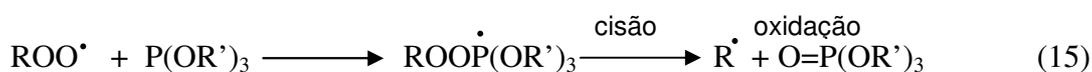
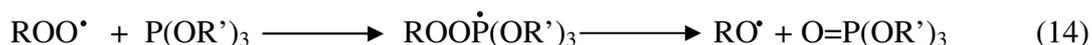
Figura 12: Estruturas químicas do butil hidroxianisol – BHA.

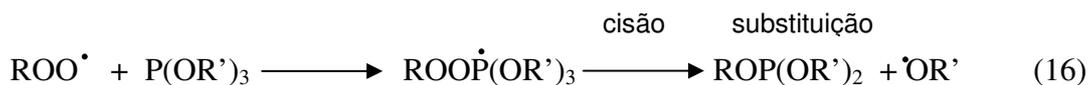
Substituintes doadores de elétrons são importantes para o aumento da atividade fenólica, já os retiradores de elétrons diminuem a atividade antioxidante [70-73]. De acordo com o estudo desenvolvido por Howard e Ingold [73], os substituintes metila, *terc*-butila e metoxila nas posições 2, 4 e 6 aumentam a atividade fenólica por serem grupos doadores de elétrons enquanto os substituintes retiradores de elétrons diminuem a atividade antioxidante.

Kajiyama e Ohtkatsu [72] mencionam que os antioxidantes fenólicos são um dos mais importantes aditivos para capturar radicais peroxi, e impedir e/ou retardar o processo auto-oxidativo. Geralmente são substituídos nas posições orto e para, e o substituinte mais utilizado para estas posições é o *terc*-butil [42]. Segundo Nishiyama [74] um antioxidante fenólico captura diretamente radicais peroxi formados durante a degradação, e quebra a reação em cadeia da auto-oxidação. Isto é explicado pelo caráter eletro-doador do substituinte o qual aumenta a densidade eletrônica ao redor do oxigênio do fenol, resultando em uma alta potencialidade para capturar outros radicais formados durante o processo oxidativo.

3.4.3. Antioxidantes secundários

Os antioxidantes secundários ou decompositores de peróxidos atuam no sentido de interromper a etapa de ramificação, decompondo os peróxidos e hidroperóxidos em compostos mais estáveis (equações 14-18). Dentre os vários tipos pertencentes a esta classe, podemos citar os compostos de fósforo trivalente, pentavalente, ditiofosfatos, tioésteres etc. [75-77]





A Tabela II sumariza as principais classes de antioxidantes secundários [42].

Tabela II: Antioxidantes secundários [42].

Tipo	Mecanismo de atuação	Compostos
Agentes de decomposição de peróxidos.	Inibe a etapa de propagação	fosfitos, fosfatos e tiofosfatos de arila e alquila; ditiocarbamatos de zinco; ditiofosfatos de zinco
Desativadores de íons complexos	Formam quelatos com os íons metálicos que catalisam a oxidação	EDTA, oxalil bis (bensilidinehidrazina), diamina de N, N'-di-β-naftil-fenileno

Alguns antioxidantes atuam protegendo fisicamente a superfície do substrato orgânico pela formação de uma barreira e conseqüente impedimento da passagem de oxigênio. Esta barreira deve ser contínua, inerte, impenetrável e ter capacidade de regeneração [42]. Já a proteção química é característica de antioxidantes que são extremamente reativos com o oxigênio [3, 23, 42].

3.4.4. Antioxidantes organofosforados – mecanismo de ação

Os organofosforados são muito utilizados como antioxidantes para polímeros, em particular os fosfitos ésteres [75]. Os fosfatos já encontram aplicações como aditivos para óleos lubrificantes [76, 77], aditivos de lubricidade [78, 79], óleos de compressor e também retardante a chamas. [80]

Em geral, os antioxidantes fosforados são considerados da classe dos estabilizantes secundários por atuarem diretamente na decomposição dos peróxidos e hidroperóxidos. Entretanto, certos aril fosfitos são capazes de atuar como estabilizantes primários, capturando radicais peroxil e gerando radicais aroxil. [75] O mecanismo de decomposição dos hidroperóxidos pelos fosfatos pode ser compreendido por analogia ao mecanismo de reação para obtenção do fenol a partir do cumeno, como ilustra a Figura 13.

Mecanismo geral.

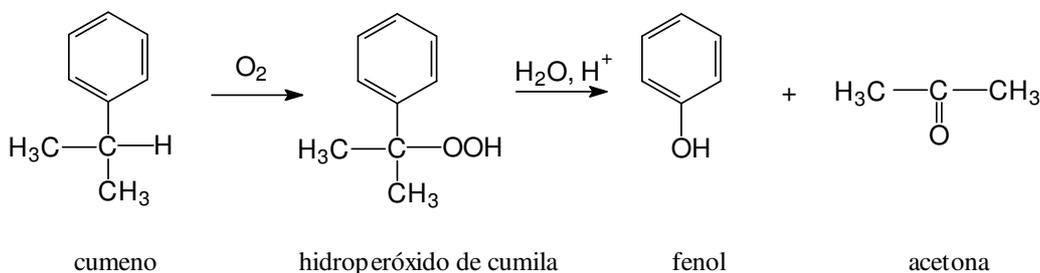


Figura 13: Mecanismo reacional para obtenção do fenol a partir do cumeno.

Em linhas gerais, a transformação do hidroperóxido de cumila em fenol consiste num rearranjo. E as possíveis etapas da reação seguem abaixo:

Protonação do hidroperóxido de cumila pelo ácido - 1ª etapa (Figura 14).

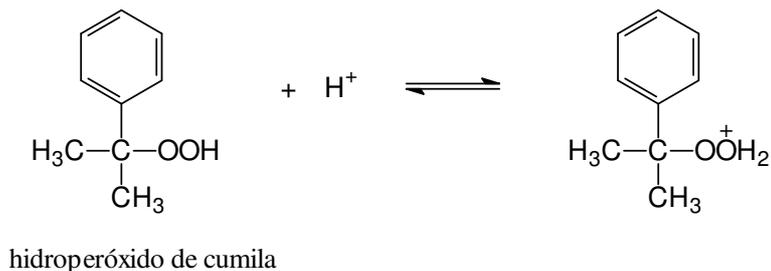


Figura 14: Protonação do hidroperóxido de cumila pelo ácido.

Perda da molécula de água pelo hidroperóxido protonado; formação do intermediário e posterior formação do carbocátion (Figura 15) [81].

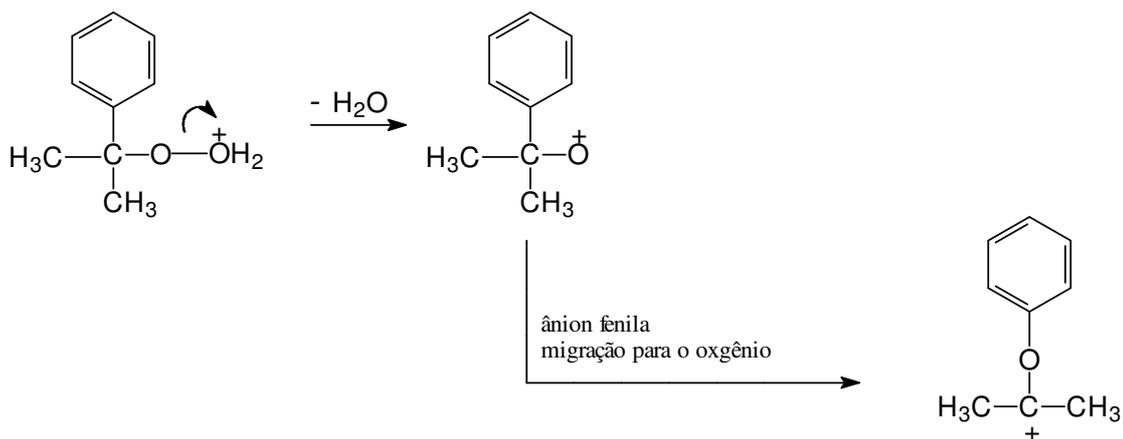


Figura 15: Perda da molécula de água pelo hidroperóxido protonado; formação do intermediário e posterior formação do carbocátion [81].

O peróxido protonado perde uma molécula de água, formando um intermediário onde o átomo de oxigênio possui apenas 6 elétrons na camada externa. Por rearranjo, o grupo fenila migra para um átomo de oxigênio catiônico. Os grupos fenila possuem tendência muito maior do que os grupos metila à migração para um centro catiônico [70].

Na 4ª etapa o íon catiônico reage com a água formando um composto hidroxilado, como ilustra a Figura 16.

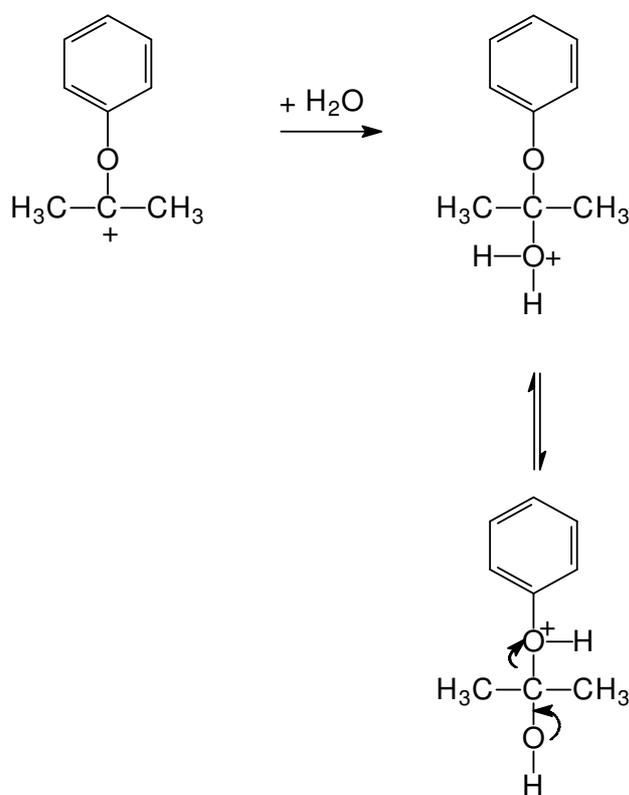


Figura 16: Reação do íon catiônico com a água para formação de um composto hidroxilado [3, 81].

A 5ª etapa é caracterizada pela decomposição do composto hidroxilado em fenol e acetona, como apresenta a Figura 17.

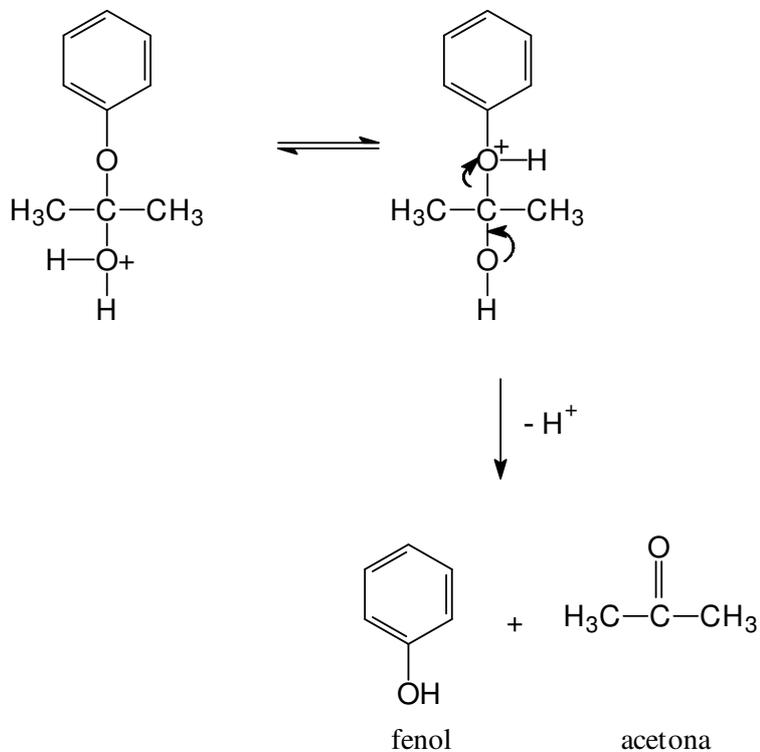


Figura 17: Decomposição do composto hidroxilado em fenol e acetona [70].

Segundo Neri [82], o mecanismo de ação do antioxidante da classe dos fosfatos assemelha-se ao mecanismo de reação para obtenção do fenol a partir do cumeno, como mostra a Figura 18.

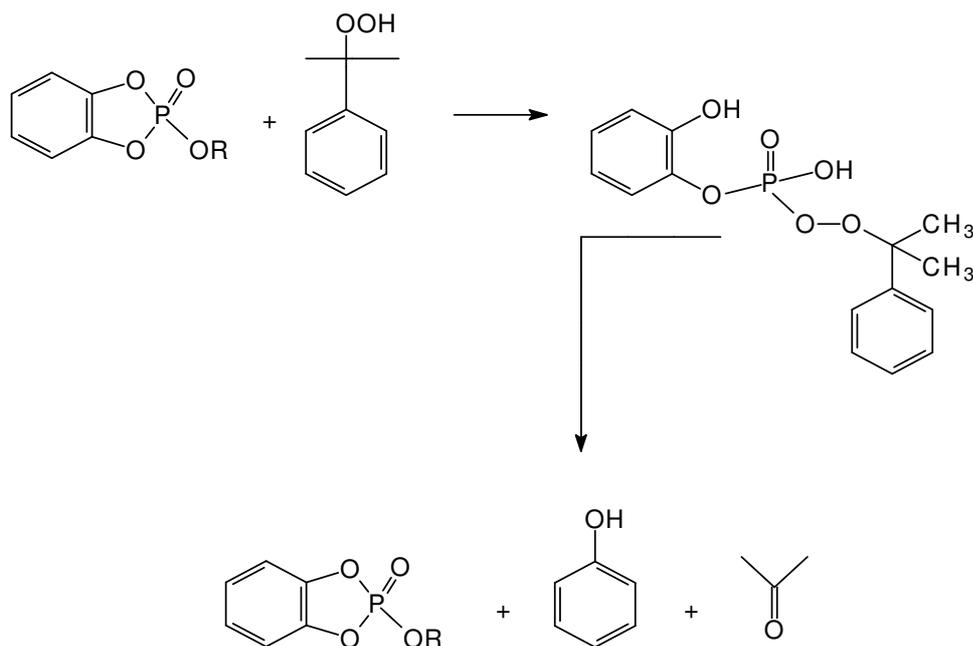


Figura 18: Mecanismo de ação antioxidante dos fosfatos [70].

Seguindo o mecanismo de reação pré-estabelecido anteriormente, o trabalho desenvolvido nesta tese ilustra uma seqüência reacional muito similar à observada por Neri [82] e subseqüentemente investigada por Gianello [83], Földes [84] e Ouyang, [85]. O caráter inovador refere - se à incorporação de uma espécie química contendo P(III) ou P(V) atuando como antioxidante fosforado, fornecendo como produtos finais de reação, cetonas e/ou fenóis dependendo da composição do hidropéroxido.

3.5. Organofosforados – aplicação como aditivos EP

Outra importante aplicabilidade dos compostos contendo átomos de fósforo e/ou enxofre, em especial os fosfatos e tiofosfatos, são como aditivos de lubricidade [88]. Conhecidos como aditivos EP (agentes de Extrema Pressão, aditivos antidesgaste ou ainda aditivos de lubricidade), estes compostos reagem quimicamente com a superfície

do metal, formando outros compostos que agem como eficientes lubrificantes sólidos, evitando o contato destrutivo “metal vs metal”, como ilustra a Figura 19.



Figura 19: Ilustração do contato destrutivo “metal vs metal”, na ausência de aditivos EP.

Na presença dos aditivos de lubricidade, o contato destrutivo “metal vs metal” é retardado e/ou minimizado pela camada de lubrificação fluida eficiente que se forma entre as superfícies metálicas, como ilustra a Figura 20 [89].

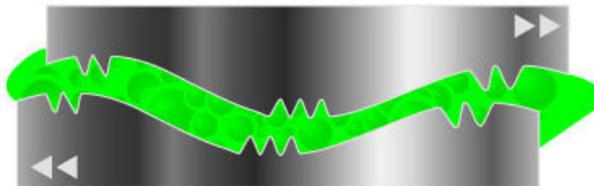


Figura 20: Ilustração da camada de lubrificação fluida eficiente que se forma entre as superfícies metálicas, na presença de aditivos EP, minimizando o contato “metal vs metal”.

A ação dos aditivos EP se dá em condições de extrema pressão com rompimento da película lubrificante. Quando o rompimento ocorre, o calor liberado nesta etapa provoca modificações químicas que induzem à formação dos compostos que agem nas superfícies sólidas como lubrificantes (Figuras 21 e 22) [89].

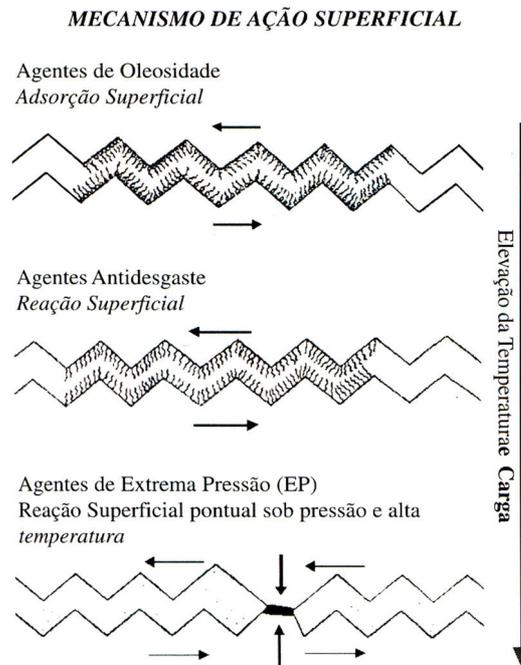


Figura 21: Ilustração do mecanismo de ação superficial dos aditivos fosforados como aditivos EP.

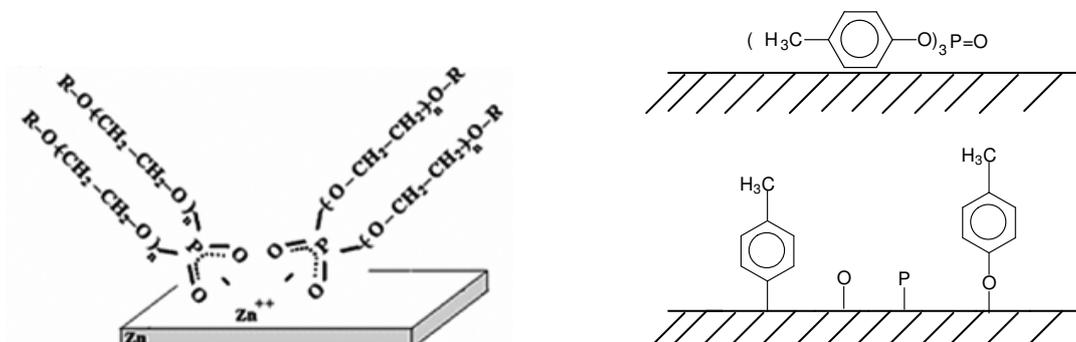


Figura 22: Esquemas de ação antidesgaste dos aditivos EP em superfícies metálicas.

Minami [78] sugere em seu trabalho às atribuições inerentes a estrutura química de fosfatos e suas funcionalidades como aditivos EP ou aditivos de lubricidade (Figura 23).

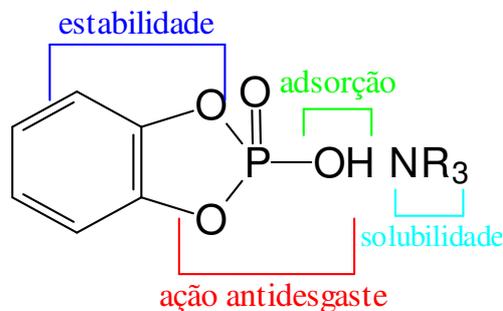


Figura 23: Estrutura química de um fosfato e atribuições correlacionadas à sua funcionalidade como aditivo EP [78].

3.6. Cardanol como antioxidante

Na indústria de polímeros, o cardanol tem sido utilizado freqüentemente como agente antioxidante. Geralmente suas aplicabilidades estão diretamente relacionadas à possibilidade de funcionalização do mesmo, no sentido de que outros elementos como, por exemplo, fósforo, bromo, etc, possam ser incorporados para síntese de um novo material [26, 86]. Segundo dados literários baseados em resultados térmicos (TG, DSC e DTA), polímeros sintetizados a partir do cardanol apresentam boas propriedades retardante a chamas e antioxidante. [80, 87]

Contudo, derivados organofosforados do cardanol ainda são pouco explorados quando comparados a outros compostos sintetizados deste precursor. Apresentando assim, a grande relevância da pesquisa no sentido de contribuir neste aspecto, investigando desde a preparação sintética de derivados fosforados, até a investigação da potencialidade antioxidante destes compostos em óleos minerais.

3.7. Ésteres de fosfato

O fósforo, elemento químico de símbolo P, número atômico 15 e massa atômica 31 u, é um elemento vital na composição da matéria viva. Os animais absorvem o fósforo a partir do alimento ingerido e grande parte deste elemento encontra-se como “fosfato orgânico” nas formas de mono e diésteres (Figura 24) [19].

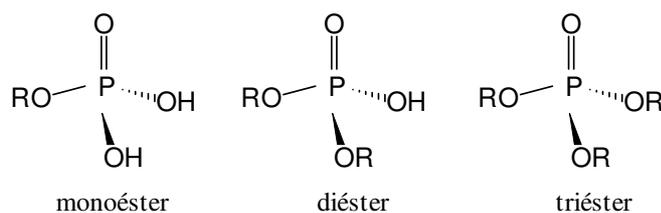


Figura 24: Estrutura química de ésteres de fosfato [19].

Pertencente ao grupo V da tabela periódica, dentre outras peculiares, o fósforo possui a capacidade de doar e aceitar elétrons do mesmo centro, sendo intitulado ligante bifílico, ou seja, pode doar elétrons para um substrato formando uma ligação σ e aceitar elétrons do mesmo centro para formar uma segunda ligação, do tipo π . Esta especial reatividade explica as características da química envolvendo os compostos de fósforo trivalentes [90].

Uma forma de se obter os ésteres fosfóricos é pela reação do ácido fosfórico com álcoois [19, 90], gerando moléculas estáveis à hidrólise, além de apresentarem excelente propriedade antioxidante e retardante a chamadas [76, 77]. De acordo com a literatura [88, 89], o uso de ésteres fosfóricos em fluidos hidráulicos já é bem conhecido. Contudo, a viscosidade destes fluidos não é alta o suficiente para capacitá-los a serem utilizados em sistemas hidráulicos industriais, sendo necessária a incorporação de compostos de alto peso molecular, como exemplo, fenóis com cadeias alquilas longas, para melhoramento do índice de viscosidade.

Mais uma vez, a pesquisa em questão encontra justificativa para utilização do cardanol hidrogenado como precursor na síntese de aditivos.

3.7.1. Compostos de fósforo trivalentes

Os reagentes de fósforo – P(III) podem ser utilizados na síntese de uma grande variedade de compostos trivalentes [18, 19]. Estes reagentes possuem fórmula geral PR_3 , onde R pode ser um grupamento alquila, arila, alcoxila, como é o caso do dietil clorofosfito utilizado nas sínteses dos produtos X, XI e XII, ariloxila, tioalquila, dentre outros [18]. Nestes compostos, o átomo de fósforo possui um par de elétrons livres, conferindo-lhes caráter básico e nucleofílico, como mostra a Figura 25.

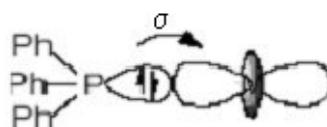


Figura 25: Molécula de fósforo trivalente [3].

Os fosfitos, assim como as fosfinas, estão envolvidos em uma ampla gama de reações pelo fato de possuírem um par de elétrons não-ligante. Este par de elétrons não-ligante presente nestes compostos age como nucleófilo, atacando átomos de carbono saturado e insaturado, átomos de oxigênio (característica que lhes confere potencial antioxidante), halogênio, enxofre e nitrogênio [18].

Os fosfitos de trialquila e triarila (Figura 26) apresentam dentre outras aplicabilidades, potencialidades antioxidante e atividade antifúngica, atuando principalmente nos setores de metalurgia, agroquímica e petroquímica. De forma similar aos fosfatos, a síntese dos fosfitos desenvolvida neste trabalho seguiu metodologia pré-estabelecida, utilizando como base para formação do fenóxido o reagente hidróxido de sódio, para posterior incorporação do ligante de P(III) [3, 23].

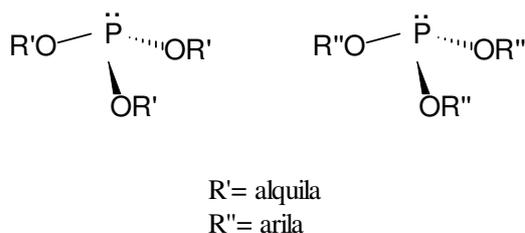


Figura 26: Estrutura química de fosfitos de trialquila e triarila.

3.8. Síntese do fenóxido de sódio

Os fenóis reagem com as bases produzindo fenóxidos, os quais transformam-se em seus respectivos sais, caracterizando-os como ácidos mais fracos do que os ácidos carboxílicos, Figura 27 [92].

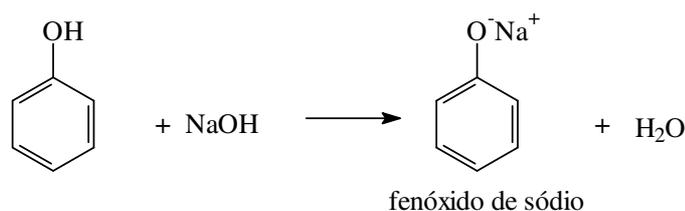


Figura 27: Síntese do fenóxido de sódio.

3.9. Reações de substituição nucleofílica

Neste tipo de reação, um nucleófilo, espécie que possui um par de elétrons não compartilhado, reage com um haleto de alquila (intitulado substrato) pelo deslocamento do halogênio substituinte, como ilustra a Figura 28.

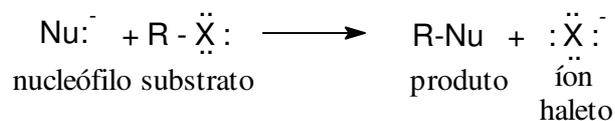


Figura 28: Esquema geral para uma reação de substituição nucleofílica.

Em virtude das reações de substituição iniciarem por um nucleófilo, são denominadas de reações de substituição nucleofílica [70, 92]. Nas reações de substituição nucleofílicas, a ligação carbono-halogênio do substrato sofre heterólise, e o

par de elétrons não compartilhado do nucleófilo é usado para formar uma nova ligação como o átomo de carbono (Figura 29) [70]:

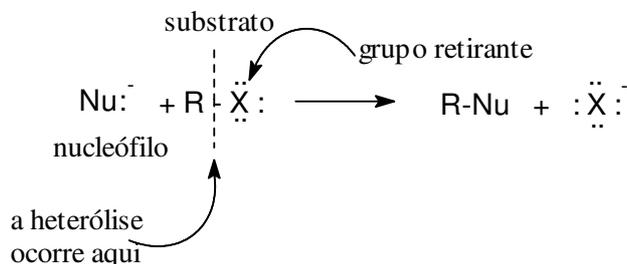


Figura 29: Heterólise da ligação carbono-halogênio do substrato.

3.9.1. Mecanismo para a reação S_N1

O mecanismo de reação do cloreto de *terc*-butila com a água envolve um mecanismo de substituição nucleofílica unimolecular – S_N1 aparentemente, com três etapas. A primeira etapa é a etapa que determina a velocidade de reação. Nessa etapa, a molécula de cloreto de *terc*-butila se ioniza e transforma-se no cátion *terc*-butila e no íon cloreto, como mostra a Figura 30 [92].

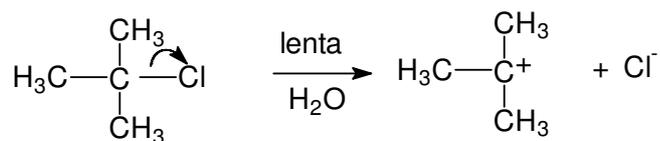


Figura 30: 1ª etapa da reação do cloreto de *terc*-butila com a água, mecanismo S_N1.

A formação do carbocátion é em geral uma etapa lenta, pois é usualmente, um processo muito endotérmico e em termos de energia livre, um processo que é acompanhado pela elevação de energia [70]. Na segunda etapa (Figura 31), o cátion *terc*-butila intermediário reage rapidamente com a água e produz o íon *terc*-butiloxônio (outro intermediário).

O íon *terc*-butiloxônio, na terceira etapa, transfere rapidamente um próton para uma molécula de água e produz o álcool *terc*-butílico, como ilustra a Figura 32 [92].

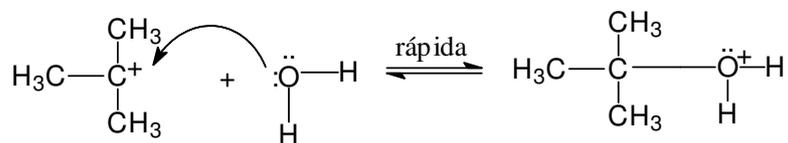


Figura 31: 2ª etapa da reação do cloreto de *terc*-butila com a água, mecanismo S_N1.

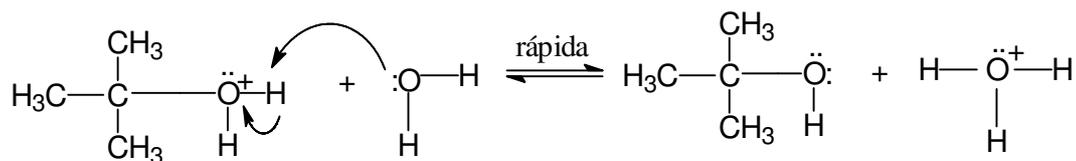


Figura 32: 3ª etapa da reação do cloreto de *terc*-butila com a água, mecanismo S_N1.

3.9.2. Mecanismo para a reação S_N2

Uma reação diz-se bimolecular quando (a pressão e temperatura constantes) a sua velocidade depende da concentração de dois reagentes. Isto significa que a etapa determinante da reação envolve duas espécies, como apresenta a Figura 33 [70].

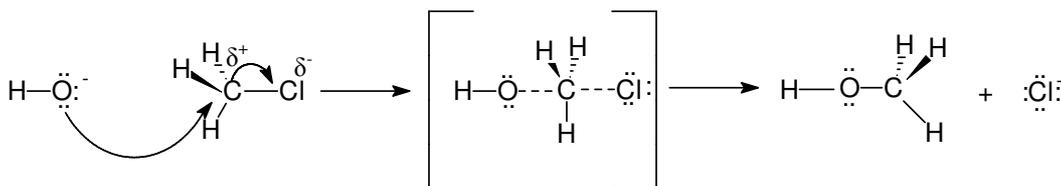


Figura 33: Reação do cloreto de metila com o íon hidróxido – exemplo de reação que obedece ao mecanismo S_N2 .

Nas reações que se processam através da formação de um carbocátion como intermediário, a velocidade da reação global é totalmente dependente da velocidade de formação deste íon. Situação análoga ocorre nas substituições aromáticas nucleofílicas, ou seja, a formação do íon pode ser considerada como a etapa limitante da reação, pois sendo o íon mais estável, é o que irá se formar mais rapidamente [92].

3.10. Reação de alquilação

As substituições eletrofílicas aromáticas permitem a introdução direta de grande variedade de grupos no anel aromático, abrindo assim inúmeros caminhos para a síntese de novos compostos. Dentre os compostos desenvolvidos neste trabalho, encontram-se dois alquilfenóis oriundos das reações de alquilação do cardanol hidrogenado com cloreto de *tert*-butila e cloreto de *tert*-amila, na presença do reagente cloreto de zinco utilizado como catalisador.

3.10.1. Substituição eletrofílica aromática – mecanismo geral

O benzeno é susceptível ao ataque eletrofílico principalmente, pela presença dos elétrons π expostos [70]. De acordo com Dantas [27], uma reação de catálise ácida

promove a adição de grupamentos alquil a anéis aromáticos, podendo utilizar como agentes alquilantes: olefinas, éteres, haletos, álcoois, dentre outros.

De acordo com a literatura [70, 92], os eletrófilos atacam o sistema π do benzeno para formar um carbocátion não-aromático conhecido como íon arênio. Na 1ª etapa, o eletrófilo extrai dois elétrons do sistema de seis elétrons π para formar uma ligação σ com um átomo de carbono do anel benzênico. A formação desta ligação interrompe o sistema cíclico dos elétrons π , pois no íon arênio formado o carbono que participa da ligação com o eletrófilo fica hibridizado em sp^3 , como ilustra a Figura 34.

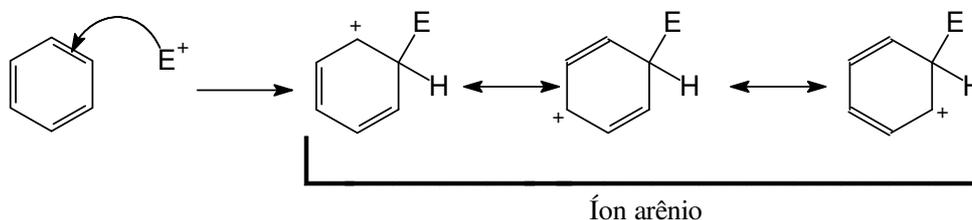


Figura 34: Ataque eletrofílico ao benzeno para formação do íon arênio -1ª etapa.

Na 2ª etapa, o íon arênio perde um próton do átomo de carbono que suporta o eletrófilo, e os dois elétrons que ligavam este próton ao carbono tornam-se parte do sistema π . O átomo de carbono que suporta o eletrófilo fica novamente hibridizado em sp^3 , e se constitui um derivado do benzeno com seis elétrons π completamente deslocalizados, podendo representar a 2ª etapa por qualquer das estruturas de ressonância do íon arênio [70].

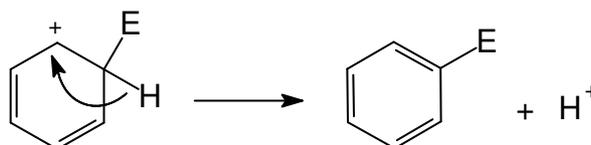


Figura 35: O íon arênio perde um próton do átomo de carbono que suporta o eletrófilo – 2ª etapa.

3.10.2. Alquilação de Friedel-Crafts

As reações de Friedel-Crafts são um conjunto de reações de substituição eletrofílica aromática descobertas no ano de 1877 pelo químico francês Charles Friedel e pelo químico norte-americano James M. Crafts [70, 93]. Sendo uma das reações mais importantes da química orgânica, a alquilação de Friedel-Crafts é utilizada industrialmente na produção de plásticos, fármacos e principalmente detergentes.

Em linhas gerais, a alquilação envolve a reação entre um agente alquilante e um composto aromático sob ação de um catalisador ácido, por exemplo, o cloreto de zinco. Na 1ª etapa, a formação do carbocátion se dá pela reação de um cloreto de alquila com um ácido de Lewis, como ilustra a Figura 36. Haletos de alquila, como brometos, cloretos, fluoretos ou iodetos, podem ser utilizados [70].

Na 2ª etapa da alquilação, o carbocátion atua como eletrófilo e ataca o anel aromático, para formar o íon arênio (Figura 37), gerando um alquilbenzeno na 3ª etapa pela perda de um próton do íon arênio, Figura 38.

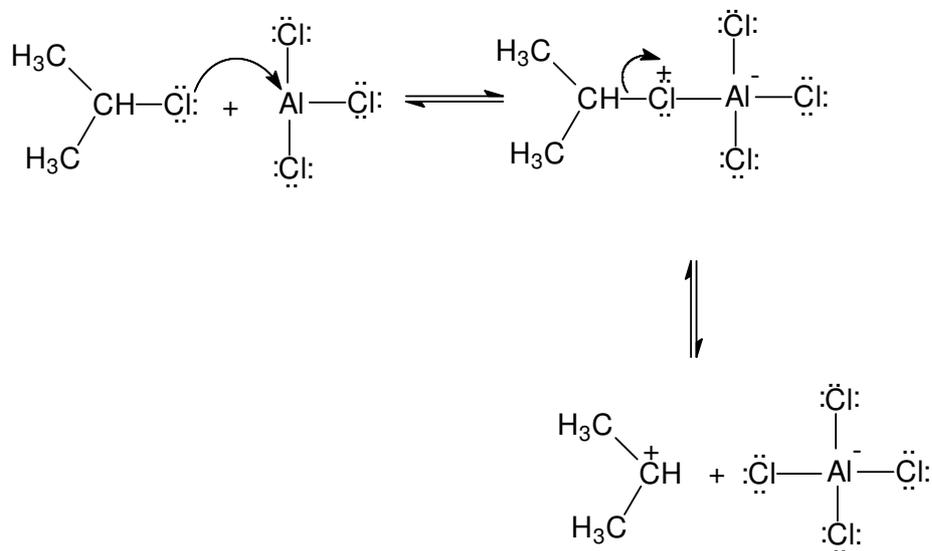


Figura 36: 1ª etapa da reação de alquilação – formação do carbocátion.

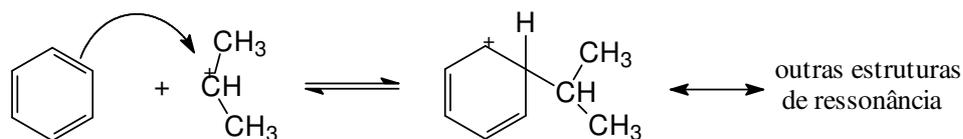


Figura 37: 2ª etapa da reação de alquilação – ataque do carbocátion ao anel aromático.

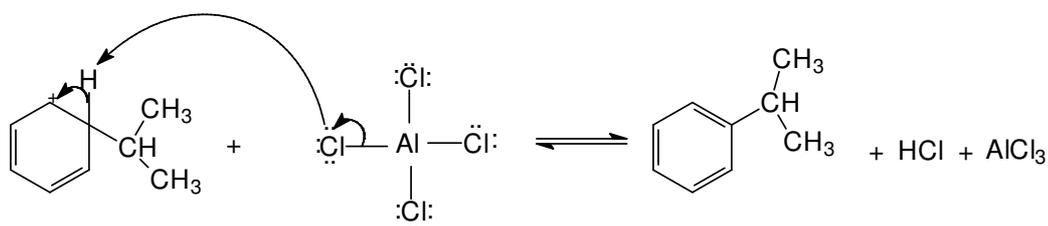


Figura 38: 3ª etapa da reação de alquilação – formação do alquilbenzeno.

O produto da reação - um alquilbenzeno - é mais reativo do que o próprio benzeno. Para evitar a alquilação de um benzeno já alquilado, então, utiliza-se um excesso de benzeno na reação. Neste caso, o carbocátion tem mais chance de encontrar uma molécula de benzeno não-substituído, e formam-se, preferencialmente, apenas benzenos mono-substituídos [93]. Outro catalisador muito utilizado é o cloreto de zinco. O cloreto de zinco, um bom ácido de Lewis, forma um complexo com o agente alquilante pela associação com um par de elétrons não compartilhado. Esta etapa leva à formação de um grupo retirante mais eficaz para a reação.

3.11. Óleos minerais

O petróleo, no sentido de óleo bruto, é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, possuindo cheiro característico e coloração que pode variar desde o incolor ou castanho claro até o preto. Em linhas gerais, tal óleo é formado pela combinação complexa de hidrocarbonetos (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos), podendo ser encontrada, pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio [89, 94].

Sendo um recurso natural abundante, o petróleo ainda é a principal fonte de energia, servindo como base para fabricação dos mais variados produtos, dentre os quais destacam-se: o óleo diesel, a gasolina, os polímeros, dentre outros. Além de gerar a gasolina que serve de combustível para grande parte dos automóveis que circulam no mundo inteiro, vários produtos são derivados do petróleo como, por exemplo, o gás natural, os produtos asfálticos, a nafta petroquímica, os solventes, os óleos minerais e combustíveis de aviação [94].

Pelo fato de serem utilizados no desenvolvimento deste trabalho dois óleos minerais como substrato orgânico, para utilização nos testes de avaliação da capacidade antioxidante dos aditivos sintetizados, aspectos gerais de tais óleos serão comentados neste capítulo, para facilitar a compreensão da metodologia experimental empregada.

Dentre os derivados do petróleo, encontram-se os óleos minerais, os quais são oriundos do processo de destilação fracionada do petróleo cru. Os óleos minerais geralmente são utilizados como lubrificantes, possuindo suas propriedades e qualidades dependentes da proveniência e da viscosidade do petróleo de origem [89].

De acordo com o tipo de hidrocarbonetos que prevalece em sua composição, os óleos minerais podem ser intitulados de origem parafínica, naftênica (cicloparafinas) ou mista. O óleo mineral de base parafínica, como o próprio nome sugere do Latim, possui ligações químicas relativamente estáveis e resistentes a oxidação. Os óleos lubrificantes provenientes desta composição apresentam alta resistência à oxidação. Enquanto os hidrocarbonetos parafínicos formam em sua estrutura molecular correntes, os óleos de origem naftênica formam em sua maioria ciclos, como ilustra a Figura 39.

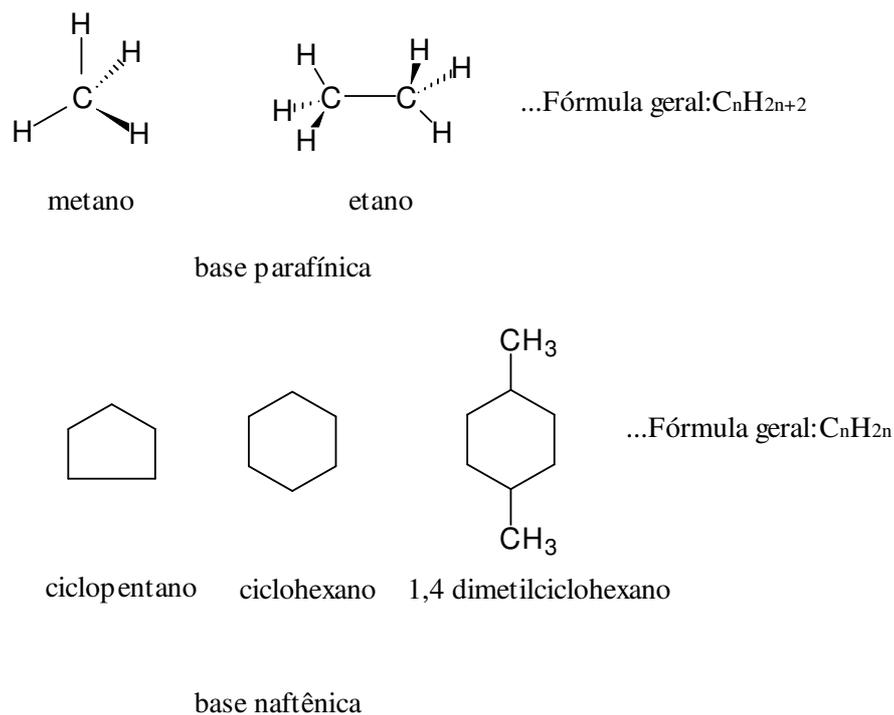


Figura 39: Estrutura química de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos.

Os óleos de base naftênica em geral possuem resistência a oxidação mais baixa que os óleos de base parafínica. Para atender as características dos lubrificantes conforme necessidade e campo de aplicação, a maioria dos óleos minerais são preparados em proporções diferenciadas de hidrocarbonetos naftênicos e/ou parafínicos [93].

3.11.1. Óleos lubrificantes

Existem óleos lubrificantes com base em fluidos minerais e com base em fluidos sintéticos. Um óleo lubrificante é composto por óleos básicos e aditivos, possuindo como principal função, a lubrificação de motores e/ou peças metálicas, evitando o contato destrutivo entre as superfícies metálicas destes [89], além de ocasionar o resfriamento das mesmas.

A diferença dos óleos lubrificantes encontra-se basicamente no processo de obtenção dos óleos base, por exemplo, os óleos sintéticos são obtidos por reação química, permitindo a obtenção de vários tipos de cadeia molecular, e produtos mais puros, já os óleos semi-sintéticos, empregam mistura em proporções variáveis de básicos minerais e sintéticos, buscando reunir as melhores propriedades de cada tipo, uma vez que as matérias-primas sintéticas possuem custo muito elevado.

3.12. Técnicas utilizadas na caracterização dos compostos

3.12.1. Espectroscopia no Infravermelho

A radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e de microondas, que compreende o intervalo de comprimento de onda (λ) de 2,5 a 15 μ ($1 \mu = 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$), como ilustra a Figura 40. Neste trabalho, nosso interesse direciona-se à análise na região infravermelha, com o objetivo de verificar as bandas características dos compostos sintetizados.

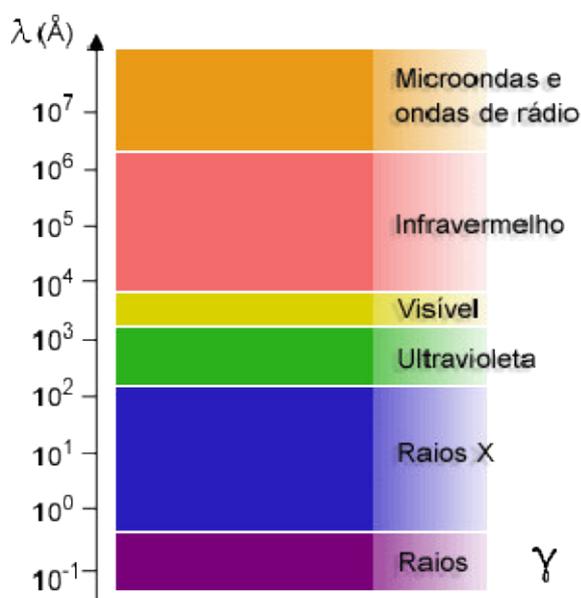


Figura 40: Espectro eletromagnético.

O espectro de infravermelho é muito útil no sentido de fornecer informações a respeito da estrutura da molécula, por exemplo, qualquer banda de absorção na região entre $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ é característica da presença de ligações do tipo C-H na molécula. Da mesma forma que a absorção da região entre $1700 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída a uma molécula que contenha ligações do tipo C=O em sua estrutura, e assim sucessivamente [3, 95]. Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, a presença de certos grupos dão origem a bandas de absorções características, e são estas bandas que permitem obter informações estruturais úteis.

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide, sendo o logaritmo na base 10, do recíproco da transmitância, isto é, $A = \log_{10} (1/T)$ [96].

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. A deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que à distância interatômica aumente e diminua de forma alternada. As vibrações de deformação angular correspondem a variações dos ângulos de ligação, quer seja internamente em um conjunto de átomos, ou seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo [3].

3.12.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Fundamenta-se na absorção seletiva de ondas de rádio frente à aplicação de um campo magnético externo (H_0). A amostra é excitada e os spins nucleares que a constituem podem alinhar somando-se ou opondo-se ao campo aplicado (H_0). Quando ocorre o retorno ao estado fundamental (relaxação), onde a velocidade de retorno é específica para cada espécie em estudo, é possível se investigar parâmetros como estrutura molecular da amostra sobre a dinâmica interna e global das moléculas [96, 97].

Moléculas ativas no RMN são as que possuem núcleos magnéticos, por exemplo, ^1H , ^{31}P , ^{19}F , ^{13}C , etc. Para caracterizações de substâncias desconhecidas, informações como deslocamento químico (δ) e constante de acoplamento (J) podem ser obtidas dos espectros de RMN [3].

Os núcleos de ^{31}P podem ser observados em frequências e intensidades de campo adequadas. Este nuclídeo difere dos outros por apresentar multivalência e dois estados de oxidação [$^{31}\text{P(III)}$ e $^{31}\text{P(V)}$] estáveis. Outro fator importante para explicar esta diferença é a capacidade do nuclídeo de ^{31}P formar ligações covalentes com outros átomos em todos os seus compostos.

O $^{31}\text{P(III)}$ apresenta deslocamento químico na faixa de $\delta = 100\text{--}250$ ppm, e o $^{31}\text{P(V)}$ apresenta deslocamentos em faixas menores quando comparados com seus análogos trivalentes (Figura 41) [95]. As interações dos átomos ligados ao fósforo são de grande importância na caracterização estrutural de compostos fosforados via RMN, pois os valores de deslocamento químico (δ) são proporcionais ao estado de oxidação do nuclídeo.

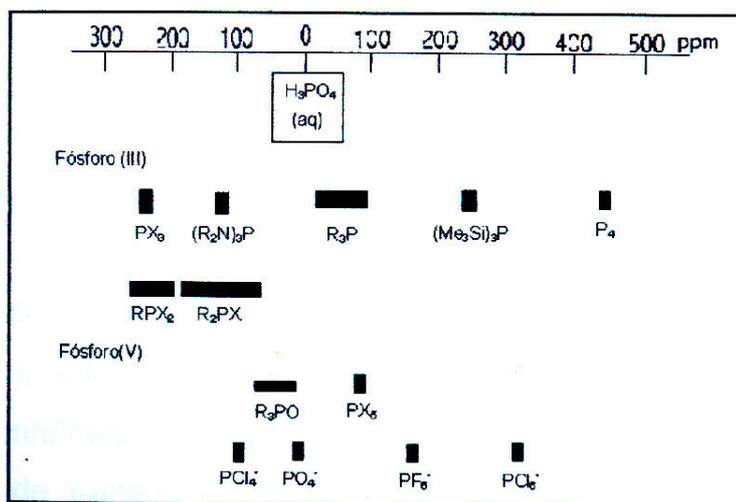


Figura 41: Deslocamentos químicos para o ^{31}P .

3.12.3. Cromatografia

A cromatografia é um método físico-químico de análise, cujo objetivo principal é a separação de substâncias de uma mistura, com fins analíticos ou preparativos. As técnicas cromatográficas são realizadas através da interação diferencial dos componentes (Figura 42) entre duas fases que estão em contato: uma fase estacionária (líquido ou sólido) e uma fase móvel (líquido ou gás).

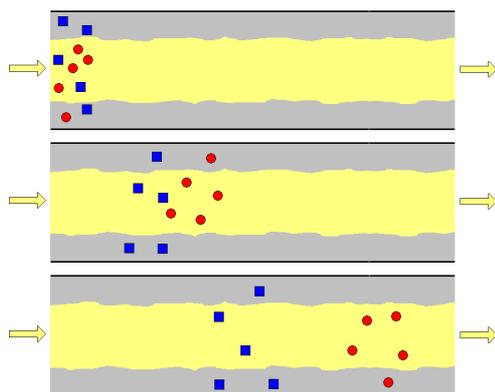


Figura 42: Interação diferencial dos compostos de uma mistura entre a fase estacionária e a fase móvel.

A fase estacionária é formada de um material escolhido para reter de forma diferenciada os componentes da amostra que se deseja separar. A fase móvel é o material que se desloca pela fase estacionária, arrastando os componentes. Após transitar pela fase estacionária, por um percurso de distância adequadamente escolhido, os componentes da amostra se separam e são apresentados pelo sistema de detecção na seguinte seqüência: do primeiro componente menos retido, ao último componente mais retido pela fase estacionária. A altura dos picos é apresentada também de forma que a concentração do componente na mistura possa ser analisada, uma vez que a altura do pico é proporcional à concentração do componente na amostra. [98].

3.12.3.1. Cromatografia em Camada Delgada

A cromatografia em camada delgada (CCD) consiste na separação dos componentes de uma mistura através da migração diferencial sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana. [98] O processo de separação desta técnica está fundamentado principalmente, no fenômeno de adsorção.

Este tipo de cromatografia utiliza como fase estacionária um adsorvente que forma uma camada sobre uma placa de vidro e o desenvolvimento do cromatograma é

feito à medida que a fase móvel caminha através do adsorvente, como ilustra a Figura 43 [98]. O grande desenvolvimento desta técnica é consequência natural das múltiplas vantagens que ela oferece, tais como: fácil compreensão e execução, separações em curto espaço de tempo, versatilidade, e baixo custo.

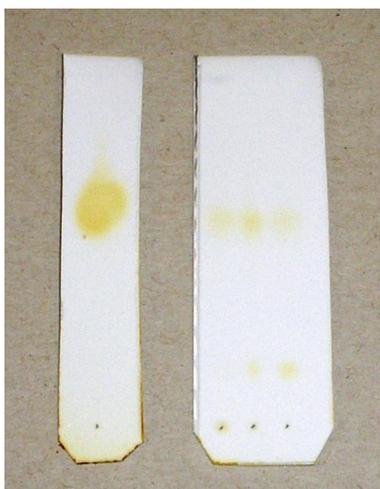


Figura 43: Cromatoplasas do cardanol hidrogenado (fase móvel: hexano).

A análise qualitativa é feita com o uso de padrões da amostra, com base no fator de retenção, R_f , (distância percorrida pela amostra/distância percorrida pela fase móvel), e com base na intensidade da cor ou absorbância após sua extração com o eluente adequado [3].

3.12.3.2. Cromatografia em Coluna (fluxo por gravidade)

A cromatografia em coluna é utilizada quando se deseja separar, ou purificar substâncias. Neste caso, prepara-se uma longa bureta de vidro, aberta na extremidade superior e fechada na extremidade inferior por uma torneira, na qual se adiciona uma quantidade de algodão como suporte para a substância adsorvente, como ilustra a Figura 44.

Em seguida, coloca-se a mistura contendo sílica gel dissolvida em solvente adequado vertendo-se pouco a pouco pela coluna. Após devidamente empacotada (sílica gel uniformemente distribuída pela coluna), adiciona-se à amostra que se queira purificar ou separar na parte superior da coluna e, os componentes da amostra serão transportados pelo solvente em diferentes velocidades, sendo coletados à medida que atingirem a extremidade inferior da coluna. No processo de separação dois fatores estão envolvidos: a afinidade da substância diante do solvente utilizado como eluente e a afinidade da substância em relação ao adsorvente. [61]

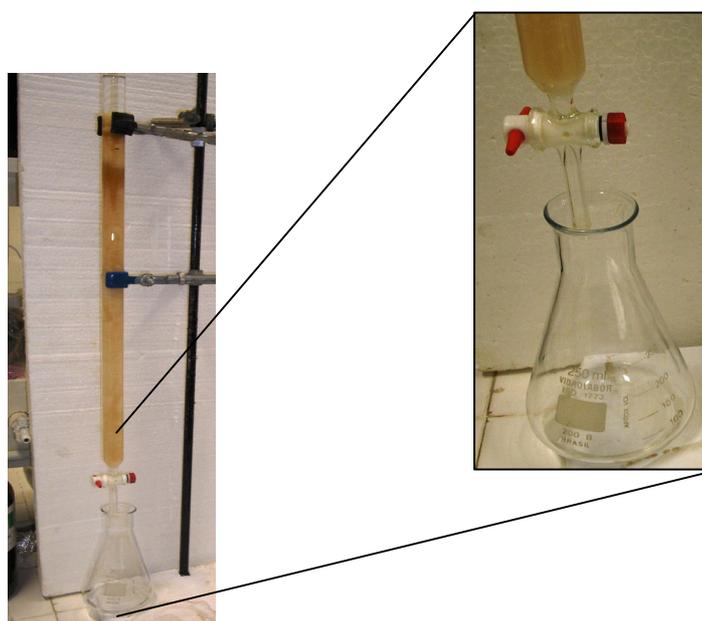


Figura 44: Cromatografia em coluna – processo de purificação do cardanol hidrogenado (fase móvel: hexano).

3.12.3.3. Cromatografia Gasosa

Na cromatografia gasosa, as colunas são mais longas (com espessura menor) quando comparadas às utilizadas na cromatografia líquida. O princípio de separação é o mesmo, neste caso a força motora será a pressão do gás de arraste. A amostra (gás, líquida ou sólida) é injetada com o auxílio de uma microseringa ou válvula apropriada

no injetor, que também é o vaporizador, e os vapores serão arrastados para o interior da coluna através do gás de arraste. Na saída da coluna, a amostra passa por um detector, que enviará um sinal para o registrador, obtendo-se uma análise quantitativa dos componentes, pois o sinal é proporcional a concentração dos componentes na amostra. [3, 98, 99]

3.12.3.4. Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas

A cromatografia gasosa pode desempenhar um papel valioso em combinação com qualquer outra técnica instrumental, que possa receber amostras gasosas ou líquidas voláteis e que seja compatível em velocidade. As técnicas instrumentais mais utilizadas são a espectrometria de massas e a espectrometria de infravermelho [95]. O espectrômetro de massas é um instrumento que seleciona íons (moléculas de gás carregadas) de acordo com suas massas. A primeira combinação direta da CG com a espectrometria de massas foi executada pelo instrumento TDT, Bendix, que fornece um espectro de massas completo quase que instantaneamente.

3.13. Análises termoanalíticas

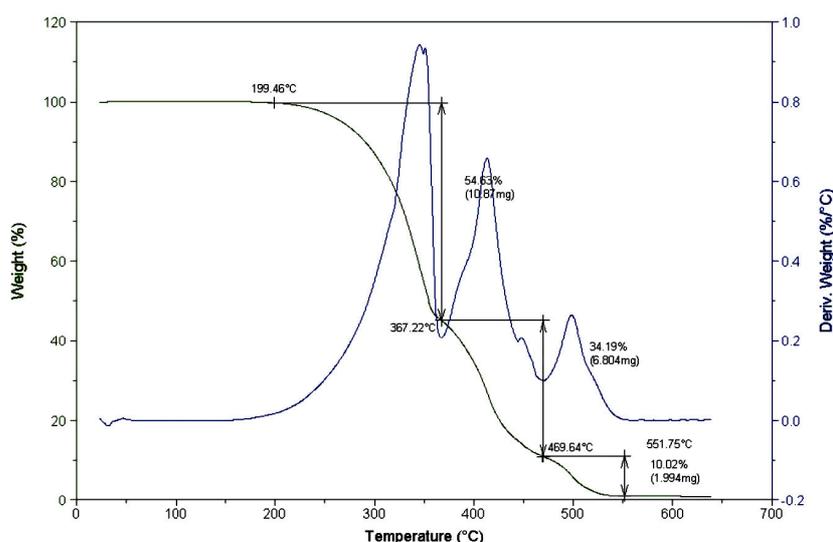
A análise térmica foi definida por Mackenzie [100-102] como sendo um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidos, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura [102]. O programa pode envolver aquecimento ou resfriamento a uma razão fixa de variação de temperatura, temperatura constante ou uma combinação destas. A Tabela III sumariza as propriedades físicas medidas e as técnicas relacionadas, em análise térmica.

Tabela III: Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas [100].

Método	Abreviação	Propriedade	Aplicações
Termogravimetria	TG	Massa	Decomposição, desidratação, oxidação.
Análise térmica diferencial	DTA	Diferença de temperatura	Mudanças de fase, reações.
Calorimetria exploratória diferencial	DSC	Diferença de potencial	Capacidade calorífica, mudanças de fase, reações.

3.13.1. Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica muito aplicada na determinação da taxa de decomposição de substâncias, degradação de polímeros, análise de misturas, reações de oxidação, análise de medicamentos, além de ser muito difundida no estudo da eficácia de aditivos em materiais orgânicos. Nesta técnica, a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. A Figura 45 apresenta um exemplo da curva TG/DTG, para o biodiesel metílico do sebo bovino [105].

**Figura 45:** Curva TG/DTG para o biodiesel metílico de sebo bovino [105].

A curva TG/DTG do sebo bovino (Figura 45) apresenta eventos de decomposição, o 1° em 199,46 °C com uma perda de massa de 54,63 % atribuída aos ácidos graxos insaturados, o 2° com T_{onset} 367,22 °C com uma perda de massa 34,19 % atribuída aos ácidos graxos saturados e o 3° evento em 469,64 °C apresentando uma perda de massa 10,02% referente à carbonização da gordura [105].

3.13.2. Calorimetria exploratória diferencial

Técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto as amostras são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

De acordo com o método de medição utilizado, existem duas modalidades de medida: a calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência (DSC com compensação de potência) e a calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor (DSC com fluxo de calor) [103, 105]. A Figura 46 ilustra um exemplo da curva DSC, para o biodiesel metílico de sebo bovino [105].

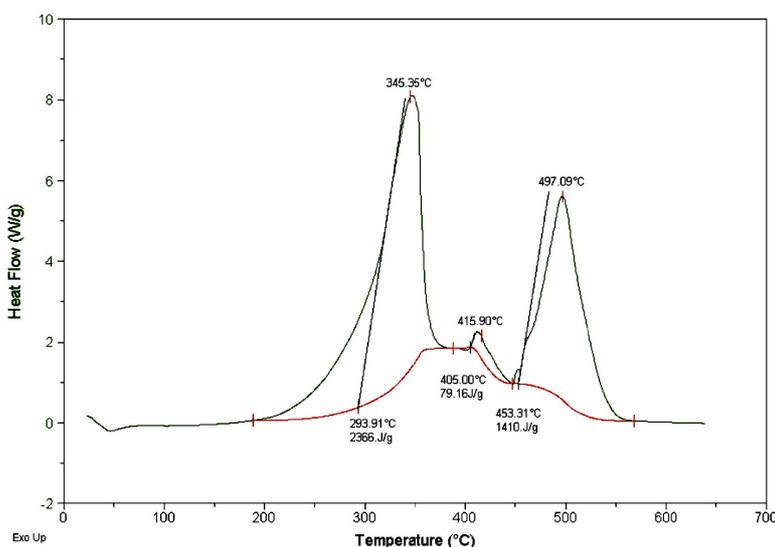


Figura 46: Curva DSC para o biodiesel metílico de sebo bovino [105].

A curva DSC (Figura 46) para o biodiesel metílico de sebo bovino mostrou duas transições exotérmicas: a 1ª em torno de 273,20 °C com uma variação de entalpia de 400,5 J/g, e a 2ª em 487,22 °C com um pequeno valor de entalpia 41,36 J/g, todas referentes à decomposição dos ésteres metílicos.

3.13.3. Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto as amostras são submetidas a uma programação controlada de temperatura. O registro é uma curva térmica diferencial ou DTA, como ilustra a Figura 47 [106].

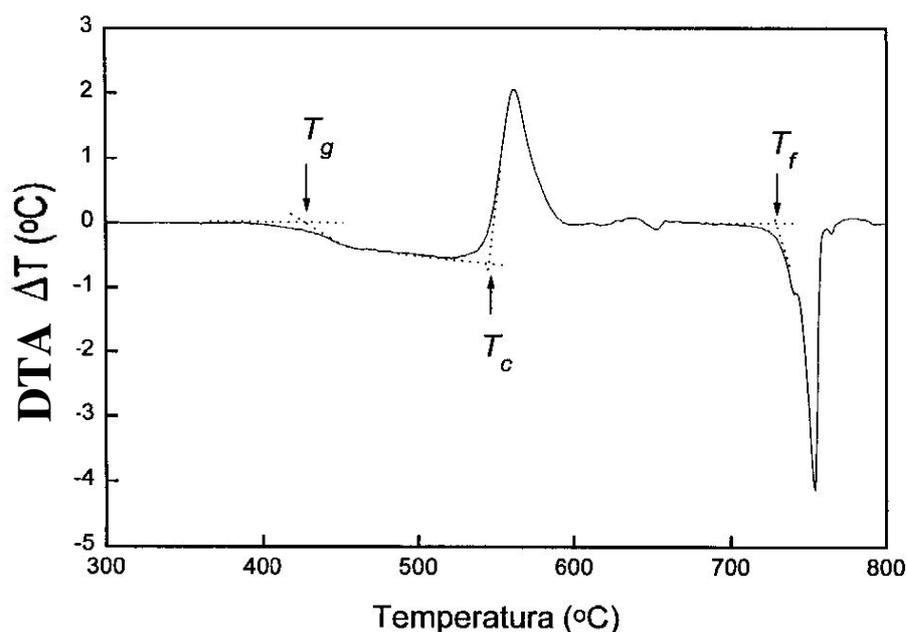


Figura 47: Curva típica DTA para um vidro fosfato do tipo $\text{Li}_2\text{OP}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$. A sigla T_g representa a temperatura de transição vítrea, T_c a temperatura de cristalização e T_f a temperatura de fusão [106].



CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS**4.1. Materiais****4.1.1. Reagentes e solventes**

Os reagentes empregados no desenvolvimento deste trabalho foram provenientes da Aldrich Chemical Company, Vetec e Synth com grau de pureza variando entre 95-99 %, como apresenta a Tabela IV. Os solventes foram provenientes da Synth e Cromoline, com grau de pureza de aproximadamente 99 %, sendo utilizados sem nenhuma purificação prévia.

Tabela IV: Reagentes e solventes empregados para o desenvolvimento do trabalho.

Reagentes	Procedência
Dietil clorofosfato (DECP)	Aldrich Chemical Company
Difenil clorofosfato (DFCP)	Aldrich Chemical Company
Dietil clorofosfito	Aldrich Chemical Company
Cloreto de <i>terc</i> -amila	Aldrich Chemical Company
Cloreto de <i>terc</i> -butila	Aldrich Chemical Company
Cloreto de zinco	Vetec
Hidróxido de sódio	Vetec
Sulfato de sódio anidro	Vetec
Iodo	Vetec
Ácido sulfúrico	Synth
Solventes	Procedência
Diclorometano	Synth
Clorofórmio	Synth
Hexano	Cromoline
Acetona	Synth
Etanol	Synth

4.1.2. Cardanol hidrogenado

O cardanol hidrogenado ou 3-*n*-pentadecilfenol (**I**) foi proveniente do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos – LDPT o qual após reação de hidrogenação catalítica, passa por um processo de purificação em coluna utilizando como fase estacionária sílica gel recuperada (ver anexo I), e como fase móvel hexano recuperado.

4.1.3. Antioxidantes comerciais

O 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT) e o difenil fosfato 99 % foram provenientes da Aldrich Chemical Company, e o IRGANOX L109 proveniente da Ciba Company.

4.1.4. Adsorvente – cromatografia em coluna

Sílica-gel 60 (70-230 mesh, Merk) foi utilizada como adsorvente nas análises cromatográficas em coluna. Dependendo da aplicação, o processo de purificação foi conduzido sob duas metodologias: 1ª - a coluna sendo empacotada com sílica-gel 60 recuperada em forma de suspensão; e a 2ª - com sílica-gel 60 nova, incorporando o produto a ser purificado no topo da coluna, na forma impregnada em sílica.

4.1.5. Adsorvente – cromatografia em camada delgada

Para o monitoramento das sínteses foi empregada a técnica de CCD (Cromatografia em Camada Delgada), utilizando-se placas de sílica gel 60G Merk. As cromatoplasmas foram observadas sob luz UV (254 e 365nm) e/ou reveladas em vapor de iodo.

4.1.6. Óleos

Os óleos naftênicos NH10 e NH20 foram cedidos pela Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.) [107], Tabela V, os quais foram utilizados na verificação do potencial antioxidante dos compostos sintetizados, sendo aditivados em diferentes proporções e posteriormente, avaliados por análises térmicas (TG/DTG, DSC e DTA) e pelo método de oxidação acelerada ASTM D-2440, com modificações.

Tabela V: Especificações dos óleos NH10 e NH20.

Óleos	Especificações	Aplicações
NH10	Naftênico hidrogenado 10	Base para óleo isolante
NH20	Naftênico hidrogenado 20	Base para óleo lubrificante

4.2. Equipamentos e procedimentos

4.2.1. Equipamentos

4.2.1.1. Infravermelho

As análises de absorção na região do infravermelho foram feitas em espectrofotômetro Shimadzu modelo 8300, empregando-se pastilhas de KBr.

4.2.1.2. Ressonância Magnética Nuclear

As análises espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ^1H , ^{13}C e ^{31}P foram realizadas em aparelho Bruker Advance DRX-500, operando a 500 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) são fornecidos em ppm (partes por milhão), utilizando-

se como referência interna TMS (tetrametilsilano) para RMN ^1H e ^{13}C , e ácido fosfórico para RMN ^{31}P . Clorofórmio deuterado foi utilizado para dissolução das amostras.

4.2.1.3. Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas

As análises de massas foram realizadas em espectrômetro GCMS-QP5050-A Shimadzu com impacto de elétrons em 70eV, acoplado em coluna OV-5 (30m x 0,25mm d.i. x 0,25 μm de filme). A temperatura do injetor e detector foi de 250 e 280 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A programação de temperatura da coluna iniciou em 100 $^{\circ}\text{C}$, aumentando para 180 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e posteriormente para 300 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.2.1.4. Análise quantitativa por Cromatografia Gasosa

As análises quantitativas para verificação das conversões reacionais foram realizadas em cromatógrafo gasoso, modelo CG17A-Shimadzu, interfaciado com detector de ionização por chama (DIC), com coluna DB-5 (30m x 0,25mm d.i. x 0,25 μm de filme) acoplada. A temperatura do injetor e detector foi de 280 e 300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A programação de temperatura da coluna iniciou em 200 $^{\circ}\text{C}$, aumentando para 280 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantida por 3min e, em seguida para 300 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Utilizou-se clorofórmio como solvente de extração e volume de injeção de 1 μL , com injeção de amostra a cada 8 min.

4.2.1.5. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em Termobalança Shimadzu modelo TGA-50H, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, utilizando cadinho de alumina, massa de amostra de aproximadamente 10 mg, iniciando a corrida em 25 $^{\circ}\text{C}$ e chegando aos 900 $^{\circ}\text{C}$, empregando ar sintético como atmosfera oxidativa e nitrogênio como gás inerte, ambos com fluxo de 50 mL/min.

4.2.1.6. Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento da Shimadzu modelo DSC-50, utilizando cadinho de alumina, massa de amostra de aproximadamente 10 mg, taxa de aquecimento de 10 °C/min, iniciando a corrida em 25 °C e chegando aos 500 °C, em atmosfera de nitrogênio a um de fluxo de 50 mL/min.

4.2.1.7. Análise Térmica Diferencial

As análises térmicas diferenciais (DTA) foram realizadas em equipamento Shimadzu modelo DTA-50H, numa faixa de temperatura de 25 a 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 50 mL/min, cadinho de platina e massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

4.2.1.8. Ensaio de Oxidação Acelerada

Os ensaios de oxidação acelerada foram realizados segundo o método ASTM D-2440, com modificações, em que todas as amostras aditivadas e não aditivadas foram submetidas à temperatura de 100 °C, na presença de oxigênio (1 L/h) e de uma espiral de cobre como catalisador, por um período de 24 horas para algumas análises, e de 164 horas para outras análises (detalhes no capítulo de resultados e discussão). O nível de oxidação foi avaliado pelo monitoramento das áreas das bandas da carbonila e dos hidroperóxidos nos espectros no IR. Todos os resultados foram analisados utilizando o software Microcal Origin 7.0 (absorbância vs número de ondas, concentração vs tempo e Massa (%) vs Temperatura).

4.2.2. Procedimentos

4.2.2.1. Purificação do cardanol hidrogenado

O cardanol hidrogenado ou 3-*n*-pentadecilfenol (**I**) foi purificado através de um processo de separação em coluna utilizando como fase estacionária sílica-gel 60 recuperada, e como fase móvel hexano recuperado, como ilustra a Figura 48.

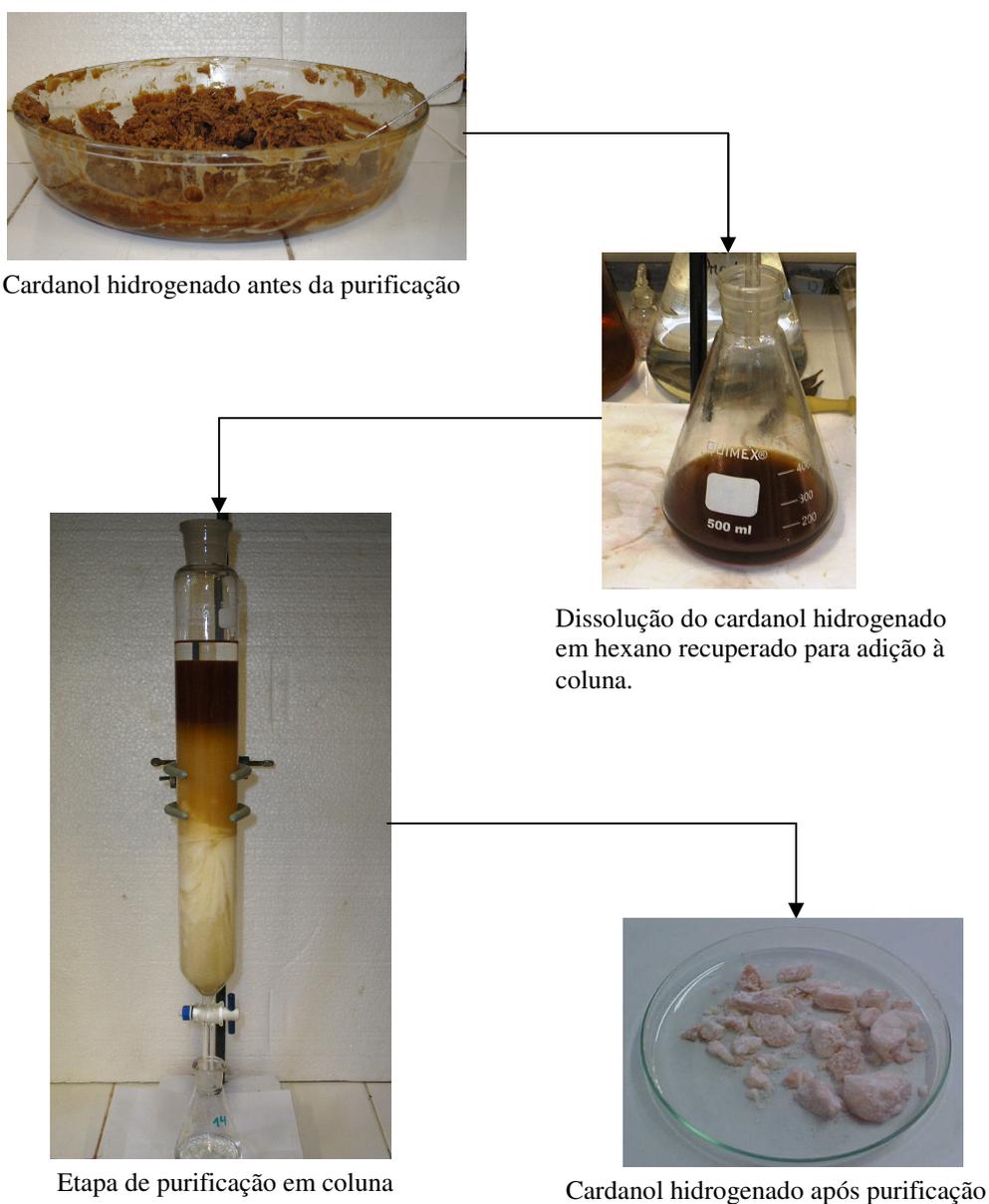


Figura 48: Processo de purificação do cardanol hidrogenado.

Utilizou-se para a purificação do cardanol hidrogenado, a metodologia empregada por Rios [3] com modificações, visando atender aos requisitos ambientais atuais, uma vez que tal procedimento faz uso de solvente e adsorvente recuperados.

4.2.2.2. Sínteses

Para a obtenção dos compostos organofosforados foram realizadas previamente as sínteses do 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (**II**) e do 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol (**III**) empregando como precursor o 3-*n*-pentadecilfenol (**I**). Os compostos sintetizados apresentaram rendimentos satisfatórios e foram caracterizados por análises espectroscópicas no IR, RMN ^1H , ^{13}C e ^{31}P , massas (CG-EM) e térmicas (TG/DTG, DSC e DTA).

4.2.2.3. Síntese do 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (II)

Em um balão de fundo redondo (100 mL) foram adicionados 3-*n*-pentadecilfenol (**I**) (1,0 g - 3,3 mmol), ZnCl_2 (0,8 g - 5,9 mmol: catalisador) e cloreto de *terc*-butila (0,31 g - 3,3 mmol) em clorofórmio (20 mL), Figura 49 [108]. A mistura reacional foi aquecida em banho-maria e sob agitação até atingir a temperatura de 60 °C, permanecendo sob refluxo por 3h, quando não mais se observou nas cromatoplasmas, as mudanças relacionadas às intensidades das manchas do material de partida e/ou do produto formado. No monitoramento por CCD, as alíquotas reacionais e o material de partida (**I**) foram dissolvidos em diclorometano e aplicados sobre a cromatoplasma. Utilizou-se como fase móvel uma mistura binária de hexano:diclorometano (70:30 respectivamente, e após eluição, as cromatoplasmas foram observadas sob luz UV (254 e 365nm) e reveladas em vapor de iodo. Ao final da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, Figura 50, iniciando os processos de lavagem: inicialmente com 50 mL da solução de bicarbonato de sódio 5% (p/v); em seguida, com 100 mL de água destilada, distribuídos em porções de 50 mL cada. O material obtido foi seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e submetido à rotaevaporação para total eliminação do solvente. O sólido formado, de coloração esbranquiçada, foi purificado por

cromatografia em coluna empregando como eluente a mistura binária hexano:diclorometano em proporção similar à da etapa de monitoramento por CCD, obtendo o produto na 1ª fração, com 93% de rendimento (Massa molar = 360 g/mol; fórmula molecular = C₂₅H₄₄O)[49].

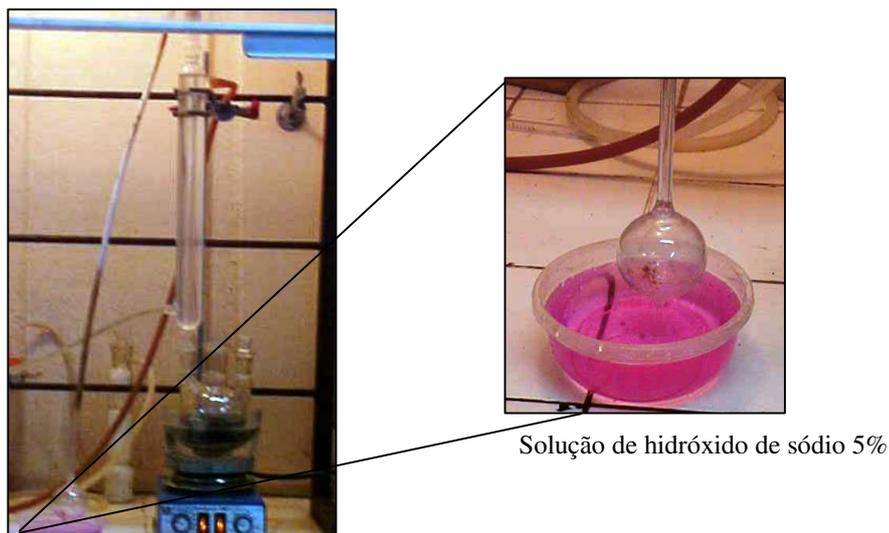


Figura 49: Sistema reacional para a síntese do produto **II**.

4.2.2.4. Síntese do 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol (III)

A síntese do produto **III** seguiu procedimento experimental similar ao descrito no item 4.2.2.3, diferenciado apenas pelo ligante cloreto de *terc*-amila em substituição ao cloreto de *terc*-butila. Condições experimentais: 3-*n*-pentadecilfenol (**I**) (1,0 g - 3,3 mmol), ZnCl₂ (0,8 g - 5,9 mmol: catalisador) e cloreto de *terc*-amila (0,36 g - 3,4 mmol) em clorofórmio (20 mL); Temperatura = 60 °C; Tempo reacional= 4 h. O óleo formado de coloração amarelo clara foi purificado por cromatografia em coluna empregando como eluente a mistura binária hexano:diclorometano (80:20, respectivamente), obtendo o produto na 1ª fração, com 82% de rendimento (Massa molar = 374 g/mol; fórmula molecular = C₂₆H₄₆O).

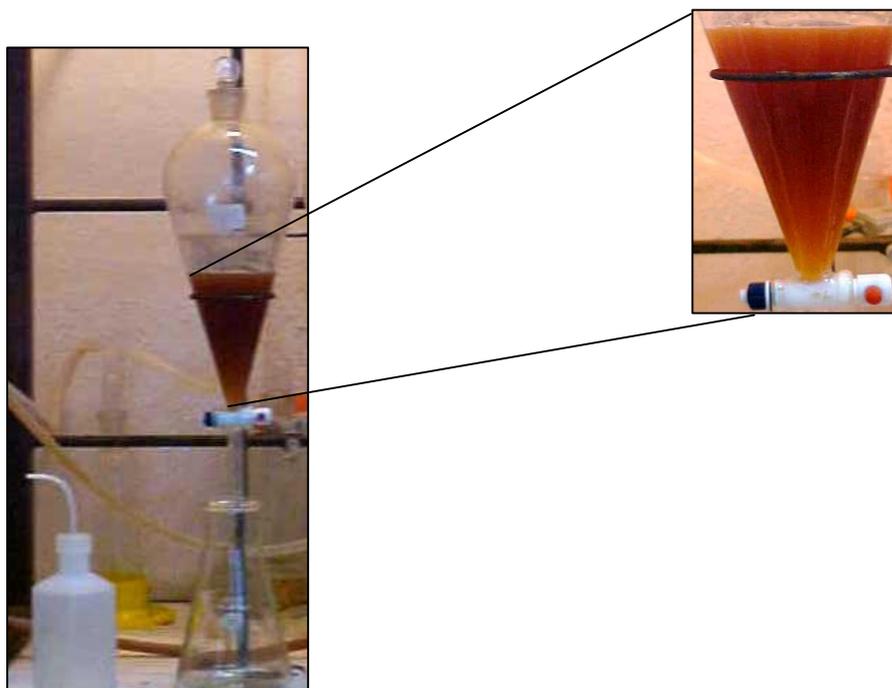


Figura 50: Processo de lavagem em funil de separação para os produtos **II** e **III**.

Vale ressaltar que as sínteses dos produtos **II** e **III** geram ácido clorídrico como subproduto. Tal problema foi contornado pelo acoplamento de um sistema às sínteses, como pode ser observado na Figura 49, de modo que o ácido gerado é neutralizado pela solução de hidróxido de sódio 5% encontrada ao final do sistema.

4.2.2.5. Síntese do (3-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato (IV)

Em um balão de fundo redondo (100 mL) foram adicionados 3-*n*-pentadecilfenol (1,0 g - 3,3 mmol), hidróxido de sódio (0,15 g - 3,7 mmol) e DECP (0,64 g - 3,7 mmol) em clorofórmio (20 mL). Esse material foi refluxado durante 2 h à temperatura de 60 °C (inicialmente a mistura era amarela e após 30 min tornou-se esbranquiçada, permanecendo nesta coloração por todo o processo), Figura 51. A reação foi monitorada por CCD e as alíquotas reacionais e o material de partida (**I**) foram dissolvidos em diclorometano e aplicados sobre a cromatoplaça. Utilizou-se como fase

móvel uma mistura binária de hexano:diclorometano (30:70, respectivamente). Após eluição, as cromatoplas foram observadas sob luz UV (254 e 365nm) e reveladas em vapor de iodo. Com 1 h e 30 min de reação, mudanças relacionadas com as intensidades das manchas do material de partida e do produto formado não foram mais observadas. Ao término da reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação: inicialmente lavando-se com 20 mL da solução de ácido sulfúrico 5% (v/v), e em seguida com 200 mL de água destilada distribuídos em 4 porções de 50 mL. O material obtido foi seco em sulfato de sódio anidro, filtrado e submetido à rotaevaporação para total eliminação do solvente. O óleo formado, de coloração amarelada, foi purificado por cromatografia em coluna empregando como eluente a mistura binária hexano:diclorometano variando as proporções de hexano entre 10 e 100%, obtendo o produto na 2ª fração, com 80% de conversão (Massa molar = 440 g/mol; fórmula molecular = C₂₅H₄₅O₄P).

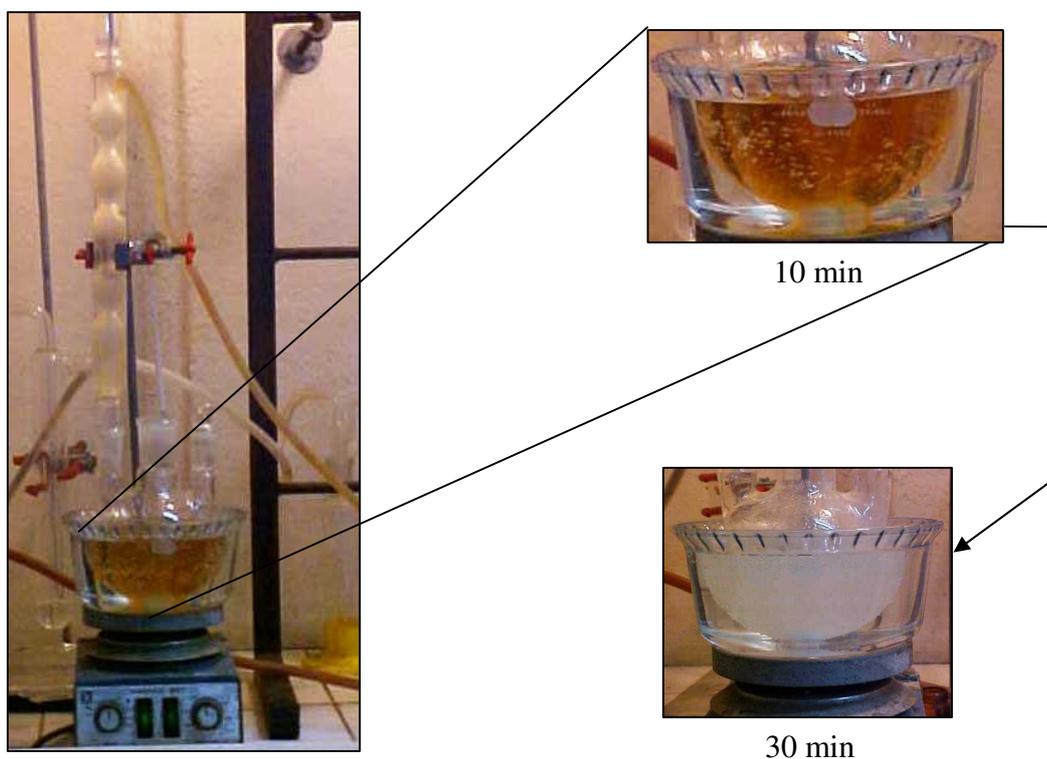


Figura 51: Sistema reacional para a síntese do produto (IV).

4.2.2.6. Síntese do (3-*n*-pentadecil)fenil-difenil fosfato (V)

A síntese do produto V seguiu procedimento experimental similar ao descrito no item 4.2.2.5., diferenciado apenas pelo ligante DFCP em substituição ao DECP. Condições experimentais: 3-*n*-pentadecilfenol (1,0 g - 3,3 mmol), hidróxido de sódio (0,15 g - 3,7 mmol) e DFCP (1,0 g - 3,7 mmol) em clorofórmio (20 mL); Temperatura = 60 °C; Tempo reacional= 1 h e 35 min. O óleo formado de coloração amarela foi purificado por cromatografia em coluna empregando como eluente a mistura binária hexano:diclorometano variando as proporções de hexano entre 10 e 50%, obtendo o produto na 2ª fração, com conversão de 84% (Massa molar = 536 g/mol; fórmula molecular = C₃₃H₄₅O₄P).

4.2.2.7. Síntese do (2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato (VI)

2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (II) (1,0 g - 2,8 mmol), hidróxido de sódio (0,12 g - 3 mmol) e DECP (0,52 g - 3 mmol) em clorofórmio (20 mL) foram aquecidos (Temperatura = 60 °C) a refluxo por 2 h e 40 min (inicialmente a mistura era amarelada e após 50 min tornou-se esbranquiçada permanecendo nesta coloração por todo o processo). Após 2 h e 15 min, de acordo com dados obtidos na etapa de monitoramento por CCD, mudanças relacionadas às intensidades das manchas do material de partida e do produto formado não foram mais observadas. Empregou-se nesta etapa, uma mistura binária similar a utilizada no item 4.2.2.5. Os processos de lavagem, secagem e purificação do óleo formado obedeceram aos mesmos critérios utilizados no item 4.2.2.5., salvo a proporção da fase móvel, hexano:diclorometano (30:70, respectivamente), obtendo o produto na 2ª fração, com conversão de 78% (Massa molar = 496 g/mol; fórmula molecular = C₂₉H₅₃O₄P).

4.2.2.8. Síntese do (2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecil)fenil-difenil fosfato (VII)

2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (**II**) (1,0 g - 2,8 mmol), hidróxido de sódio (0,12 g - 3 mmol) e DFPC (0,81 g - 3 mmol) em clorofórmio (20 mL) foram aquecidos (Temperatura = 60 °C) a refluxo por 2 h e 15 min (colorações similares a mistura reacional do item 4.2.2.7. foram observadas). Após as etapas de lavagem, secagem e rotaevaporação, o óleo formado de coloração amarela foi purificado por cromatografia em coluna empregando como eluente a mistura binária hexano:diclorometano variando as proporções de hexano entre 10 e 50%, obtendo o produto na 2ª fração, com conversão de 58 % (Massa molar = 592 g/mol; fórmula molecular = C₃₇H₅₃O₄P).

4.2.2.9. Síntese do (2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato (VIII)

2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol (**III**) (1,0 g - 2,7 mmol), hidróxido de sódio (0,12 g - 3 mmol) e DECP (0,52 g - 3 mmol) em clorofórmio (20 mL) foram aquecidos (Temperatura = 60 °C) a refluxo por 2 h (colorações similares a mistura reacional elucidadas anteriormente foram observadas). Após cerca de 1 h e 35 min, de acordo com dados obtidos na etapa de monitoramento por CCD, mudanças relacionadas às intensidades das manchas do material de partida e do produto formado não foram mais observadas. Empregou-se nesta etapa, uma mistura binária similar a utilizada no item 4.2.2.5., assim como os processos de lavagem, secagem e purificação do óleo formado, obtendo o produto na 2ª fração, com conversão de 74% (Massa molar = 510 g/mol; fórmula molecular = C₃₀H₅₅O₄P).

4.2.2.10. Síntese do (2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-difenil fosfato (IX)

2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol (**III**) (1,0 g - 2,7 mmol), hidróxido de sódio (0,12 g - 3 mmol) e DFPC (0,81 g - 3 mmol) em clorofórmio (20 mL) foram aquecidos (Temperatura= 60°C) a refluxo por 1 h. e 35 min. Após as etapas de lavagem, secagem e rotaevaporação, o óleo formado de coloração amarela foi purificado por cromatografia

em coluna empregando como eluente a mistura binária hexano: diclorometano variando as proporções de hexano entre 10 e 50%, obtendo o produto na 2ª fração com conversão de 41 % (Massa molar = 606 g/mol; fórmula molecular = C₃₈H₅₅O₄P).

4.2.2.11. Síntese do (3-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (X)

Em um balão de fundo redondo (50 mL) foram adicionados 3-*n*-pentadecilfenol (**I**) (1,0 g - 3,3 mmol), hidróxido de sódio (0,15 g - 3,7 mmol) e dietil clorofosfito (0,58 g - 3,7 mmol) em clorofórmio (20 mL). Esse material foi refluxado durante 2 h e 10 min à temperatura de 60°C sob atmosfera de nitrogênio (inicialmente a mistura era amarelada e após 45 min tornou-se alaranjada e amarelo claro após 2 h, permanecendo nesta coloração por todo o processo), Figura 52. A reação foi monitorada por CCD, as alíquotas reacionais e o material de partida (**I**) foram dissolvidos em diclorometano e aplicados sobre a cromatoplaça. Utilizou-se como fase móvel diclorometano e após eluição, as cromatoplaças foram observadas sob luz UV (254 e 365nm) e reveladas em vapor de iodo. Com 1 h e 50 min de reação, mudanças relacionadas às intensidades das manchas do material de partida e do produto formado não foram observadas. Ao término da reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, iniciando o processo de lavagem com 100 mL de água destilada distribuídos em 2 porções de 50 mL. O material obtido foi seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e submetido à rotaevaporação para total eliminação do solvente. O óleo formado, de coloração amarelada, foi purificado por cromatografia em coluna empregando como eluente a mistura binária diclorometano:etanol variando as proporções de diclorometano entre 90 e 100%, obtendo o produto na 2ª fração, com conversão de 52% (Massa molecular = 424 g/mol; fórmula molecular = C₂₅H₄₅O₃P).

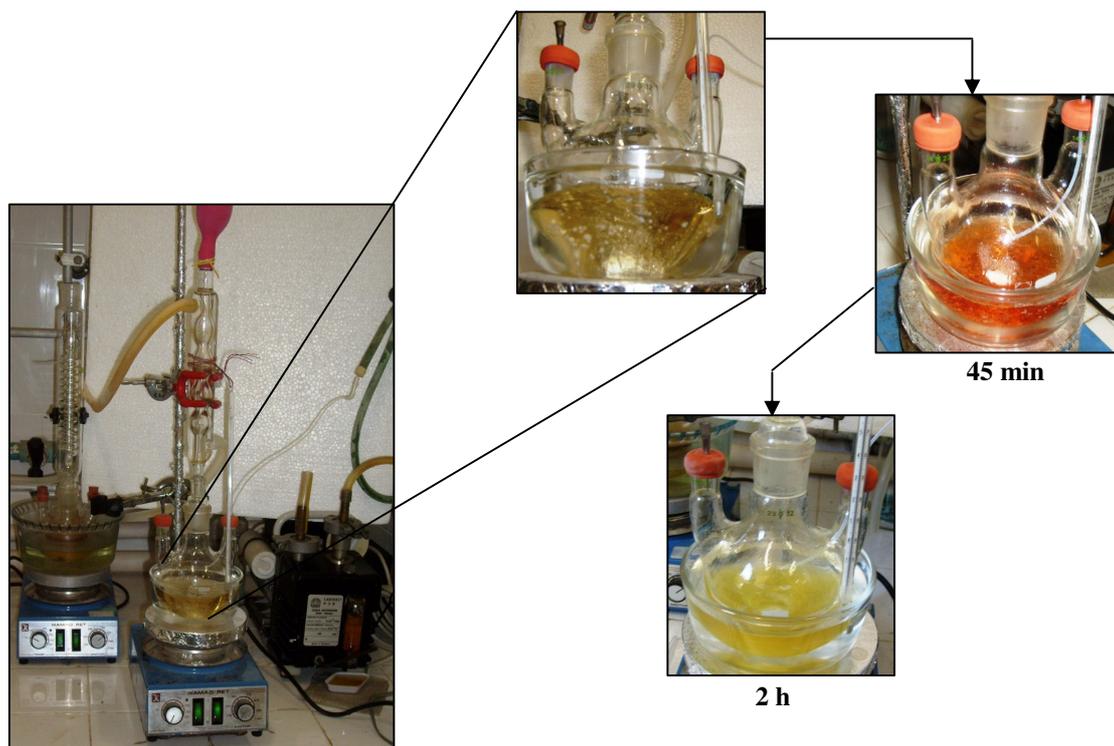


Figura 52: Sistema reacional para a obtenção do produto X.

4.2.2.12. Síntese do (2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (XI)

2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (**II**) (1,0 g - 2,8 mmol), hidróxido de sódio (0,12 g - 3 mmol) e dietil clorofosfito (0,48 g - 3,1 mmol) em clorofórmio (20 mL) foram aquecidos (Temperatura = 60 °C) a refluxo por 2 h e 10 min sob atmosfera de nitrogênio [colorações similares ao processo de obtenção do (3-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (**X**) foram observadas]. A reação também foi monitorada por CCD, as alíquotas reacionais e o material de partida foram dissolvidos em diclorometano e aplicados sobre a cromatoplaça. Utilizou-se como fase móvel diclorometano e após eluição, as cromatoplaças foram observadas sob luz UV e reveladas em vapor de iodo. Com 1h e 45 min de reação, mudanças relacionadas às intensidades das manchas do material de partida e do produto formado não foram observadas. Os processos de lavagem, secagem e purificação do óleo formado seguiram a rotina experimental do item 4.2.2.11.,

obtendo o produto na 2ª fração, com conversão de 62% (Massa molar = 480 g/mol; fórmula molecular = C₂₉H₅₃O₃P).

4.2.2.13. Síntese do (2-terc-amil-5-n-pentadecil)fenil-dietil fosfito (XI)

2-terc-amil-5-n-pentadecilfenol (**III**) (1,0 g - 2,7 mmol), hidróxido de sódio (0,12 g - 3 mmol) e dietil clorofosfito (0,48 g - 3,1 mmol) em clorofórmio (20 mL) foram aquecidos (Temperatura = 60 °C) sob refluxo por 2 h utilizando atmosfera de nitrogênio. As etapas de monitoramento por CCD, lavagem, secagem e purificação do óleo formado, obedeceram aos procedimentos experimentais realizados no item 4.2.2.11., obtendo o produto na 2ª fração, com conversão de 61% (Massa molar = 494 g/mol; fórmula molecular = C₃₀H₅₅O₃P).

Para escolha dos eluentes utilizados nos procedimentos de monitoramento via CCD para as sínteses, foram feitos inúmeros experimentos investigativos em cromatoplasas vs eluentes, para que se pudesse utilizar em quase todos os monitoramentos a mesma mistura binária (hexano:diclorometano), mesmo que em proporções diferenciadas. Tal raciocínio buscou a redução de gastos com diferentes solventes para um mesmo procedimento de análise. A Tabela VI sumariza os dados relacionados as 11 sínteses desenvolvidas neste trabalho.

Tabela VI: Resultados relacionados as 11 sínteses desenvolvidas neste trabalho.

Produto	Temperatura	tempo reacional	Conversão	Massa molar
II	60 °C	3 h	93 %	360 g/mol
III	60 °C	4 h	82 %	374 g/mol
IV	60 °C	1 h 30 min	80 %	440 g/mol
V	60 °C	1 h 35 min	84 %	536 g/mol
VI	60 °C	2 h 15 min	78 %	496 g/mol
VII	60 °C	1 h 35 min	58 %	592 g/mol
VIII	60 °C	1 h 35 min	74 %	510 g/mol
IX	60 °C	2 h 15 min	41 %	606 g/mol
X	60 °C	1 h 50 min	52 %	424 g/mol
XI	60 °C	1 h 45 min	62 %	480 g/mol
XII	60 °C	2 h	61 %	494 g/mol

4.2.3. Incorporação dos produtos sintetizados aos óleos NH10 e NH20

As incorporações dos produtos sintetizados, bem como dos antioxidantes comerciais aos óleos NH10 e NH20 foram realizadas através de misturas simples pelo fato dos mesmos apresentarem excelente solubilidade nos referidos óleos, e dos antioxidantes comerciais serem lipossolúveis. Nas análises térmicas (TG/DTG, DSC e DTA) utilizaram-se proporções de 0,5 e 1 % (p/p) por composto, e nos testes de oxidação acelerada as proporções também foram de 1 % (p/p), respeitando as proporções empregadas em literatura consultada [3, 23, 51], e nos catálogos de antioxidantes comerciais [109, 110].

Nos ensaios de oxidação acelerada, as amostras foram imersas num banho de óleo controlando-se o fluxo de oxigênio em 100 L/h e a temperatura constante em 100 °C, segundo o método ASTM D-2440. Aos tubos foram adicionados 25 g de cada amostra juntamente, com uma espiral de cobre, que atua como catalisador, como ilustra a Figura 53.

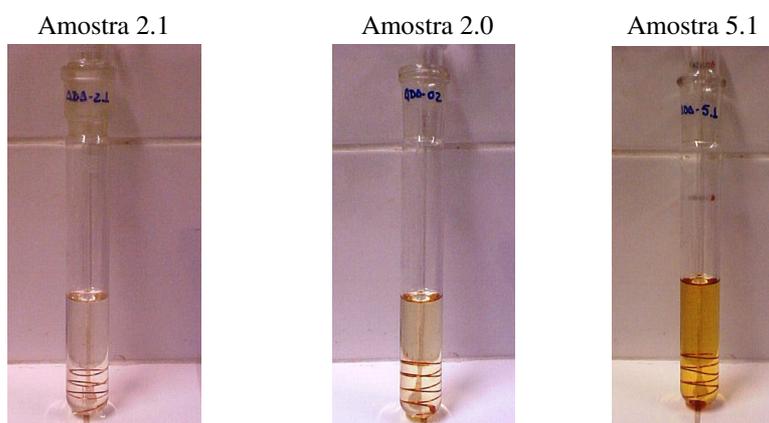


Figura 53: Tubos utilizados em testes de oxidação acelerada apresentando os diferentes estágios de oxidação dos óleos.



CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CG-EM do precursor

Após purificação em coluna, e anterior às sínteses dos produtos derivados do cardanol hidrogenado (**I**), o composto foi caracterizado por CG-EM e IR, como ilustram as Figuras 54.a, 54.b e 55.

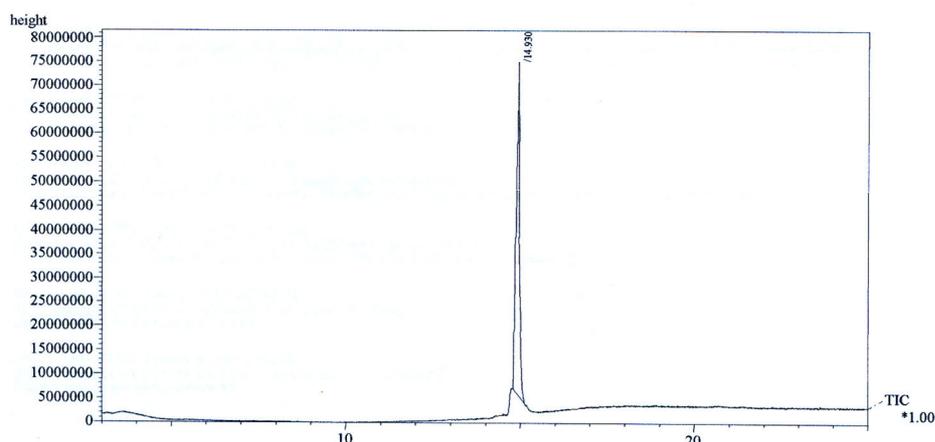


Figura 54.a: Cromatograma do composto **I** ($t_R = 14,93$ min).

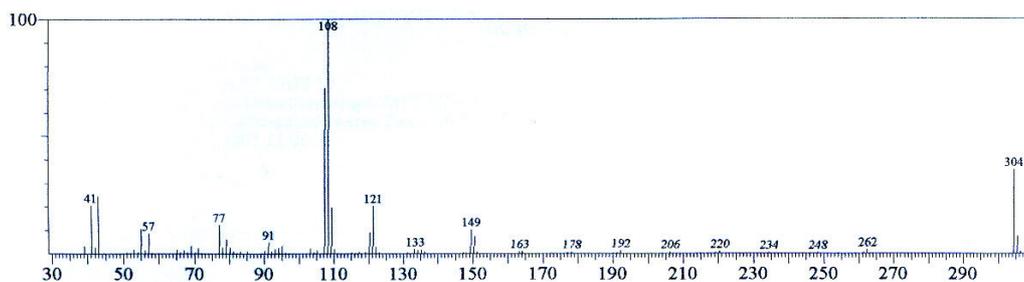


Figura 54.b: Espectro de massas do composto **I**.

De acordo com a Figura 54.a pode-se comprovar a pureza do precursor 3-*n*-pentadecilfenol (**I**) caracterizada pelo surgimento de um único pico no cromatograma supracitado. A Figura 54.b indica o aparecimento do íon molecular [M^+] em m/z 304,

compatível com a fórmula molecular $C_{21}H_{36}O$ do composto (**I**), além de fragmentos característicos de fenóis: m/z 121 [$C_8H_9O^+$], 108 [$C_7H_8O^+$], 91 [$C_7H_7^+$] e 77 [$C_6H_5^+$].

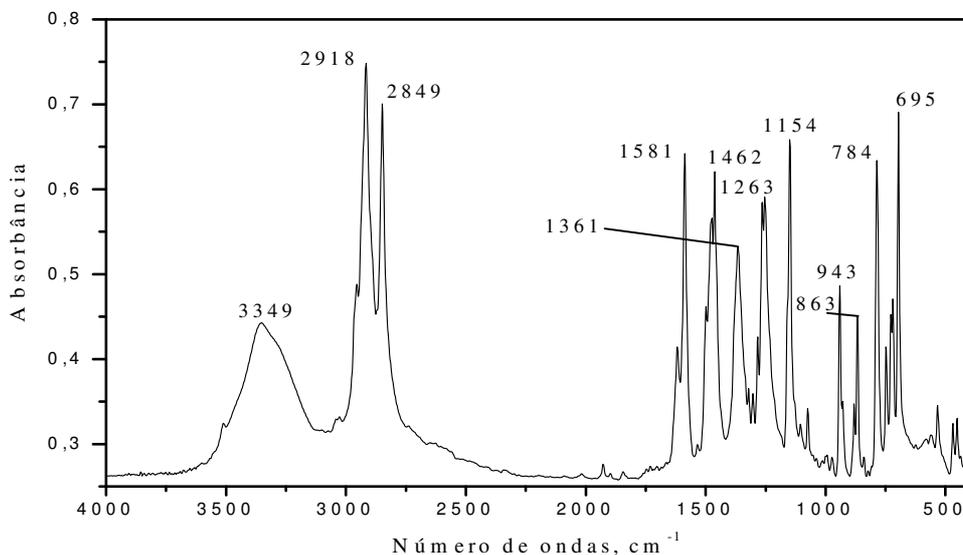


Figura 55: Espectro de infravermelho do composto **I**.

A Figura 55 apresenta as bandas de absorção mais representativas para o cardanol hidrogenado (**I**), e a Tabela VII sumariza as respectivas atribuições.

Tabela VII: Atribuições das principais bandas para o cardanol hidrogenado (**I**).

Freqüências cm^{-1}	Atribuições
3349	Deformação axial de O-H
2918	Deformação axial de C-H, [CH_2 , CH_3]
2849	
1581	Deformação axial de C=C do anel
1462	Deformação angular de C-H, [CH_2 , CH_3] cadeia alquílica
1361	Deformação angular de C-H, [CH_3] cadeia alquílica
1263	Deformação axial de C-O
1154	
943	Deformação angular C-H do anel
863	
784	
695	Deformação C=C do anel

Uma vez caracterizado o precursor das sínteses dos produtos **II**, **III**, **IV**, **V** e **X**, prosseguiu-se com as sínteses e caracterizações dos produtos elucidados.

5.2. Sínteses e caracterizações dos compostos **II** e **III**.

As reações para obtenção dos compostos 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (**II**) e 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol (**III**) foram baseadas em mecanismos de alquilação de Friedel-Crafts [70, 111], (Figuras 56 e 57) utilizando como catalisador cloreto de zinco (ácido de Lewis). As sínteses apresentaram conversões da ordem de 93 e 82%, respectivamente, sendo a conversão inferior para o composto **III** atribuída à predominância do efeito de impedimento estérico, inerente ao grupo volumoso do ligante cloreto de *terc*-amila, o qual dificulta a aproximação entre as espécies envolvidas na reação (nucleófilo e eletrófilo) [112, 113].

Considerando que as reações geraram HCl como subproduto, foi acoplado ao sistema um recipiente contendo solução de hidróxido de sódio (5 %) de forma que o ácido gerado pudesse ser capturado, não ocasionando atmosfera insalubre ao laboratório (sistema apresentado no capítulo de materiais e métodos).

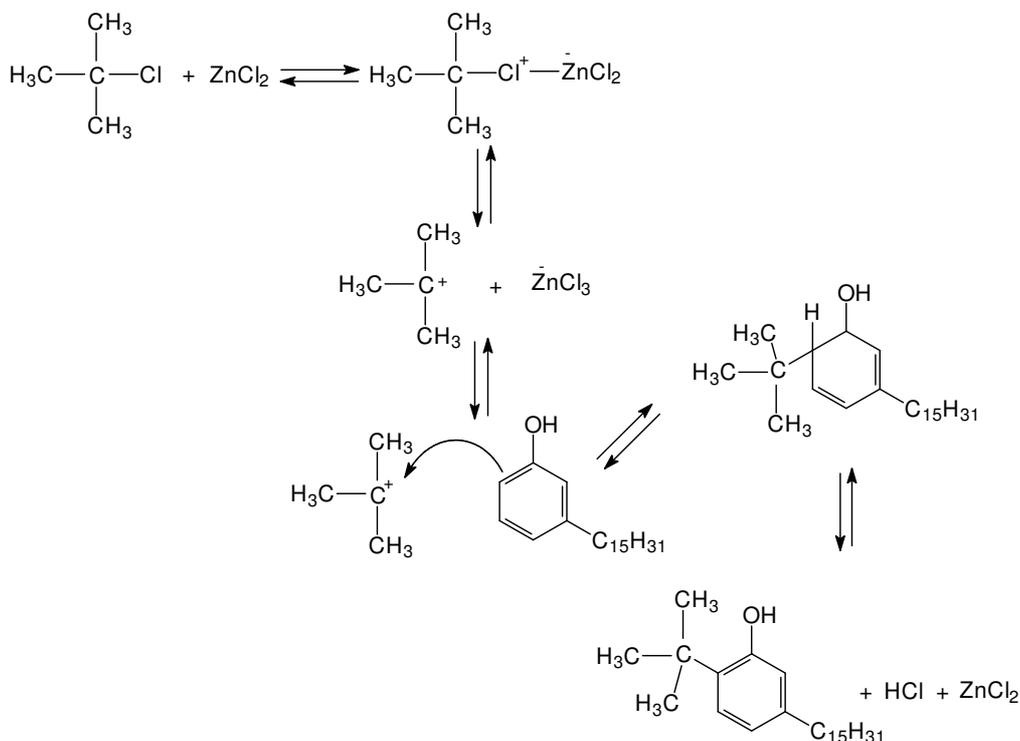


Figura 56: Esquema reacional para síntese do composto **II**.

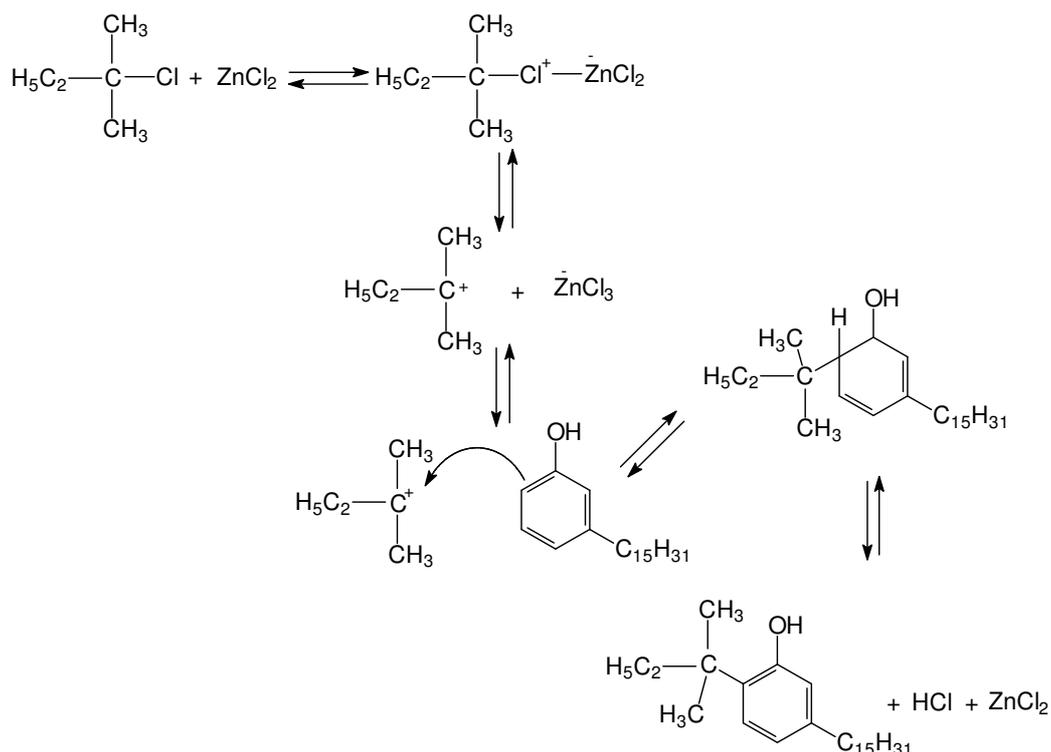


Figura 57: Esquema reacional para síntese do composto **III**.

As Figuras 58 e 59 (58.a, 58.b, 59.a e 59.b) mostraram os cromatogramas referentes aos compostos **II** e **III** respectivamente, indicando o surgimento do íon molecular [C₂₅H₄₄O⁺] em *m/z* 360, e de fragmentos em *m/z* 345 [C₂₄H₄₁O⁺], 121 [C₈H₉O⁺], 107 [C₇H₇O⁺] e 91 [C₇H₇⁺], compatíveis com a fórmula molecular do composto **II**, e o aparecimento do íon molecular [C₂₆H₄₆O⁺] em *m/z* 374, juntamente com os fragmentos em *m/z* 359 [C₂₅H₄₃O⁺], 345 [C₂₄H₄₁O⁺], 121 [C₈H₉O⁺], 107 [C₇H₇O⁺] e 91 [C₇H₇⁺], compatíveis com a fórmula molecular do composto **III**.

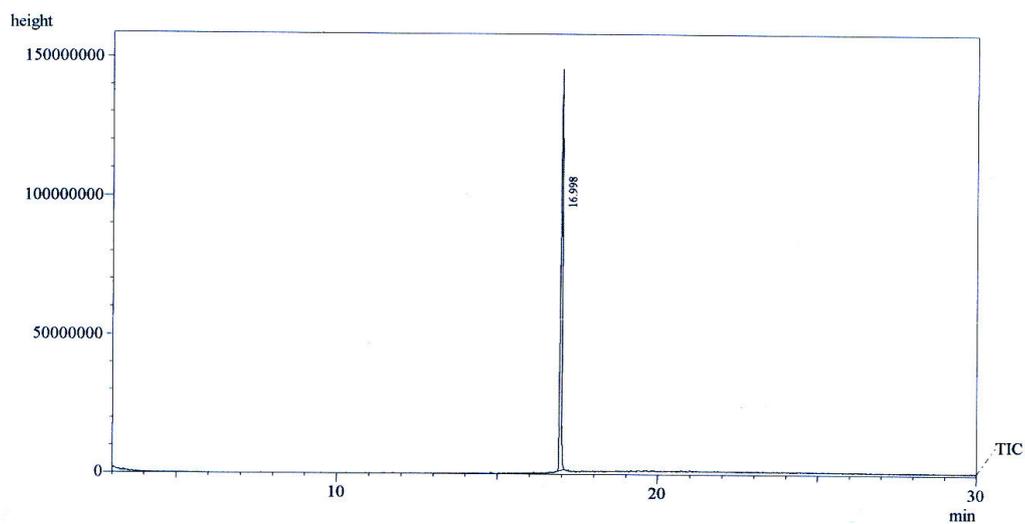


Figura 58.a: Cromatograma do composto II ($t_R = 16,99\text{min}$)

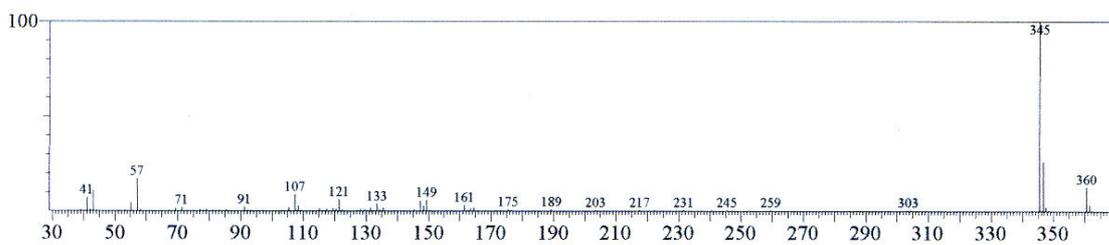


Figura 58.b: Espectro de massas do composto II.

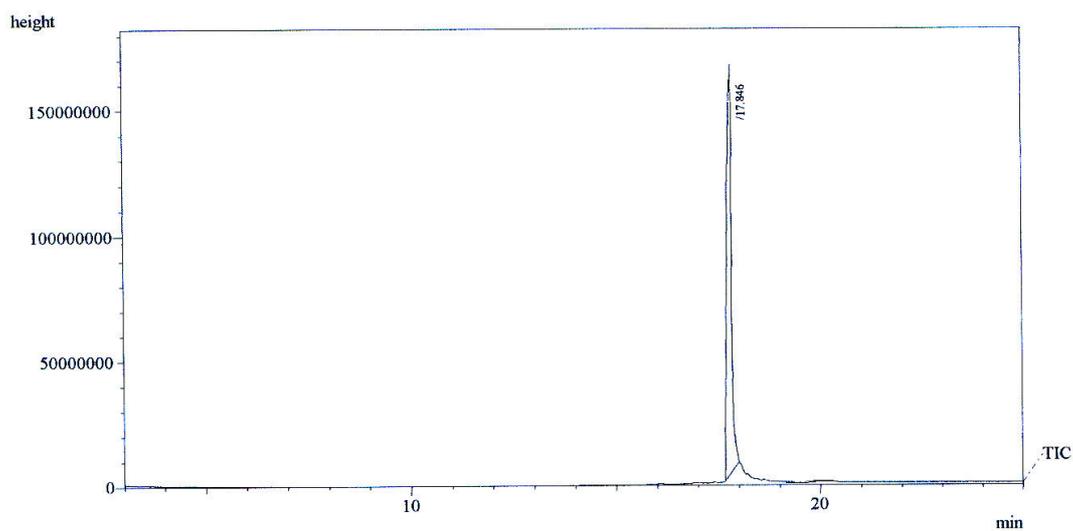


Figura 59.a: Cromatograma do composto III ($t_R = 17,84\text{min}$)

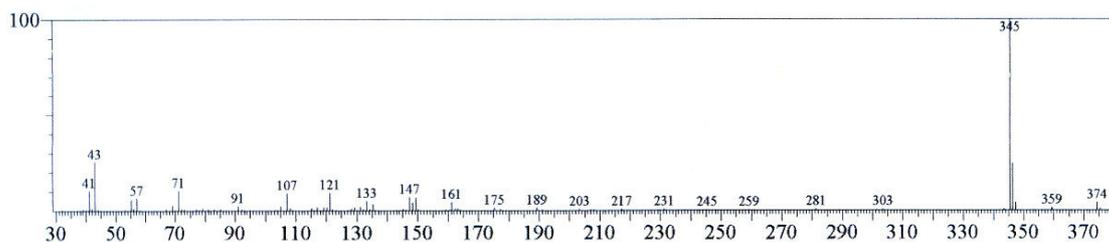


Figura 59.b: Espectro de massas do composto **III**.

A pureza dos compostos ficou comprovada pelo aparecimento de picos únicos nos cromatogramas apresentados. A Figura 60 apresenta as bandas de absorção características para o *2-terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (**II**), e a Tabela VIII sumariza as respectivas atribuições para os compostos **II** e **III**. Pelo fato das estruturas químicas dos compostos supracitados apresentarem semelhança, alguns espectros não foram expostos no decorrer do texto, de forma que o mesmo não se tornasse prolixo. Porém, na ausência dos espectros, todos os dados referentes às caracterizações de cada um dos compostos elucidados, foram apresentados em tabelas.

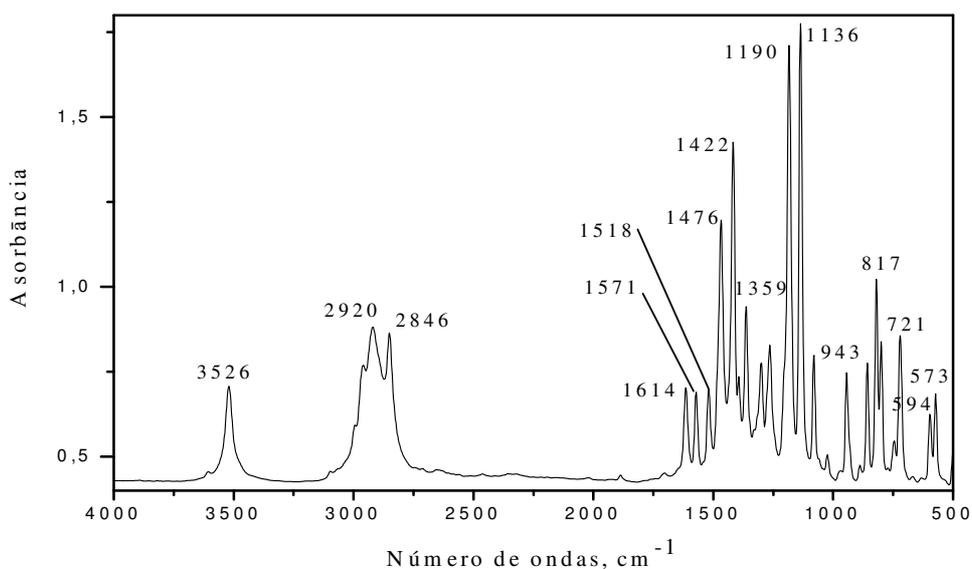


Figura 60: Espectro de infravermelho do composto **II**.

Tabela VIII: Atribuições das bandas características para o 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (**II**) e para o 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol (**III**).

Frequências cm^{-1}		Atribuições
(II)	(III)	
3526	3364	Deformação axial de O-H
2920	2929	Deformação axial de C-H, [CH ₂ , CH ₃]
2856	2854	
1614	1625 1576	Deformação axial de C=C do anel
1571		
1518		
1476	1469	Deformação angular de C-H, [CH ₂ , CH ₃] cadeia alquílica
1422	1417	
1359	1373	Deformação angular de C-H, [CH ₃] cadeia alquílica
1190	1233	Deformação axial de C-O
1136	1029	
943	983	Deformação angular C-H do anel
817	818	
721	723	
594	629	Deformação C=C do anel
573	566	

Como ilustra a Figura 60, o espectro do 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (**II**) apresenta uma banda aguda em 3526 cm^{-1} , característica de grupos O-H impedidos. Tal impedimento estérico é ocasionado pela presença do grupamento *terc*-butila na vizinhança do O-H, diminuindo e/ou impossibilitando a formação de pontes de hidrogênio com moléculas adjacentes.

Comportamento análogo foi observado para o 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol (**III**) devido à presença do grupo *terc*-amila. Em contrapartida, o precursor (**I**) apresenta em seu espectro (Figura 55) uma banda larga na região de 3349 cm^{-1} atribuída à formação de pontes de hidrogênio (O-H...O), indicando a mudança no espectro com a entrada dos grupamentos *terc*-butila e *terc*-amila. Os resultados obtidos do **IR** corroboram com a literatura consultada relacionada à alquilfenóis [2, 27].

O espectro de RMN ^1H , Figura 61, para o composto **II** mostrou sinais em $\delta=7,21$ e $6,73$ ppm referentes aos hidrogênios aromáticos; um sinal em $\delta=6,51$ ppm atribuído ao hidrogênio da hidroxila fenólica, um tripleto em $\delta=2,55$ ppm referente aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{CH}_2-\text{Ar}$) e um singlete em $\delta=1,48$ ppm correspondente aos hidrogênios $-(\text{CH}_3)_3$, confirmando a alquilação do anel; um sinal em $\delta=1,31$ ppm atribuído aos hidrogênios da cadeia lateral $[-(\text{CH}_2)_n-]$ e um tripleto em $\delta=0,92$ ppm correspondente aos hidrogênios do grupo CH_3 da cadeia lateral $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3]$ [49].

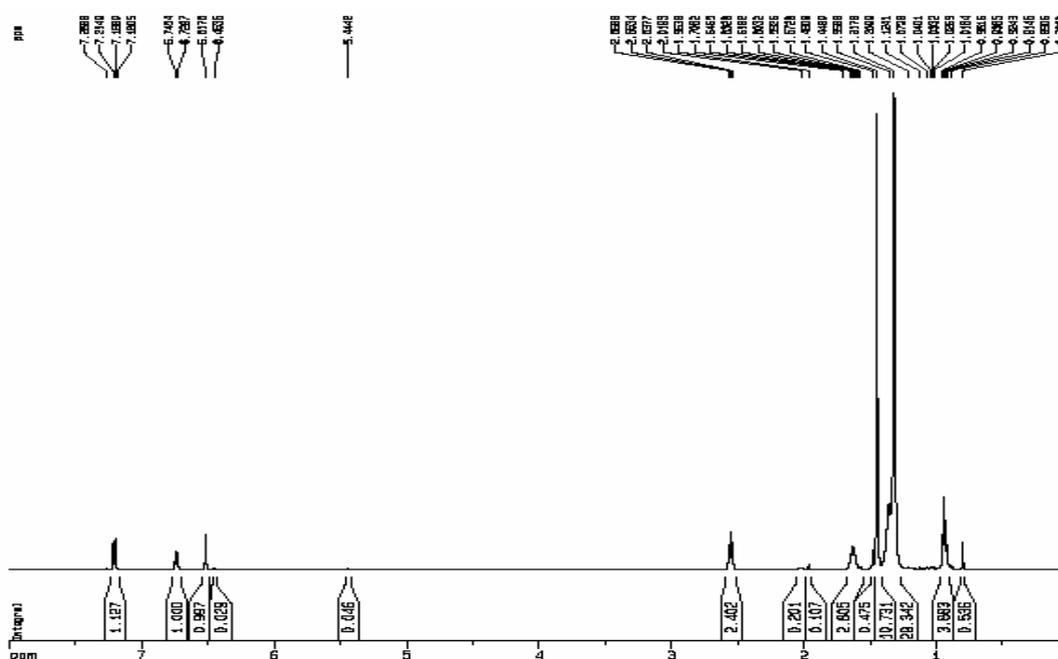


Figura 61: Espectro de RMN ^1H do composto **II** em CDCl_3 , 500 MHz.

O espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$, Figura 62, para o composto **II** apresentou sinais em $\delta=116,8$, $120,7$, $127,0$, $133,50$, $142,2$ (*), atribuído ao carbono ligado ao substituinte, vide Figura 61) e $154,2$ ppm referente aos carbonos aromáticos; um sinal em $\delta=34,4$ ppm correspondente ao carbono do substituinte $[-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3]$, confirmando mais uma vez a alquilação do fenol; sinais entre $\delta=29,4$ e $32,2$ ppm referentes aos carbonos da cadeia lateral e, em $\delta=14,3$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 da cadeia lateral [2].

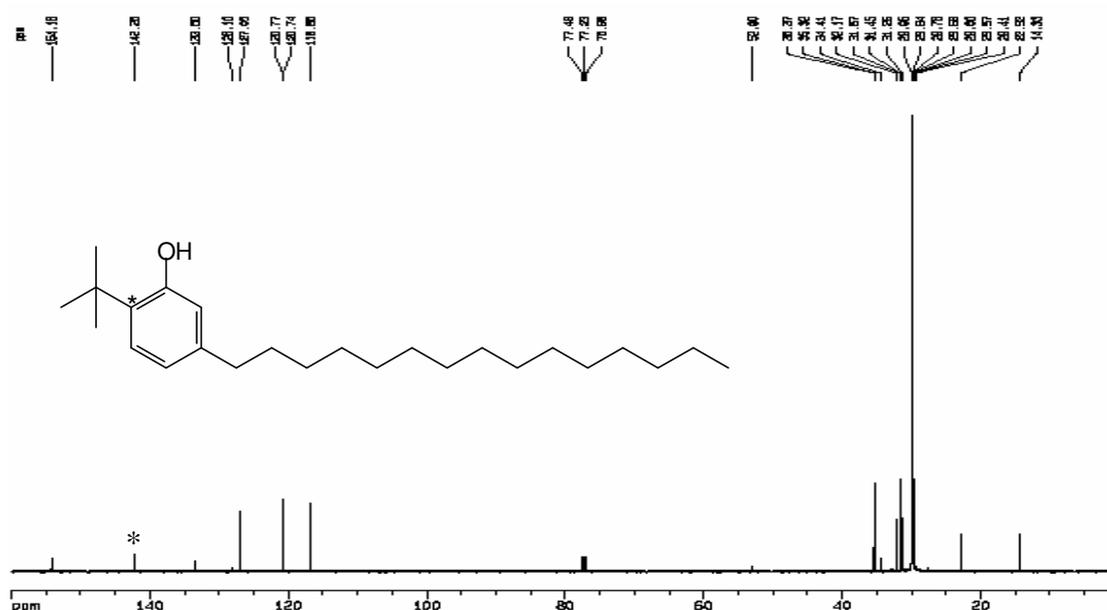


Figura 62: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **II** em CDCl_3 , 125 MHz.

O espectro de RMN ^1H para o composto **III** apresentou sinais em $\delta= 7,26$ e $6,77$ ppm referentes aos hidrogênios aromáticos; um sinal em $\delta= 6,53$ ppm atribuído ao hidrogênio da hidroxila fenólica; um tripleto em $\delta= 2,60$ ppm referente aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{CH}_2-\text{Ar}$); um singlete em $\delta= 1,45$ ppm correspondente aos hidrogênios do substituinte, confirmando a alquilação do anel; um sinal em $\delta= 1,32$ ppm atribuído aos hidrogênios da cadeia lateral $[-(\text{CH}_2)_n-]$ e um tripleto em $\delta= 0,98$ ppm correspondente aos hidrogênios do grupo CH_3 da cadeia lateral $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3]$.³⁷

O espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Figura 63, para o composto **III** mostrou sinais em $\delta= 116,7$, $120,6$, $128,3$, $131,70$, $142,1$ (*, atribuído ao carbono ligado ao substituinte, vide Figura 63) e $154,1$ ppm correspondentes aos carbonos aromáticos; um sinal em $\delta= 38,8$ ppm atribuído ao carbono do substituinte [a, $-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$, Figura 63], confirmando a alquilação; um sinal em $\delta= 27,8$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 (•) do substituinte; sinais compreendidos entre $\delta= 28,5$ e $32,1$ ppm referentes aos carbonos da cadeia lateral e um sinal em $\delta= 14,3$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 da cadeia lateral.

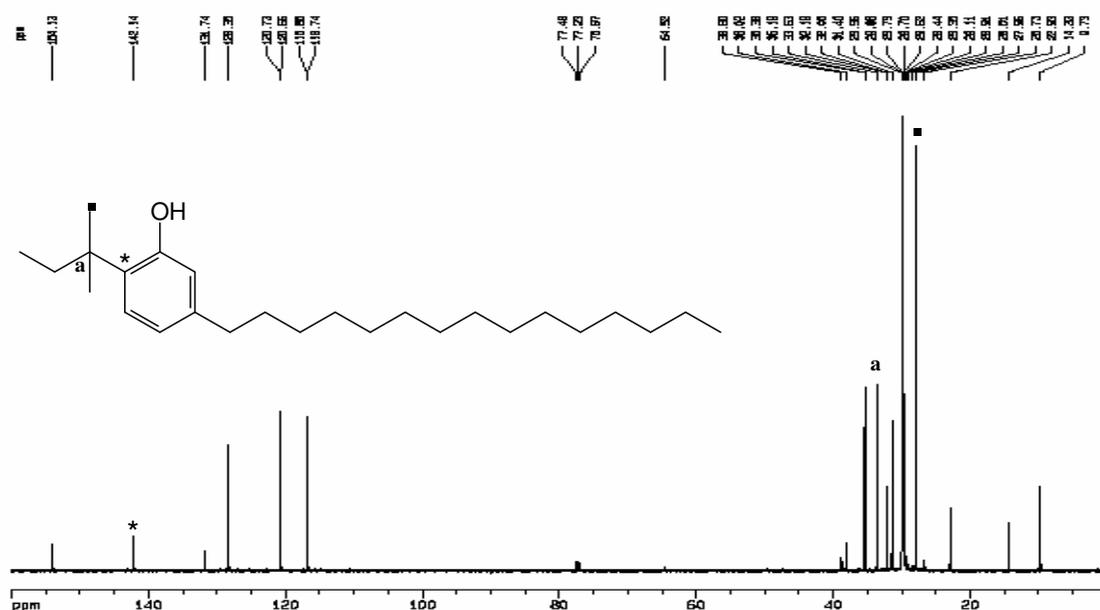


Figura 63: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **III** em CDCl_3 , 125 MHz.

Os deslocamentos químicos apresentados para os compostos **II** e **III** são concordantes com os observados na literatura de alquilfenóis derivados do cardanol hidrogenado [51, 52]. Uma vez caracterizados, os compostos (**I**), (**II**) e (**III**), precursores das sínteses dos organofosforados, prosseguiu-se com as sínteses e caracterizações dos nove fosforados descritos neste trabalho, dos quais, oito são inéditos, como ilustram as Figuras 64.a e 64.b.

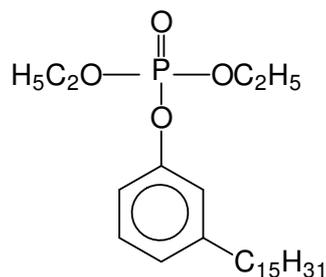


Figura 64.a: Estrutura química do composto **IV**.

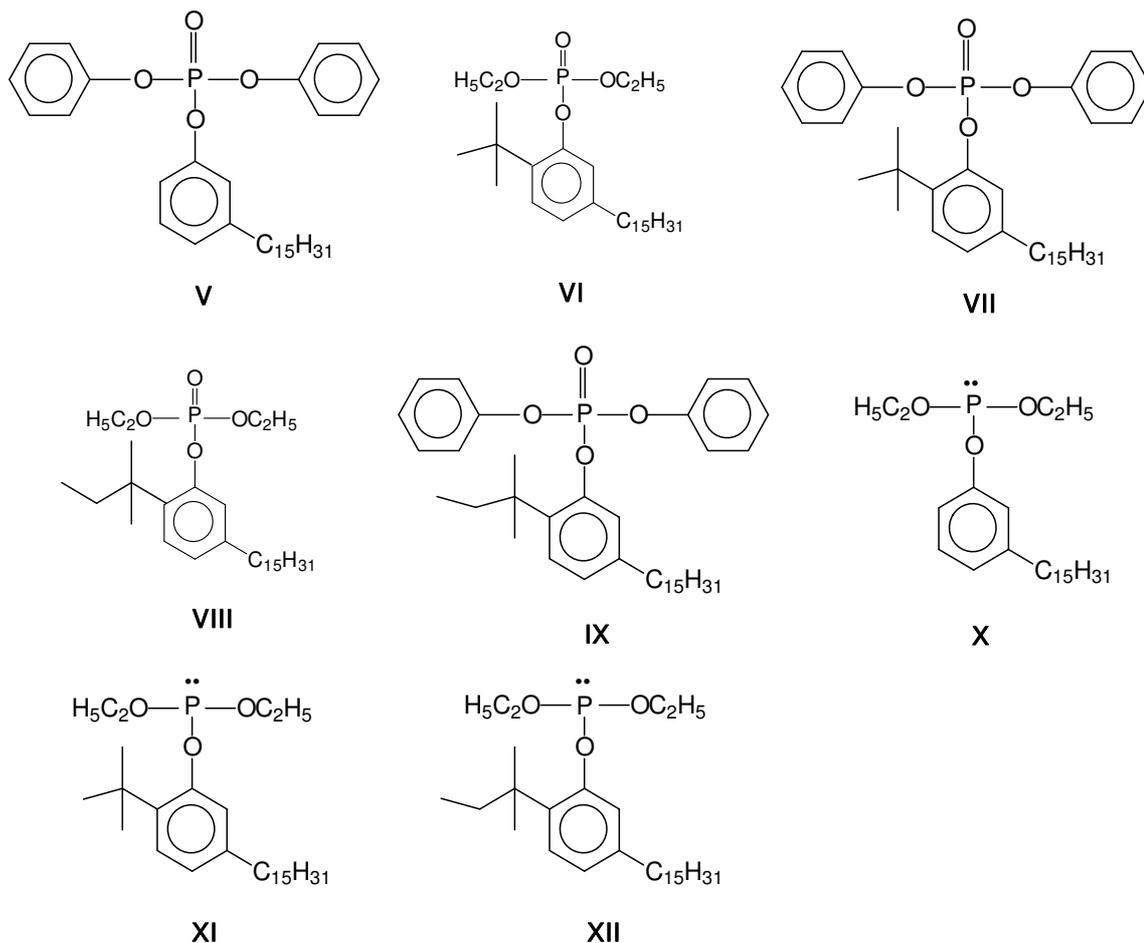


Figura 64.b: Estruturas químicas dos compostos inéditos sintetizados neste trabalho.

5.3. Sínteses e caracterizações dos compostos IV e XII.

As reações para obtenção dos compostos (3-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato (IV), (3-*n*-pentadecil)fenil-difenilfosfato (V), (2-*tert*-butil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato (VI), (2-*tert*-butil-5-*n*-pentadecil)fenil-difenilfosfato (VII), (2-*tert*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato (VIII), (2-*tert*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-difenilfosfato (IX), (3-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (X), (2-*tert*-butil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (XI) e (2-*tert*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (XII) foram baseadas em mecanismos de substituição nucleofílica (S_N2) [70], Figura 65.

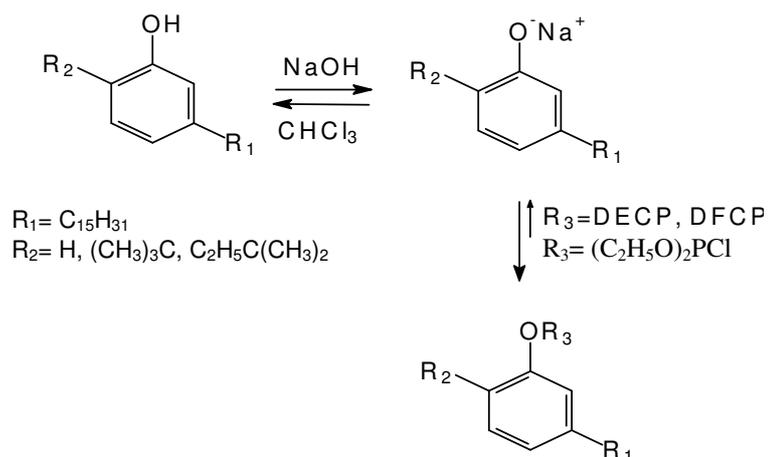


Figura 65: Esquema reacional para síntese dos compostos **IV** ao **XII**.

As sínteses apresentaram conversões entre 41 e 84 %, com valores inferiores para os compostos **VII**, **IX**, atribuídos ao efeito do impedimento estérico inerente ao grupo volumoso do ligante DFCEP, na vizinhança dos grupamentos *terc*-butila e *terc*-amila [76].

As baixas conversões alcançadas para os fosfitos sugerem a dificuldade em se obter um ambiente reacional perfeitamente isento de O_2 , para síntese destes compostos [114]. Trabalhar em um ambiente inerte em todas as etapas reacionais apresenta dificuldades, pelo fato de serem necessários procedimentos experimentais como abertura do meio reacional para monitoramento, pós-tratamento e purificação em atmosfera ambiente (metodologia descrita no capítulo de materiais e métodos), os quais podem promover a oxidação dos fosfitos a fosfatos [114, 115].

As Figuras 66 a 71 ilustram os espectros de massas referentes aos compostos de **IV** a **IX** respectivamente, e a Tabela IX sumariza os íons moleculares bem como os fragmentos característicos de cada composto.

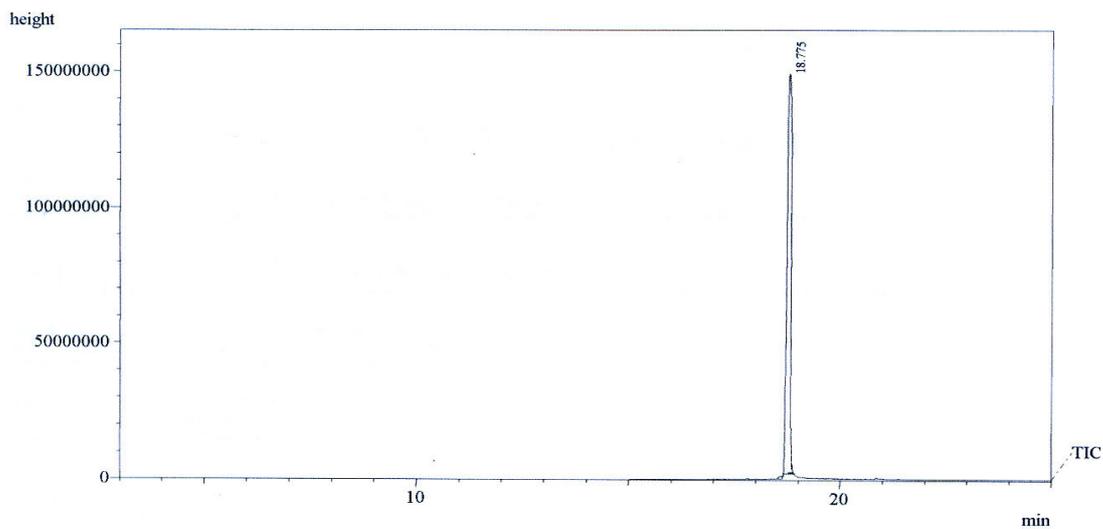


Figura 66.a: Cromatograma do composto IV ($t_R = 18,77\text{min}$)

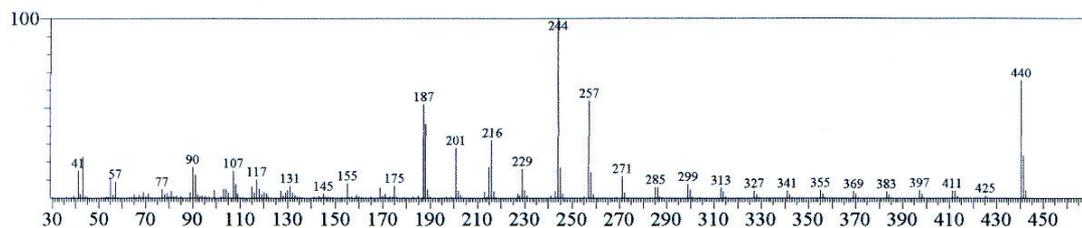


Figura 66.b: Espectro de massas do composto IV.

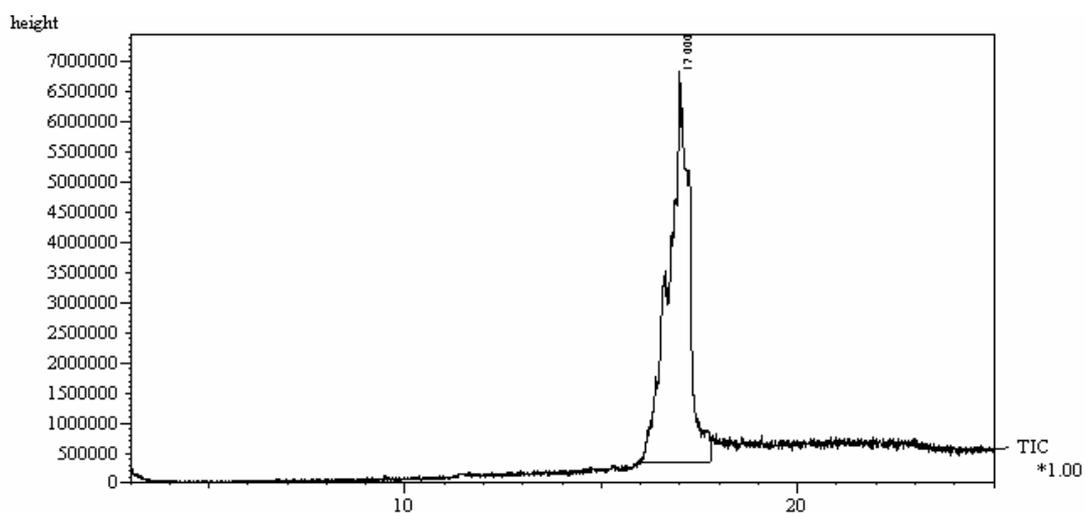


Figura 67.a: Cromatograma do composto V ($t_R = 17,00\text{ min}$)

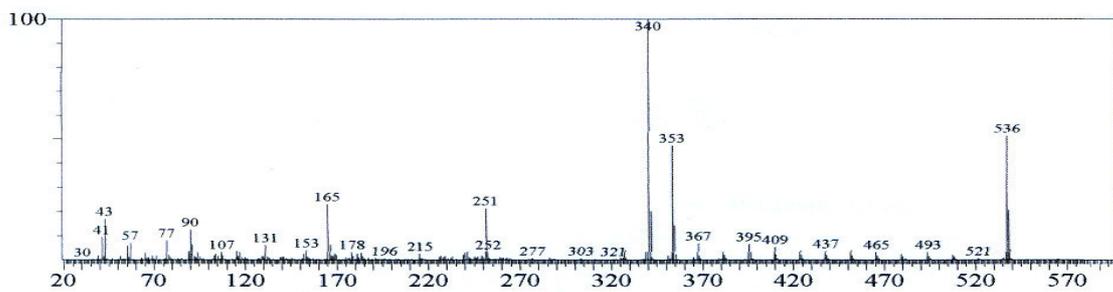


Figura 67.b: Espectro de massas do composto V.

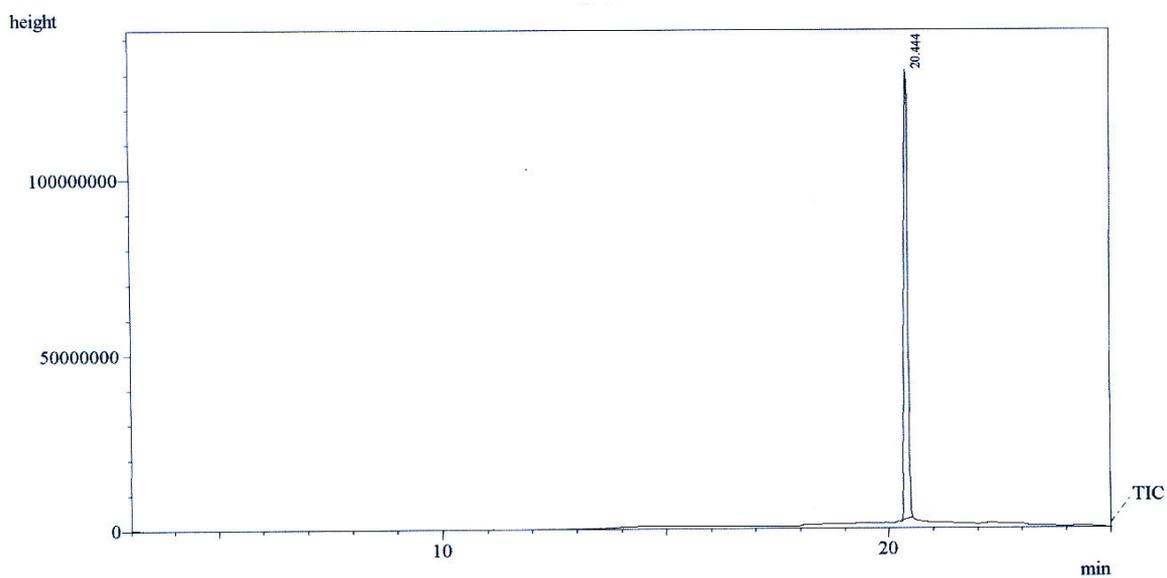


Figura 68.a: Cromatograma do composto VI ($t_R = 20,44\text{min}$)

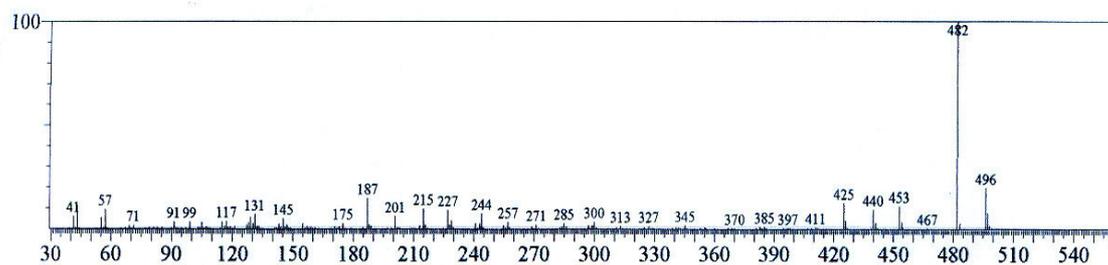


Figura 68.b: Espectro de massas do composto VI.

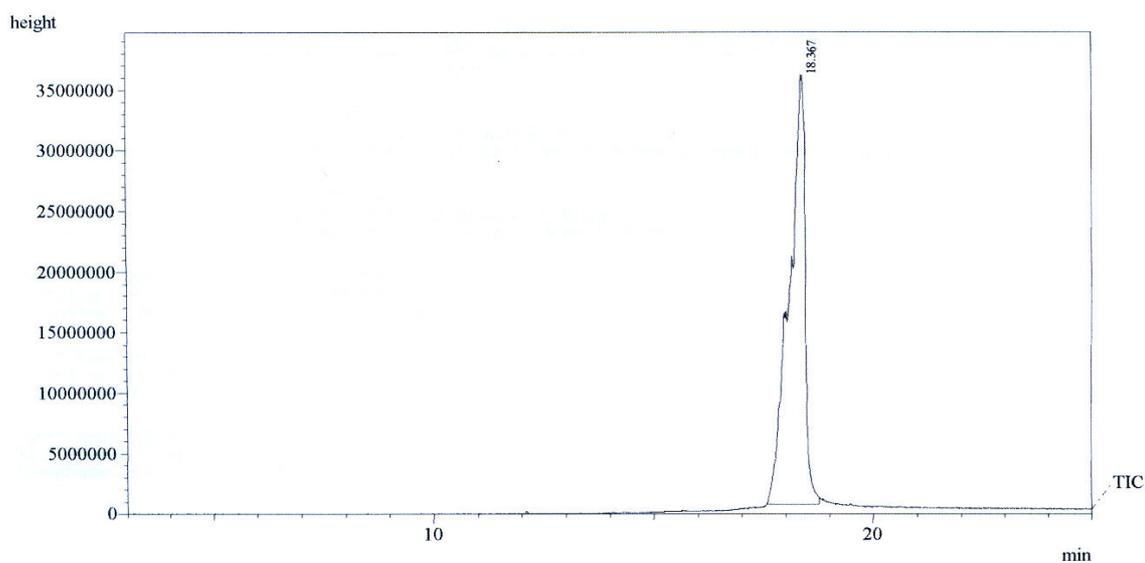


Figura 69.a: Cromatograma do composto VII ($t_R = 18,37$ min)

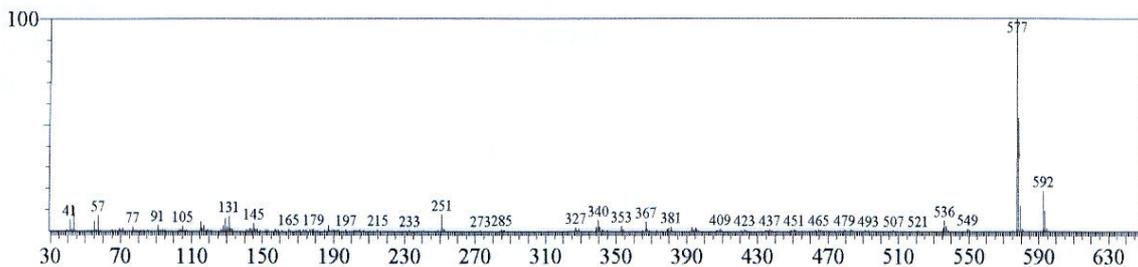


Figura 69.b: Espectro de massas do composto VII.

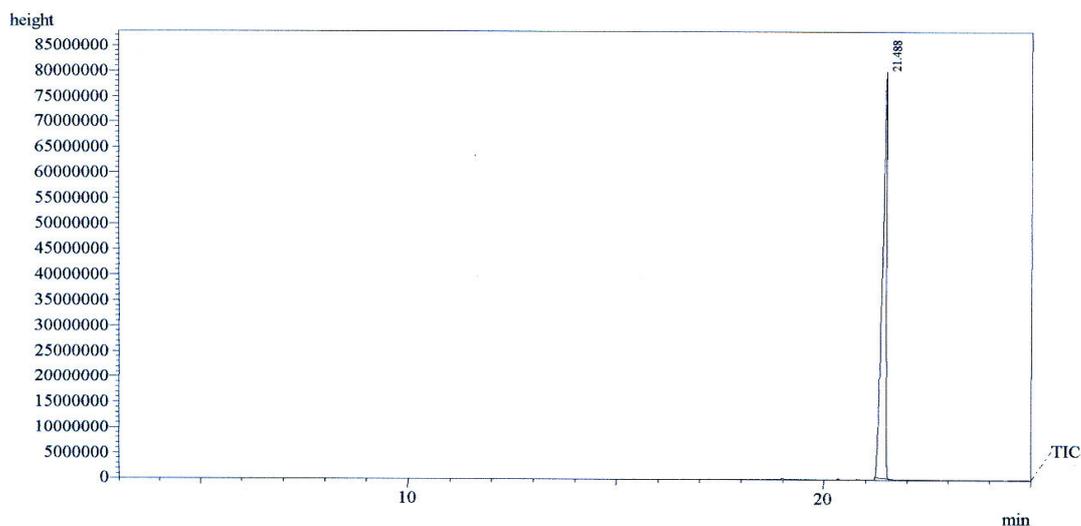


Figura 70.a: Cromatograma do composto VIII ($t_R = 21,49$ min)

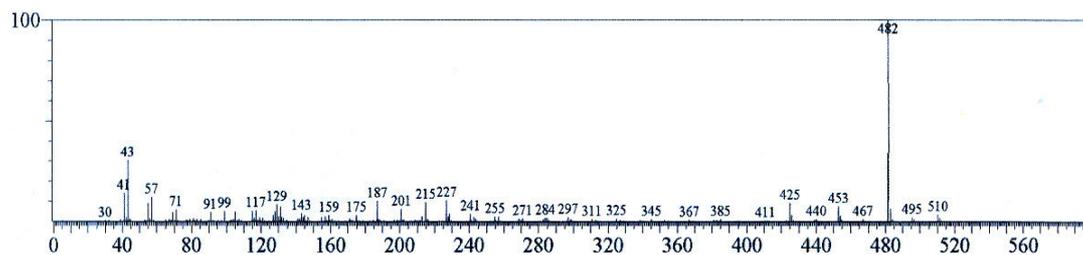


Figura 70.b: Espectro de massas do composto VIII.

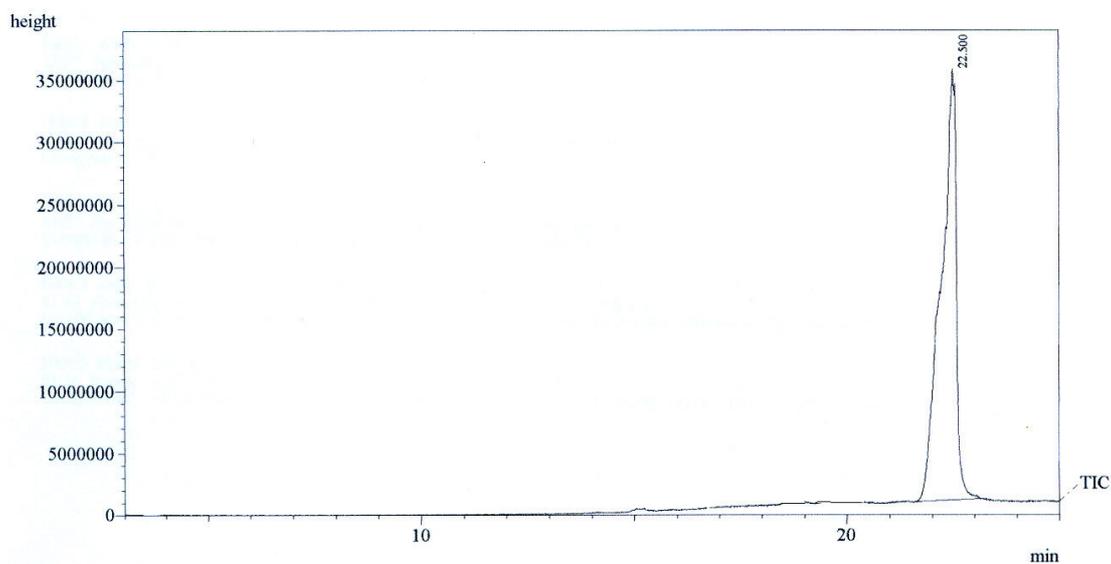


Figura 71.a: Cromatograma do composto IX ($t_R = 22,50$ min)

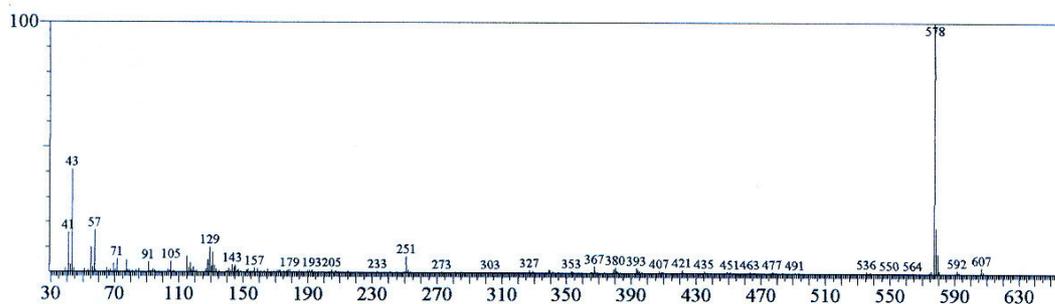


Figura 71.b: Espectro de massas do composto IX.

Tabela IX: Fórmula molecular, tempos de retenção, íons moleculares e fragmentos dos compostos **IV** ao **IX**.

Composto	t _R min	Íon molecular	MM(g/mol)	Fragmentos característicos
IV	18,77	C ₂₅ H ₄₅ O ₄ P ⁺	440	425 [C ₂₄ H ₄₂ O ₄ P ⁺], 244 [C ₁₁ H ₁₇ O ₄ P ⁺], 229 [C ₁₀ H ₁₅ O ₄ P ⁺], 216 [C ₉ H ₁₃ O ₄ P ⁺], 201 [C ₈ H ₁₀ O ₄ P ⁺], 187 [C ₈ H ₁₂ O ₃ P ⁺], 107 [C ₇ H ₇ O ⁺].
V	17,00	C ₃₃ H ₄₅ O ₄ P ⁺	536	521 [C ₃₂ H ₄₂ O ₄ P ⁺], 340 [C ₁₉ H ₁₇ O ₄ P ⁺], 251 [C ₁₂ H ₁₂ O ₄ P ⁺], 107 [C ₇ H ₇ O ⁺].
VI	20,44	C ₂₉ H ₅₃ O ₄ P ⁺	496	482 [C ₂₈ H ₅₁ O ₄ P ⁺], 453 [C ₂₆ H ₄₆ O ₄ P ⁺], 440 [C ₂₅ H ₄₅ O ₄ P ⁺], 425 [C ₂₄ H ₄₂ O ₄ P ⁺], 244 [C ₁₁ H ₁₇ O ₄ P ⁺], 201 [C ₈ H ₁₀ O ₄ P ⁺], 187 [C ₈ H ₁₂ O ₃ P ⁺], 91 [C ₇ H ₇ ⁺].
VII	18,37	C ₃₇ H ₅₃ O ₄ P ⁺	592	577 [C ₃₆ H ₅₀ O ₄ P ⁺], 536 [C ₃₃ H ₄₅ O ₄ P ⁺], 340 [C ₁₉ H ₁₇ O ₄ P ⁺], 251 [C ₁₂ H ₁₂ O ₄ P ⁺], 91 [C ₇ H ₇ ⁺].
VIII	21,49	C ₃₀ H ₅₅ O ₄ P ⁺	510	495 [C ₂₉ H ₅₂ O ₄ P ⁺], 482 [C ₂₈ H ₅₂ O ₄ P ⁺], 453 [C ₂₆ H ₄₆ O ₄ P ⁺], 425 [C ₂₄ H ₄₂ O ₄ P ⁺], 201 [C ₈ H ₁₀ O ₄ P ⁺], 187 [C ₈ H ₁₂ O ₃ P ⁺], 91 [C ₇ H ₇ ⁺].
IX	22,50	C ₃₈ H ₅₅ O ₄ P ⁺	607 (isótopo, M+1)	592 [C ₃₇ H ₅₃ O ₄ P ⁺], 578 [C ₃₆ H ₅₁ O ₄ P ⁺], 536 [C ₃₃ H ₄₅ O ₄ P ⁺], 251 [C ₁₂ H ₁₂ O ₄ P ⁺], 91 [C ₇ H ₇ ⁺].

t_R= Tempo de retenção; MM= massa molar

De acordo com os dados apresentados na Tabela IX, algumas características relacionadas aos organofosforados podem ser observadas: **1^a**- apesar dos compostos **V**, **VII** e **IX** apresentarem massa molar superior aos compostos **IV**, **VI** e **VIII**, os tempos de retenção para os mesmos são praticamente semelhantes aos compostos que apresentam o grupo –OC₂H₅ em suas moléculas, como é o caso do **IV**, **VI** e **VIII**.

Este tipo de comportamento provavelmente se deve ao tipo de coluna utilizada para as análises em CG, o qual possui em sua composição uma sílica gel organofuncionalizada com 5% de Difetil, e 95% de Dimetilpolisiloxano (OV-5). Como na superfície da fase estacionária existe a predominância de grupos dimetil, como ilustra a Figura 72, os compostos que apresentam o grupo –OC₂H₅ sugerem maior afinidade à

fase estacionária, quando comparados aos outros compostos que possuem o grupamento $-\text{OC}_6\text{H}_5$, uma vez que a composição de fenil é de 5%.

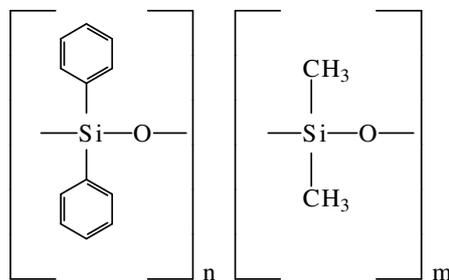


Figura 72: Composição de uma sílica gel organofuncionalizada com 5% de Difetil, e 95% de Dimetilpolisiloxano (OV-5).

Tal hipótese pode ser sustentada comparando-se dados cromatográficos de fenóis em colunas OV-5 com 5% de Difetil, e 95% de Dimetilpolisiloxano e OV-35 com 35% de Difetil, 65% de Dimetilpolisiloxano. Dados da literatura mostram que colunas com maior percentagem de aromáticos em sua superfície, conseguem tempos de retenção maiores para compostos aromáticos, em decorrência da afinidade estrutural [116-118].

A 2^a observação é que os compostos que apresentam os grupos *terc*-butila e *terc*-amila, obtiveram a fragmentação iniciada por estes grupamentos, posteriormente apresentando fragmentações similares aos compostos **IV** e **V**, como ilustram os espectros de massas (Figuras 66.b – 71.b) [95].

As Figuras 73, 74, 75 e 76 apresentam as bandas de absorção características para os compostos (3-*n*-pentadecil)fenil-dietilfosfato (**IV**), (3-*n*-pentadecil)fenil-difenilfosfato (**IV**), (2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato (**VI**) e (2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-difenilfosfato (**IX**). Por motivo análogo aos compostos **II** e **III**, alguns espectros dos organofosforados não foram expostos, pela semelhança estrutural existente em tais moléculas. Os dados referentes às atribuições para os compostos **IV** ao **IX** encontram-se sumarizados nas Tabelas X, XI e XII.

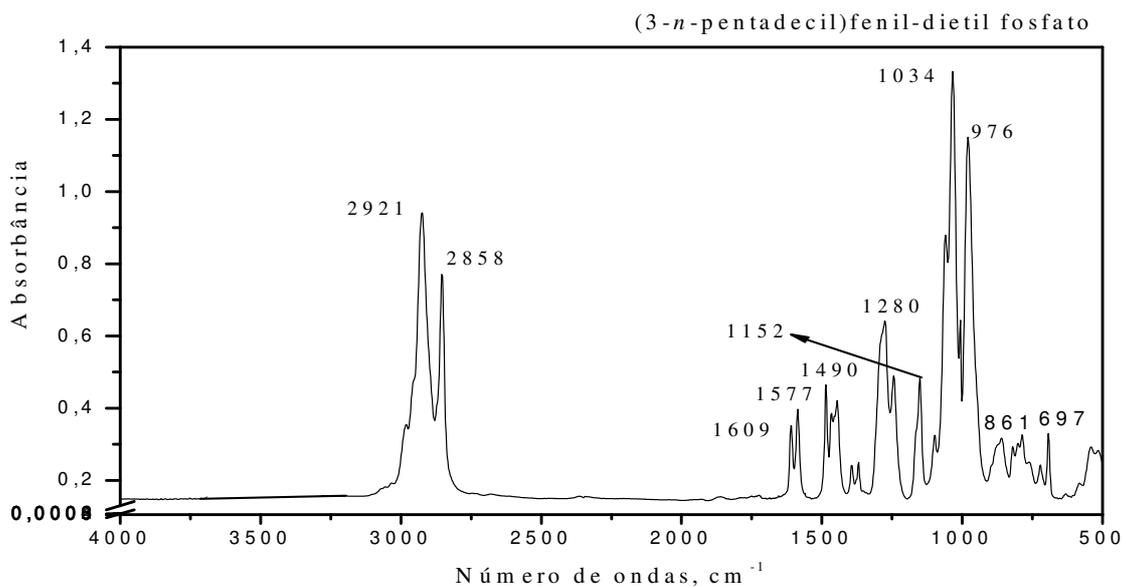


Figura 73: Espectro de infravermelho do composto **IV**.

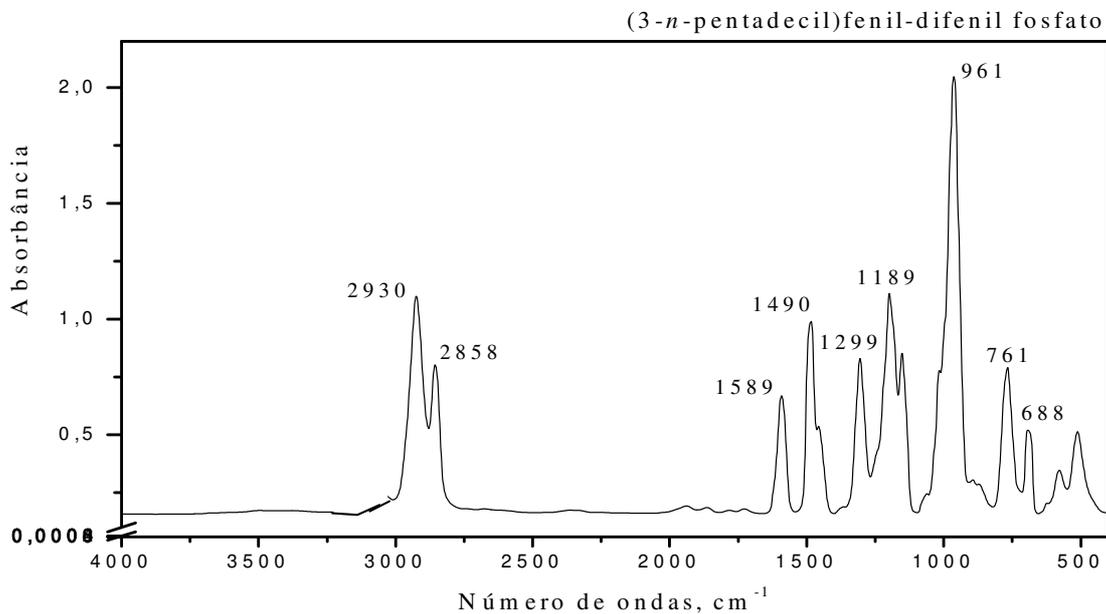


Figura74: Espectro de infravermelho do composto **V**.

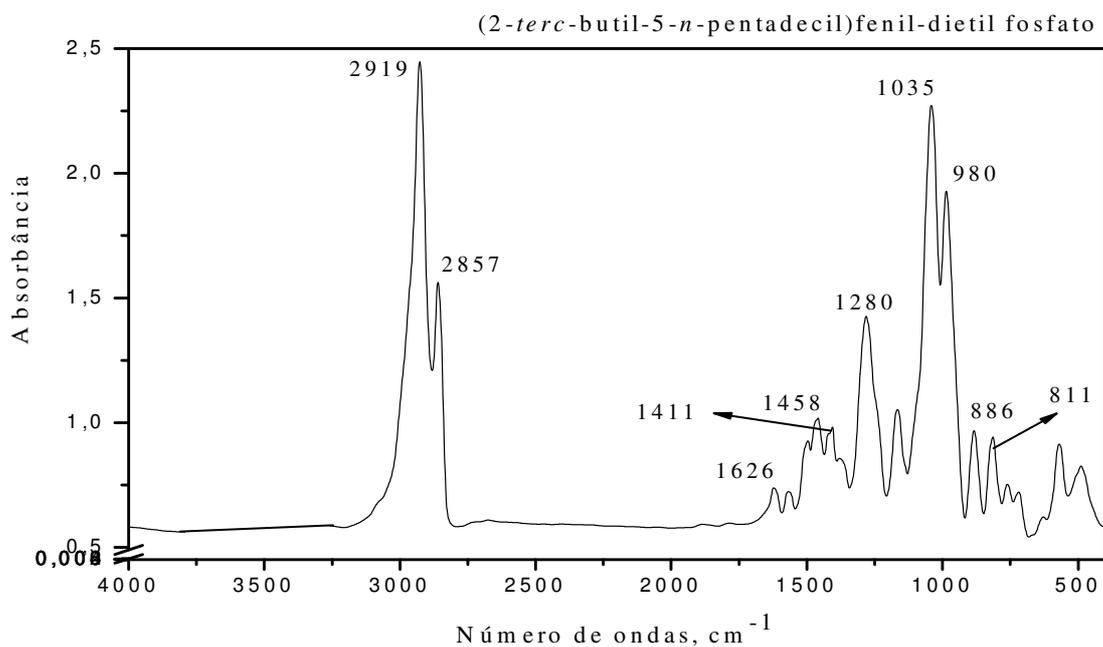


Figura 75: Espectro de infravermelho do composto **VI**.

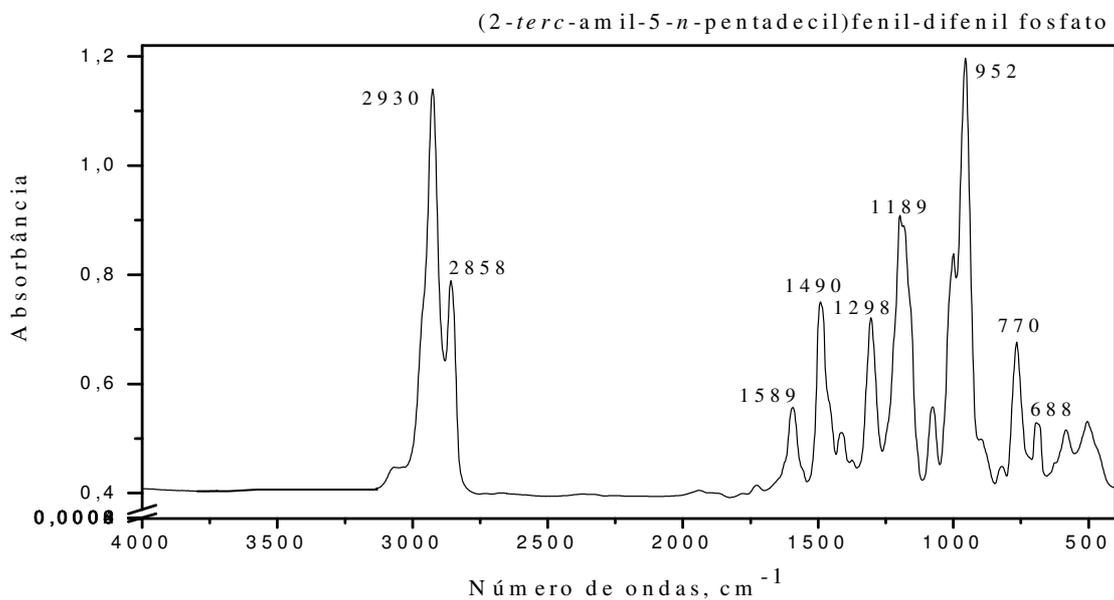


Figura 76: Espectro de infravermelho do composto **IX**.

Tabela X: Atribuições das bandas características para os compostos (3-*n*-pentadecil)fenil-dietilfosfato (IV) e para o (3-*n*-pentadecil)fenil-difenilfosfato (V).

Frequências cm^{-1}		Atribuições
(IV)	(V)	
2921	2930	Deformação axial de C-H, [CH ₂ , CH ₃]
2858	2858	
1609	1589	Deformação axial de C=C do anel
1577		
1490	1490	Deformação angular de C-H, [CH ₂ , CH ₃] cadeia alquílica
1280	1299	Deformação axial de C-O
1152	1189	Deformação axial de P=O
1034	-	Deformação axial de P-O-C(alifáticos)
976	961	Deformação axial de P-O-C(aromáticos)
861	761	Deformação angular C-H do anel
697	688	Deformação C=C do anel

Tabela XI: Atribuições das bandas características para os compostos (2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato (VI) e para o (2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecil)fenil-difenilfosfato (VII).

Frequências cm^{-1}		Atribuições
(VI)	(VII)	
2919	2921	Deformação axial de C-H, [CH ₂ , CH ₃]
2857	2858	
1626	1589	Deformação axial de C=C do anel
1458	1490	Deformação angular de C-H, [CH ₂ , CH ₃] cadeia alquílica
1411		
1280	1298	Deformação axial de C-O
1162	1189	Deformação axial de P=O
1035	-	Deformação axial de P-O-C(alifáticos)

980	961	Deformação axial de P-O-C(aromáticos)
886 811	761	Deformação angular C-H do anel
579	688	Deformação C=C do anel

Tabela XII: Atribuições das bandas características para os compostos (2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato (**VIII**) e para o (2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-difenilfosfato (**IX**).

Frequências cm^{-1}		Atribuições
(VIII)	(IX)	
2930	2930	Deformação axial de C-H, [CH ₂ , CH ₃]
2858	2858	
1618	1589	Deformação axial de C=C do anel
1463	1490	Deformação angular de C-H, [CH ₂ , CH ₃] cadeia alquílica
1280	1298	Deformação axial de C-O
1171	1189	Deformação axial de P=O
1034	-	Deformação axial de P-O-C(alifáticos)
979	952	Deformação axial de P-O-C(aromáticos)
879 806	770	Deformação angular C-H do anel
561	688	Deformação C=C do anel

Como ilustra a Figura 73, o espectro do (3-*n*-pentadecil)fenil-dietilfosfato (**IV**) apresenta uma banda aguda em 1034 cm^{-1} , característica de grupos P-O-C alifáticos. Em contrapartida, o espectro referente ao composto (3-*n*-pentadecil)fenil-dietilfosfato (**V**) mostra apenas uma banda intensa em 961 cm^{-1} , atribuída ao grupo P-O-C alifáticos, uma vez que a molécula em questão possui três anéis aromáticos em sua estrutura.

Comportamento semelhante em relação às bandas de absorção dos compostos de fósforo foi observado, para os organofosforados derivados do (**II**) e (**III**). Os resultados

obtidos do **IR** corroboram com a literatura consultada relacionada aos fosfatos [3, 51, 76].

O espectro de RMN ^1H (Figura 77) para o composto **IV** mostrou sinais em $\delta= 7,28 - 6,61$ ppm referentes aos hidrogênios aromáticos; sinais em $\delta= 4,31 - 3,71$ ppm atribuídos aos hidrogênios do grupo $\text{O-C}_2\text{H}_5$; um tripleto em $\delta= 2,26$ ppm referente aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{CH}_2-\text{Ar}$); um sinal em $\delta= 1,29$ ppm atribuído aos hidrogênios da cadeia lateral $[-(\text{CH}_2)_n-]$ e sinais em $\delta= 1,09 - 0,84$ ppm correspondentes aos hidrogênios do grupo R-CH_3 da cadeia lateral [51].

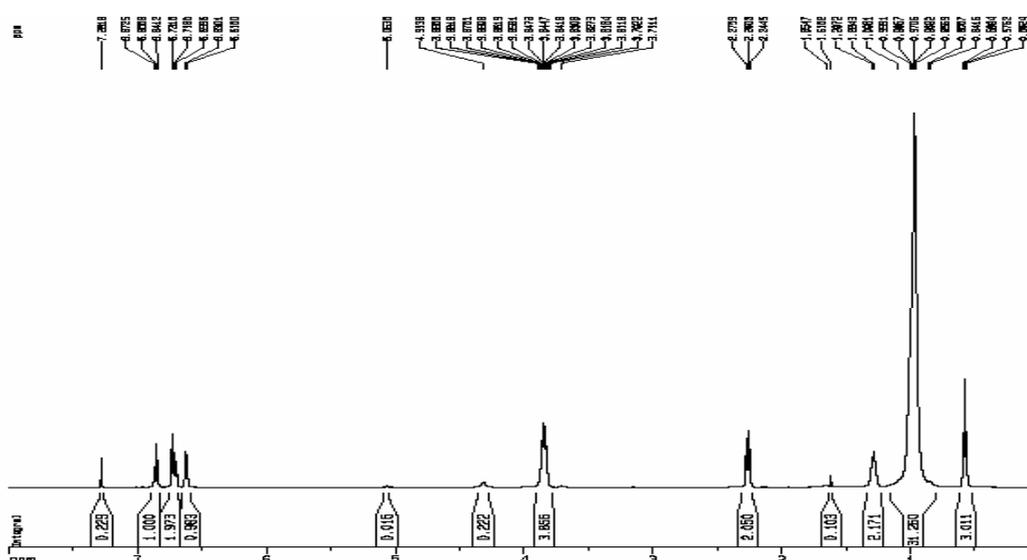


Figura 77: Espectro de RMN ^1H do composto **IV** em CDCl_3 , 500 MHz.

O espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ apresentou sinais em $\delta= 116,4, 119,1, 124,1, 128,5, 143,9$ e $150,1$ ppm referente aos carbonos aromáticos; um duplete em $\delta= 63,5$ ppm atribuído ao carbono do grupo $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$; sinais em $\delta= 28,5$ e $31,2$ ppm correspondentes aos carbonos da cadeia lateral, e um sinal em $\delta= 13,3$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 da cadeia lateral. O espectro de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$, Figura 78, mostrou um singlete em $\delta = -5,295$ ppm comprovando por RMN a formação do composto desejado, pois o deslocamento para o ligante livre é $\delta = 3,75$ ppm.

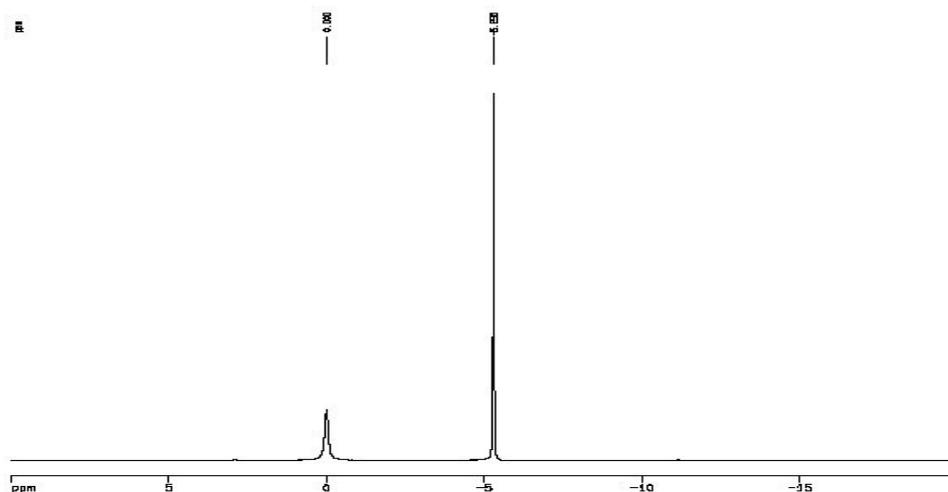


Figura 78: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto **IV** em CDCl_3 , 202 MHz.

O espectro de RMN ^1H para o composto **V** mostrou sinais entre $\delta = 7,37 - 7,05$ ppm atribuído aos hidrogênios aromáticos; um sinal em $\delta = 2,63$ ppm referente aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{CH}_2-\text{Ar}$); um sinal em $\delta = 1,23$ ppm atribuído aos hidrogênios da cadeia lateral $[-(\text{CH}_2)_n-]$ e um tripleto em $\delta = 0,96$ ppm correspondente aos hidrogênios do grupo $\text{R}-\text{CH}_3$ da cadeia lateral. O espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ apresentou sinais em $\delta = 117,2, 120,07, 125,7, 129,8, 145,3$ e $150,5$ ppm referente aos carbonos aromáticos; sinais em $\delta = 29,3$ e $32,7$ ppm correspondentes aos carbonos da cadeia lateral e um sinal em $\delta = 14,1$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 da cadeia lateral. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Figura 79, mostrou um singleto em $\delta = -16,68$ comprovando por RMN a formação do composto desejado, pois o deslocamento para o ligante livre é $\delta = -5,26$ ppm.

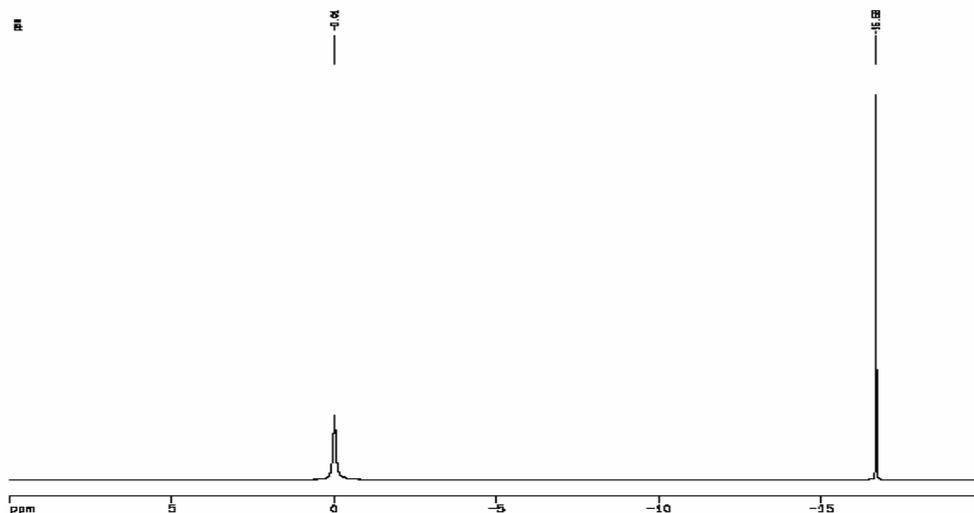


Figura 79: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto **V** em CDCl_3 , 202MHz.

O espectro de RMN ^1H , Figura 80, mostrou sinais em $\delta= 7,29, 7,22$ e $6,87$ ppm correspondentes aos hidrogênios aromáticos; sinais em $\delta= 4,26 - 4,21$ ppm atribuídos aos hidrogênios do grupo $\text{O-C}_2\text{H}_5$; um tripleto em $\delta= 2,55$ ppm referente aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{CH}_2-\text{Ar}$); um singleto em $\delta= 1,42$ ppm correspondente aos hidrogênios $-(\text{CH}_3)_3$ confirmando a alquilação do anel; um sinal em $\delta= 1,32$ ppm atribuído aos hidrogênios da cadeia lateral $[-(\text{CH}_2)_n-]$ e um tripleto em $\delta= 0,87$ ppm correspondente aos hidrogênios do grupo CH_3 da cadeia lateral $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3]$.



Figura 80: Espectro de RMN ^1H do composto **VI** em CDCl_3 , 500 MHz.

O espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ apresentou sinais em $\delta = 119,2, 124,1, 127,1, 136,5, 142,3$ e $150,0$ ppm referente aos carbonos aromáticos; um duplete em $\delta = 64,3$ ppm atribuído ao carbono do grupo $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$; um sinal em $\delta = 34,4$ ppm correspondente ao carbono do substituinte $[-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3]$, confirmando a presença do grupo *terc*-butila; sinais em $\delta = 29,6$ e $31,3$ ppm correspondentes aos carbonos da cadeia lateral e um sinal em $\delta = 14,16$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 da cadeia lateral. O espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (Figura 81) apresentou um singlete em $\delta = -5,57$ ppm comprovando por RMN a formação do composto desejado, pela diferença em que aparece o deslocamento químico comparado ao ligante livre ($\delta = 3,75$ ppm).

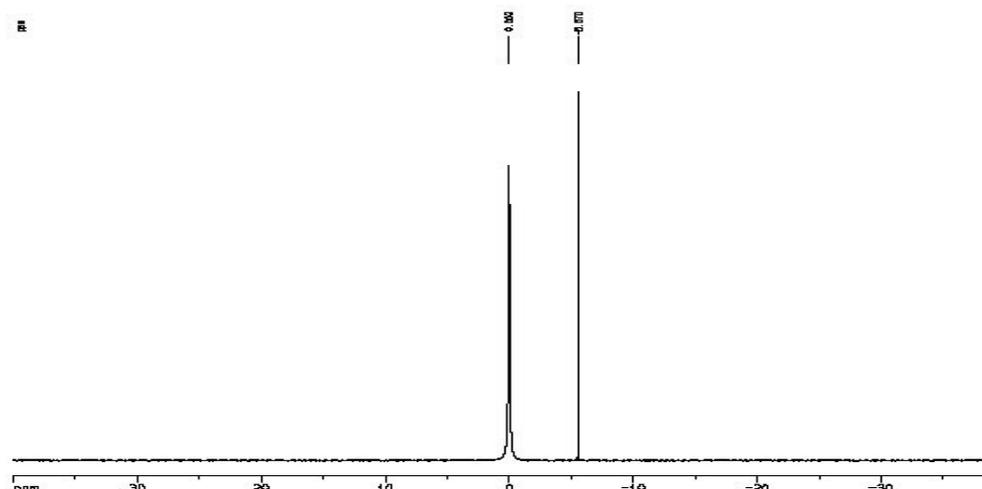


Figura 81: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto **VI** em CDCl_3 , 202 MHz.

O espectro de RMN ^1H (Figura 82) para o composto **VII** mostrou sinais entre $\delta = 7,48 - 7,00$ ppm atribuído aos hidrogênios aromáticos; um sinal em $\delta = 2,62$ ppm referente aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{CH}_2-\text{Ar}$); um singlete em $\delta = 1,38$ ppm correspondente aos hidrogênios $-(\text{CH}_3)_3$ confirmando a alquilação do anel; um sinal em $\delta = 1,36$ e $1,34$ ppm atribuído aos hidrogênios da cadeia lateral $[-(\text{CH}_2)_n-]$ e um tripleto em $\delta = 0,95$ ppm correspondente aos hidrogênios do grupo CH_3 da cadeia lateral (**R-CH₃**).

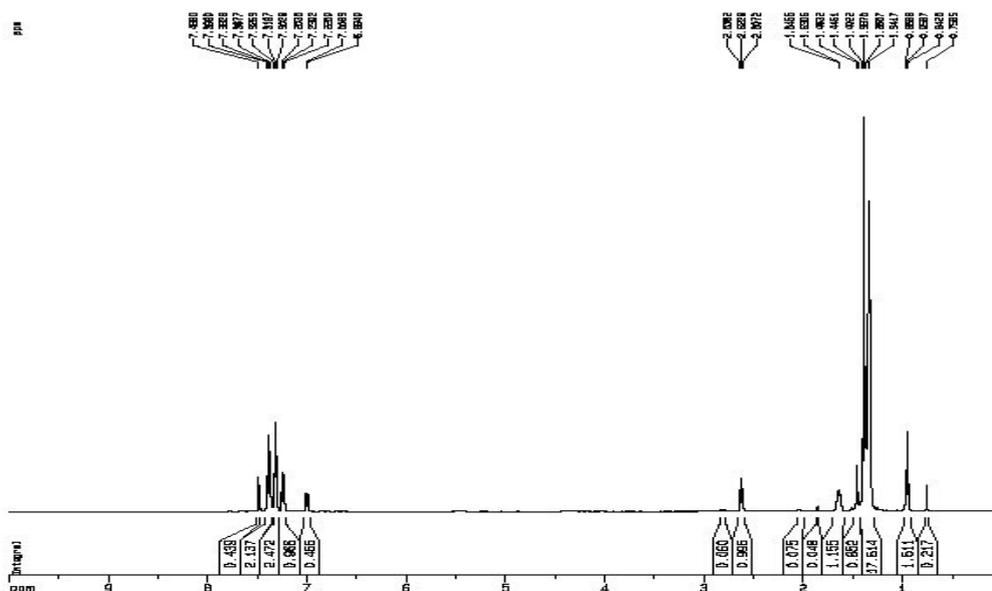


Figura 82: Espectro de RMN ^1H do composto **VII** em CDCl_3 , 500 MHz.

O espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ apresentou sinais em $\delta = 120,3, 124,9, 129,8, 136,8, 142,5$ e $150,5$ ppm correspondentes aos carbonos aromáticos; um sinal em $\delta = 34,37$ ppm atribuído ao carbono do substituinte ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); sinais em $\delta = 29,5$ e $31,2$ ppm referente aos carbonos da cadeia lateral, e um sinal em $\delta = 14,17$ ppm atribuído ao carbono CH_3 da cadeia lateral. O espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, Figura 83, mostrou um singlete em $\delta = -18,20$ comprovando por RMN a formação do composto desejado, pois o deslocamento para o ligante livre é $\delta = -5,26$ ppm.

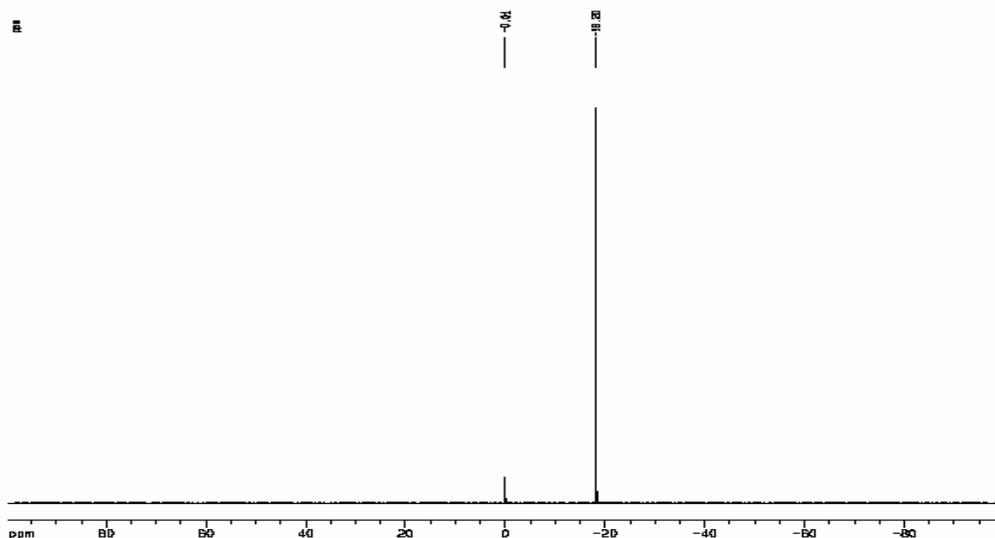


Figura 83: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto **VII** em CDCl_3 , 202 MHz.

O espectro de RMN ^1H (Figura 84) para o composto **VIII** apresentou sinais em $\delta = 7,33, 7,19$ e $6,94$ ppm referente aos hidrogênios aromáticos; um multiplete em $\delta = 4,21$ ppm atribuído aos hidrogênios do grupo $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$; um triplete em $\delta = 2,57$ ppm referente aos hidrogênios do grupo $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ar}$; um singlete em $\delta = 1,38$ ppm correspondente aos hidrogênios do substituinte, confirmando a presença do grupo *terc*-amila; um sinal em $\delta = 1,32$ ppm atribuído aos hidrogênios da cadeia lateral $[-(\text{CH}_2)_n-]$ e um triplete em $\delta = 0,88$ ppm correspondente aos hidrogênios do grupo CH_3 da cadeia lateral ($\text{R}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$). O espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostrou sinais em $\delta = 120,6, 125,4, 129,8, 136,0, 143,4, 151,5$ ppm correspondentes aos carbonos aromáticos; um duplete em $\delta = 65,4$ ppm atribuído ao carbono do grupo $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$; um sinal em $\delta = 39,2$ ppm atribuído ao carbono do substituinte *terc*-amila $[-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2]$; um sinal em $\delta = 29,2$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 do substituinte; sinais compreendidos entre $\delta = 30,13$ e $31,0$ ppm referente aos carbonos da cadeia lateral e um sinal em $\delta = 14,97$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 da cadeia lateral $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}-\underline{\text{C}}\text{H}_3]$. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Figura 85, mostrou um singlete em $\delta = -5,576$ ppm comprovando por RMN a formação do composto desejado, uma vez que o deslocamento do ligante livre é $\delta = 3,75$ ppm.

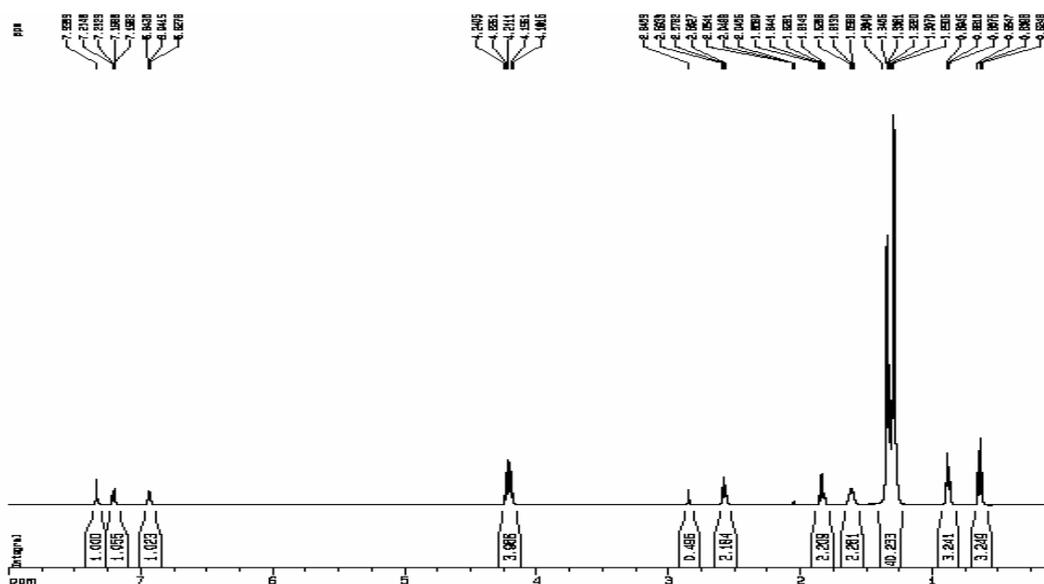


Figura 84: Espectro de RMN ^1H do composto **VIII** em CDCl_3 , 500 MHz.

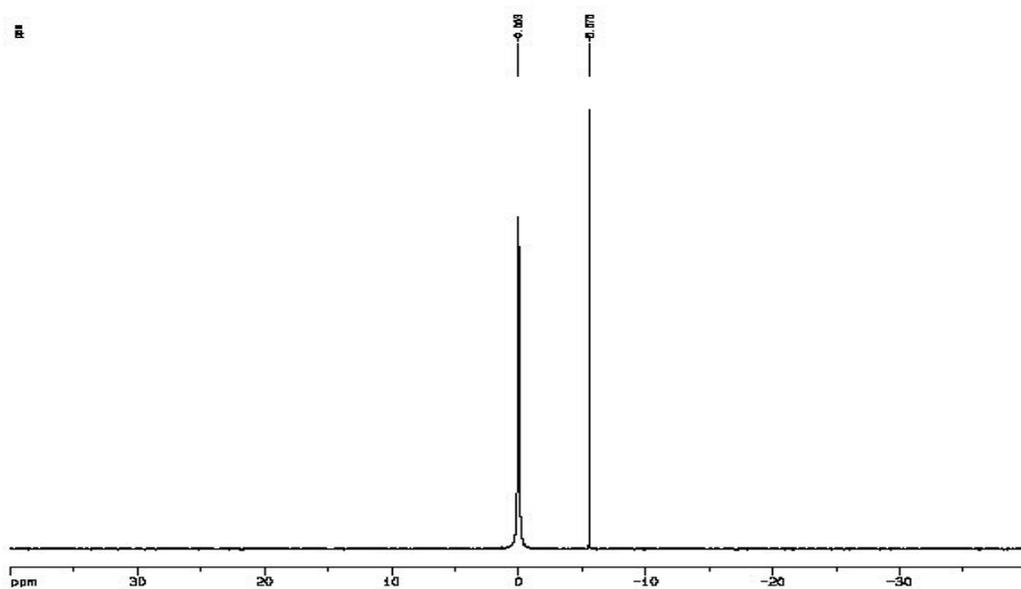


Figura 85: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto **VIII** em CDCl_3 , 202 MHz.

O espectro de RMN ^1H , Figura 86, para o composto **IX** mostrou sinais entre $\delta=7,44 - 7,00$ ppm atribuído aos hidrogênios aromáticos; sinais em $\delta=2,87$ e $2,60$ ppm

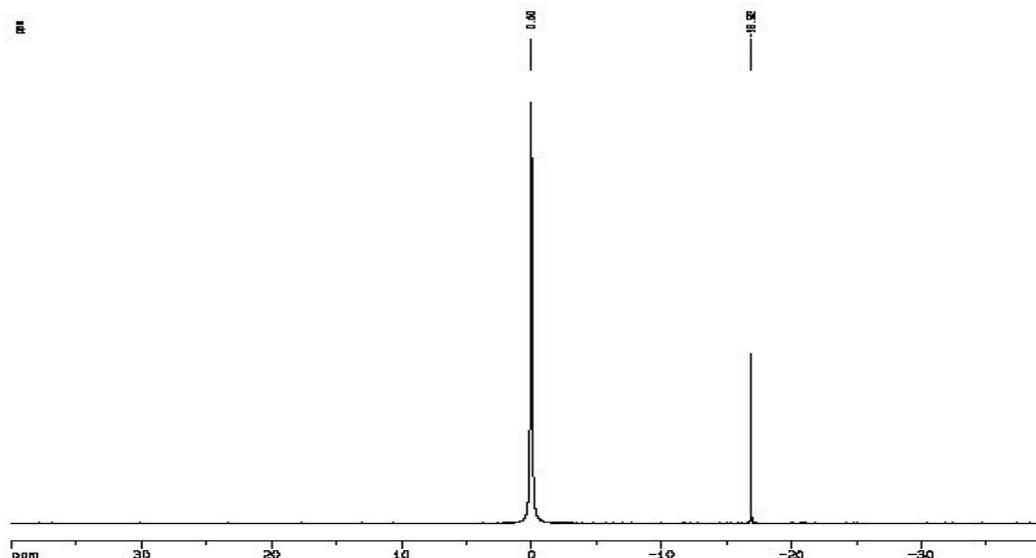


Figura 87: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto **IX** em CDCl_3 , 202 MHz.

As Figuras de 88 a 90 apresentam os espectros de massas para os compostos **X** ao **XII**. Na etapa de purificação destes compostos, percebeu-se uma forte adsorção (interação) dos fosfitos à sílica gel, sendo necessária a adição de um solvente de polaridade alta a mistura binária eluente (diclorometano: etanol), para que a mesma pudesse extrair o composto da coluna. Por este motivo, a injeção dos compostos **X**, **XI** e **XII** foram feitas pelo método direto, não as injetando em coluna.

Tal hipótese pode ser justificada sabendo-se que, a formação de pontes de hidrogênio entre átomos eletronegativos ou elétrons π de moléculas adsorventes e átomos de hidrogênio do grupo silanol sobre a superfície da sílica, é o principal fator da adsorção de moléculas. Desta forma, pode-se representar a formação da ponte de hidrogênio entre moléculas orgânicas e grupos hidroxilas na superfície da sílica como segue: $\text{SiOH}\cdots\text{B}$ (B= moléculas orgânica) [119], no caso do trabalho em questão, como as moléculas tratam-se de fosfitos orgânicos, a representação será: $\text{SiOH}\cdots\text{P}(\text{OR})_3$.

A Tabela XIII apresenta os principais fragmentos para os compostos **X**, **XI** e **XII**, indicando o aparecimento dos íons moleculares $[\text{M}^+]$ em m/z 424, 481 e 494 compatíveis com as massas molares dos referidos compostos, respectivamente.

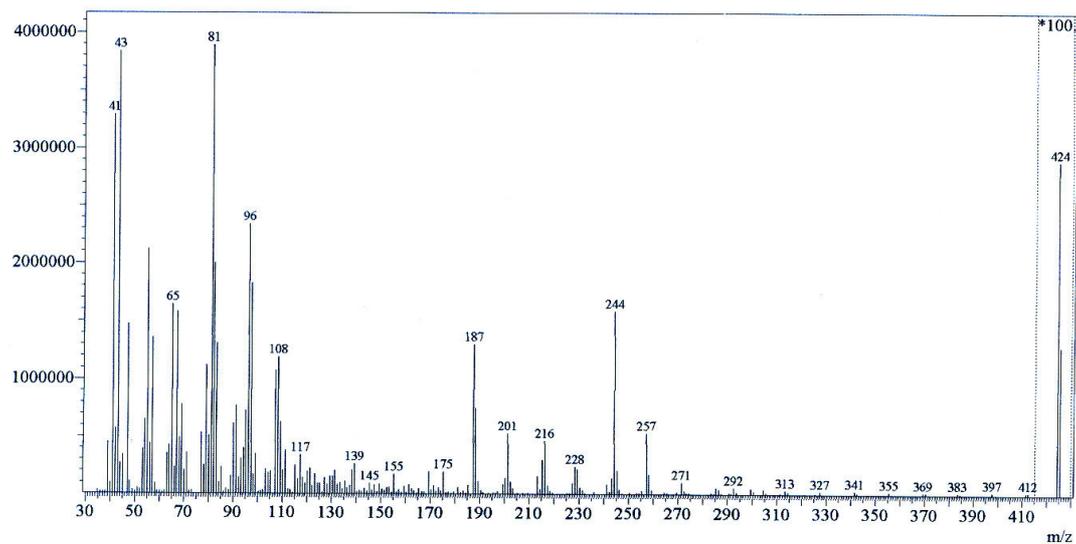


Figura 88: Espectro de massas do composto X.

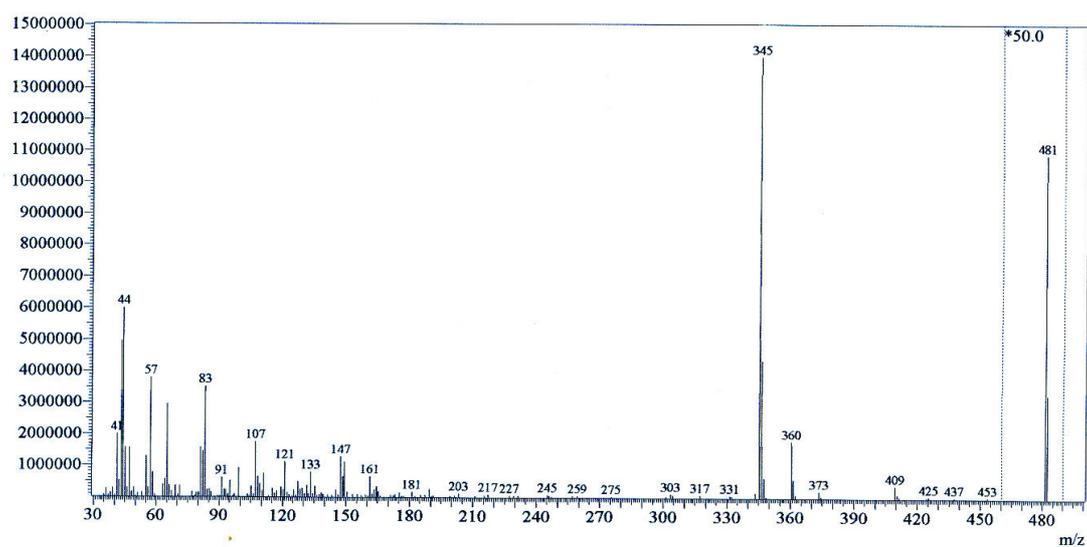


Figura 89: Espectro de massas do composto XI.

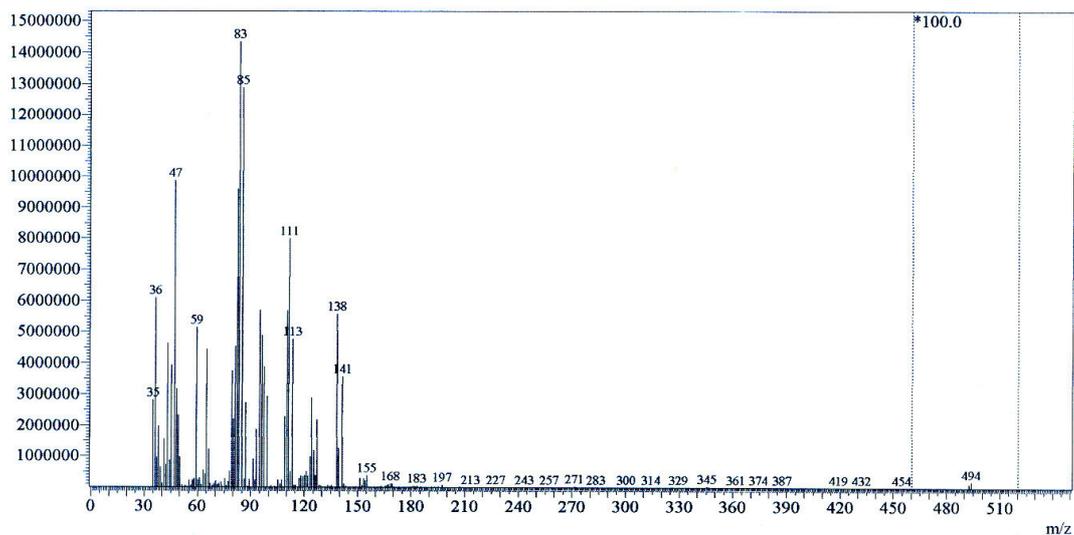

Figura 90: Espectro de massas do composto **XII**.

Tabela XIII: Fórmula molecular, íons moleculares e fragmentos dos compostos **X** ao **XII**.

Composto	Íon molecular	MM(g/mol)	Fragmentos característicos
X	$C_{25}H_{45}O_3P^+$	424	271 [$C_{14}H_{24}O_3P^+$], 257 [$C_{13}H_{22}O_3P^+$], 244 [$C_{12}H_{19}O_3P^+$], 187 [$C_8H_{12}O_3P^+$], 155 [$C_6H_5O_3P^+$], 139 [$C_7H_8OP^+$], 108 [$C_7H_8O^+$], 81 [$H_2O_3P^+$], 65 [$C_5H_5^+$].
XI	$C_{29}H_{53}O_3P^+$	481	453 [$C_{27}H_{49}O_3P^+$], 409 [$C_{25}H_{44}O_3P^+$], 360 [$C_{25}H_{44}O^+$], 345 [$C_{24}H_{41}O^+$] 121 [$C_8H_9O^+$], 107 [$C_7H_7O^+$], 91 [$C_7H_7^+$], 83 [$H_4O_3P^+$], 57 [$C_4H_9^+$].
XII	$C_{30}H_{55}O_3P^+$	494	454 [$C_{28}H_{49}O_3P^+$], 374 [$C_{26}H_{46}O^+$], 183 [$C_8H_8O_3P^+$], 155 [$C_6H_5O_3P^+$], 138 [$C_7H_7OP^+$], 83 [$H_4O_3P^+$].

t_R = Tempo de retenção; MM= massa molar

A Tabela XIII apresenta alguns fragmentos característicos de fosfitos. Tais fragmentos foram concordantes com a literatura consultada de compostos desta mesma classe [120, 121].

As Figuras 91 e 92 apresentam as bandas de absorção características para os compostos (2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (**XI**) e (2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (**XII**). Por motivo análogo aos fosfatos, alguns espectros dos fosfitos não foram expostos, pela semelhança estrutural existente em tais moléculas. Os dados referentes às atribuições para os compostos **X** ao **XII** encontram-se sumarizados na Tabela XIV.

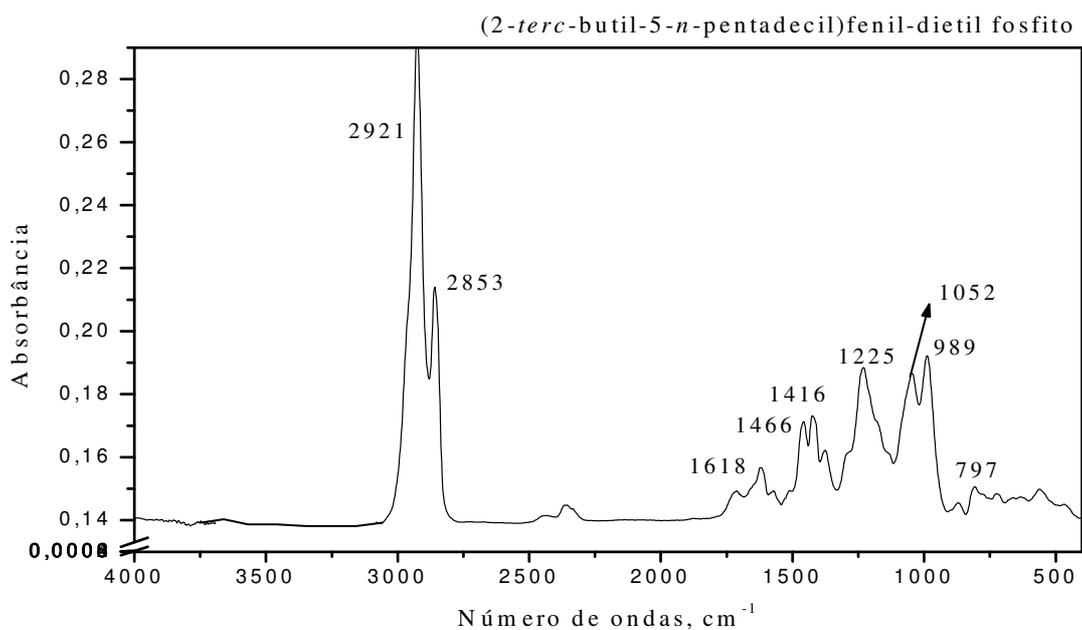


Figura 91: Espectro de infravermelho do composto **XI**.

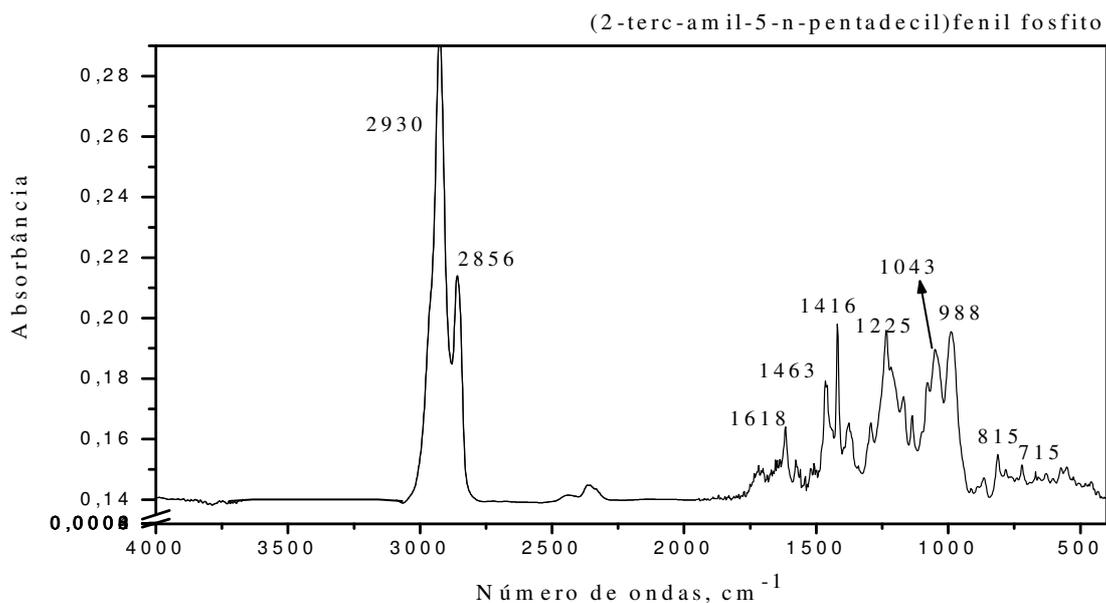


Figura 92: Espectro de infravermelho do composto **XII**.

Tabela XIV: Atribuições das bandas características para os compostos (3-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (**X**), (2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (**XI**) e para o (2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfito (**XII**).

Frequências cm^{-1}			Atribuições
(X)	(XI)	(XII)	
2921	2921	2930	Deformação axial de C-H, [CH ₂ , CH ₃]
2847	2853	2856	
1690	1618	1589	Deformação axial de C=C do anel
1589			
1454	1466	1463	Deformação angular de C-H, [CH ₂ , CH ₃] cadeia alquílica
1362	1225	1225	Deformação axial de C-O
1252			
1034	1052	1043	Deformação axial de P-O-C(alifáticos)
989	979	952	Deformação axial de P-O-C(aromáticos)
870	797	815	Deformação angular C-H do anel
770		715	
696	560	561	Deformação C=C do anel

O espectro de RMN ¹H para o composto **X** apresentou sinais em $\delta = 7,41, 7,28$ e $6,02$ ppm referente aos hidrogênios aromáticos; sinais em $\delta = 4,09 - 4,00$ ppm atribuídos aos hidrogênios do grupo O-C₂H₅; um sinal em $\delta = 1,94$ ppm referente aos hidrogênios do grupo metileno (-CH₂-Ar); sinais em $\delta = 1,27$ ppm atribuídos aos hidrogênios da cadeia lateral [-(CH₂)_n-] e sinais em $\delta = 1,13$ ppm correspondentes aos hidrogênios do grupo RCH₃ da cadeia lateral. O espectro de RMN ¹³C {¹H} registrou sinais em δ 116,2 119,1, 123,2, 128,5, 142,9 e 150,1 ppm referente aos carbonos aromáticos; um duplete em $\delta = 61,7$ ppm atribuído ao carbono do grupo O-CH₂CH₃; sinais em $\delta = 29,5$ e $30,8$ ppm correspondentes aos carbonos da cadeia lateral e um sinal em δ 14,0 atribuído ao carbono do grupo CH₃ da cadeia lateral. O espectro de RMN ³¹P {¹H}, Figura 93, mostrou um singlete em $\delta = 7,316$ ppm comprovando por RMN a formação do composto desejado, uma vez que o deslocamento químico do ligante livre aparece em $9,38$ ppm [95].

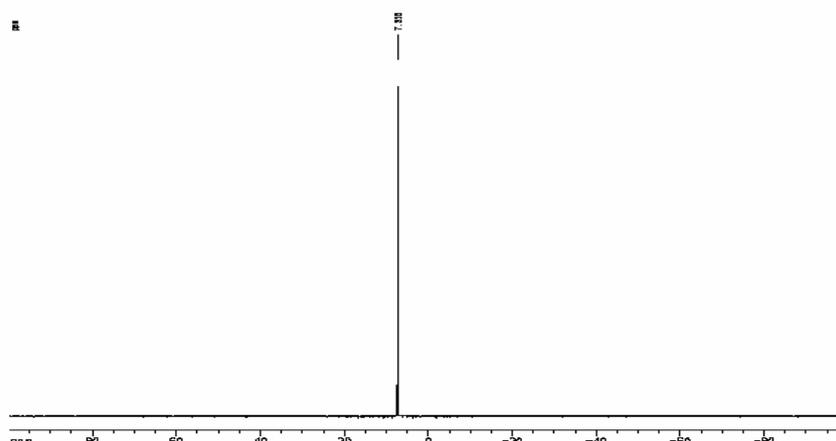


Figura 93: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto **X** em CDCl_3 , 202 MHz.

O espectro de RMN ^1H para o composto **XI** mostrou sinais em $\delta = 7,3, 7,25$ e $6,76$ ppm correspondente aos hidrogênios aromáticos; sinais em $\delta = 4,03 - 3,98$ ppm atribuídos aos hidrogênios do grupo $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$; um sinal em $\delta = 1,95$ ppm referente aos hidrogênios do grupo metileno ($-\text{CH}_2-\text{Ar}$); um singlete em $\delta = 1,26$ ppm correspondente aos hidrogênios $-(\text{CH}_3)_3$ confirmando a alquilação do anel; sinais em $\delta = 1,15$ e $1,14$ ppm atribuídos aos hidrogênios da cadeia lateral $[-(\text{CH}_2)_n-]$ e um tripleto em $\delta = 1,12$ ppm correspondente aos hidrogênios do grupo CH_3 da cadeia lateral $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3]$. O espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ apresentou sinais em $\delta = 116,3, 119,5, 126,4, 136,5, 141,1$ e $150,7$ ppm referente aos carbonos aromáticos; um sinal em $\delta = 60,26$ ppm atribuído ao carbono do grupo $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$; um sinal em $\delta = 35,05$ ppm correspondente ao carbono do substituinte $[-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$, confirmando a presença do grupo *tert*-butila; sinais em $\delta = 29,4$ e $31,2$ ppm correspondentes aos carbonos da cadeia lateral e um sinal em $\delta = 13,99$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 da cadeia lateral. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Figura 94, apresentou um singlete em $\delta = 8,414$ comprovando por RMN a formação do composto desejado ($\delta_{\text{ligante livre}} = 9,38$ ppm).

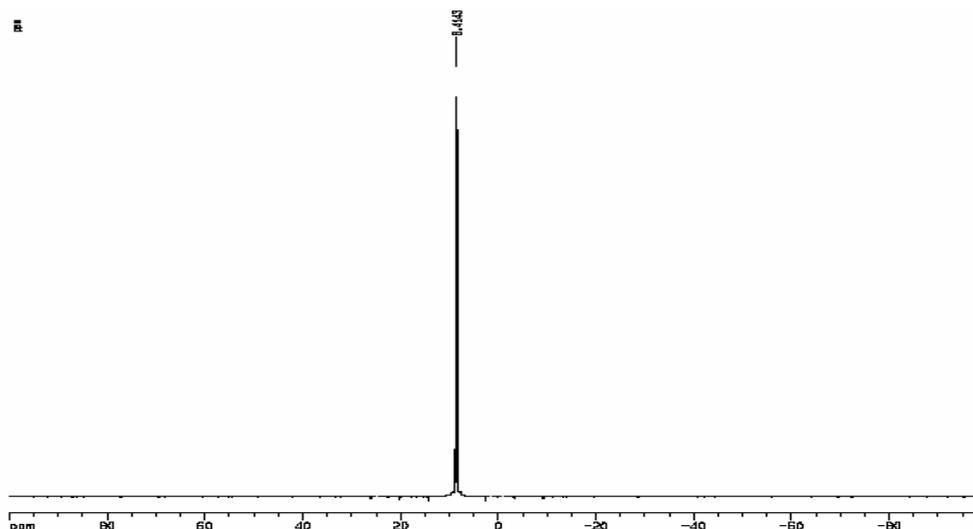


Figura 94: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto **X** em CDCl_3 , 202 MHz.

O espectro de RMN ^1H para o composto **XII** apresentou sinais em $\delta = 7,29, 7,17$ e $6,89$ ppm referentes aos hidrogênios aromáticos; um sinal em $\delta = 4,24$ ppm atribuído aos hidrogênios do grupo $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$; um tripleto em $\delta = 2,57$ ppm referente aos hidrogênios do grupo $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Ar}$; um singleto em $\delta = 1,35$ ppm correspondente aos hidrogênios do substituinte confirmando a presença do grupo *terc*-amila; um sinal em $\delta = 1,27$ ppm atribuído aos hidrogênios da cadeia lateral $[-(\text{CH}_2)_n-]$ e um tripleto em $\delta = 0,89$ ppm correspondente aos hidrogênios do grupo CH_3 da cadeia lateral ($\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_3$). O espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Figura 95, para o composto **XII** mostrou sinais em $\delta = 119,4, 124,1, 128,5, 134,9, 142,3, 150,2$ ppm correspondente aos carbonos aromáticos; um sinal em $\delta = 64,48$ ppm atribuído ao carbono do grupo $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$; um sinal em $\delta = 38,69$ ppm atribuído ao carbono do substituinte *terc*-amila $[-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2]$; um sinal em $\delta = 28,16$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 do substituinte; sinais compreendidos entre $\delta = 29,61$ e $31,94$ ppm referentes aos carbonos da cadeia lateral e o sinal em $\delta = 14,24$ ppm atribuído ao carbono do grupo CH_3 da cadeia lateral $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}-\underline{\text{C}}\text{H}_3]$. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Figura 96, mostrou um singleto em $\delta = 7,67$ ppm comprovando por RMN a formação do composto desejado ($\delta_{\text{ligante livre}} = 9,38$ ppm).

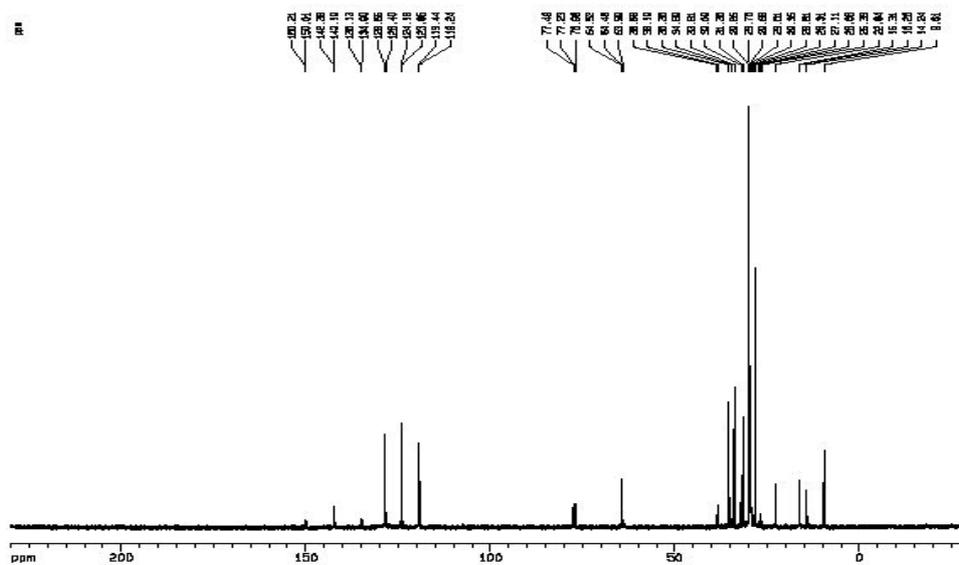


Figura 95: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do composto **XII** em CDCl_3 , 125 MHz.

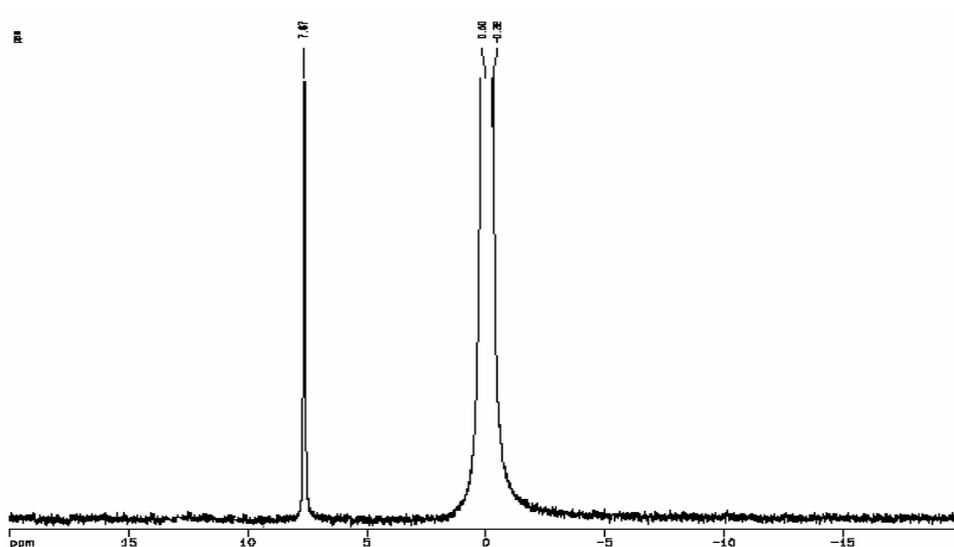


Figura 96: Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto **XII** em CDCl_3 , 202 MHz.

Para melhor visualização em termos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, a Tabela XV sumariza todos os compostos organofosforados desenvolvidos neste trabalho, com seus respectivos deslocamentos químicos.

Tabela XV: Deslocamentos químicos de fósforo para os compostos IV ao XII.

Composto	Estrutura	Deslocamento químico
Ligante DECP		3,75 ppm
Ligante DFCP		- 5,26 ppm
Ligante dietil clorofosfito		9,38 ppm
IV		- 5,29 ppm
V		- 16,68 ppm
VI		- 5,57 ppm
VII		- 18,20 ppm
VIII		- 5,57 ppm
IX		- 16,92 ppm

X		7,31 ppm
XI		8,41 ppm
XII		7,67 ppm

De acordo com os dados expostos na Tabela XV, algumas considerações podem ser comentadas a respeito dos deslocamentos químicos de fósforo, em virtude dos diferentes ambientes químicos das moléculas:

1^a – A intensidade de um campo magnético necessária para provocar a absorção de energia pode ser relacionada com as densidades eletrônicas, e com a circulação de elétrons no composto. Sendo assim, o grau de blindagem do átomo pelos elétrons circulantes depende da densidade relativa de elétrons em torno deste átomo, e por sua vez, a densidade de elétrons depende, em grande parte, da presença ou ausência de grupos eletronegativos [95].

2^a – Percebe-se que o ligante DECP cujo deslocamento químico é 3,75 ppm, a medida que o átomo de cloro é substituído pelo anel aromático, desloca os valores para -5,26, -5,29 e -5,57 ppm, compostos **IV**, **VI** e **VIII**, respectivamente. Tal proteção pode ser atribuída à saída do ligante eletronegativo (Cl), quando comparado ao anel aromático. A presença do anel, juntamente com os grupamentos etoxila, favorece a proteção, ou seja, a blindagem do átomo de fósforo fazendo com que a absorção na RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ seja deslocada para campos magnéticos externos mais intensos.

Comportamento análogo é observado para os compostos **V**, **VII** e **IX**, os quais passam de -5,26 ppm para o ligante livre à -16,68, -18,20 e -16,92 ppm, respectivamente.

3^a – Como se pode observar, os fosfitos apresentam para o ligante livre dietil clorofosfito, deslocamento químico em 9,38 ppm. Em cotrapartida, o ligante DECP

apresenta o deslocamento em 3,75 ppm. Tal diferença pode ser atribuída aos distintos estados de oxidação P^{III} e P^{IV} , ocasionando no caso do DECP uma maior blindagem pela presença do quarto átomo de oxigênio na molécula, $P(O)(OC_2H_5)Cl$. Quando ocorre a substituição do átomo de cloro pelo anel aromático, de forma semelhante aos fosfatos, maior proteção é atribuída a estas moléculas deslocando a absorção na RMN $^{31}P\{^1H\}$ para campos magnéticos externos mais intensos, 7,31, 8,41 e 7,67 ppm, respectivamente.

Após a caracterização dos compostos, prosseguiu-se com o estudo das reações por cromatografia gasosa, determinando as conversões reacionais de cada síntese.

5.4. Análise da relação custo/benefício para os compostos sintetizados.

Nos últimos anos, a auto-suficiência brasileira na produção de compostos químicos de alto valor agregado derivados de fontes naturais, tem sido considerada estratégica e de grande avanço tecnológico Nacional [122], revertendo assim um antigo déficit científico.

Nesta evolução acadêmica, na qual a cadeia de conhecimentos vai além de trabalhos publicados e tecnologias desenvolvidas em laboratórios de elevada excelência (teses e dissertações), tem-se também extrapolado as investigações da escala micro a macro, buscando a correlação adequada da razão custo/benefício dos produtos sintetizados, quando comparados a produtos industriais já consolidados no mercado.

Dentro desta visão inovadora, o referido trabalho contempla a idéia elucidada, buscando avaliar as conversões das reações, utilizando uma técnica instrumental de reconhecida confiabilidade como a Cromatografia Gasosa [123], para que um dos parâmetros discutidos neste capítulo possa ser a viabilidade econômica da inserção dos novos produtos obtidos no mercado industrial.

5.4.1. Conversões reacionais – Curvas de Calibração

As Figuras 97, 98, 99 e 100 apresentam as curvas de calibração (ou curvas analíticas) construídas para quantificar as conversões reacionais das nove sínteses dos organofosforados. Como elucidado anteriormente, a técnica instrumental utilizada nesta etapa foi à cromatografia gasosa por permitir avaliações quantitativas, decorrentes da correlação apresentada nos cromatogramas em resposta à concentração de analito injetada [124, 125].

Seguindo o procedimento analítico de quantificação, inicialmente realizaram-se análises qualitativas dos precursores das sínteses: 3-*n*-pentadecilfenol (**I**), 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (**II**) e 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol (**III**), para determinação do tempo de retenção de cada precursor, como ilustra a Figura 97. (A pureza dos compostos foi comprovada em CGEM como apresentado no capítulo 5, satisfazendo os rigores analíticos necessários).

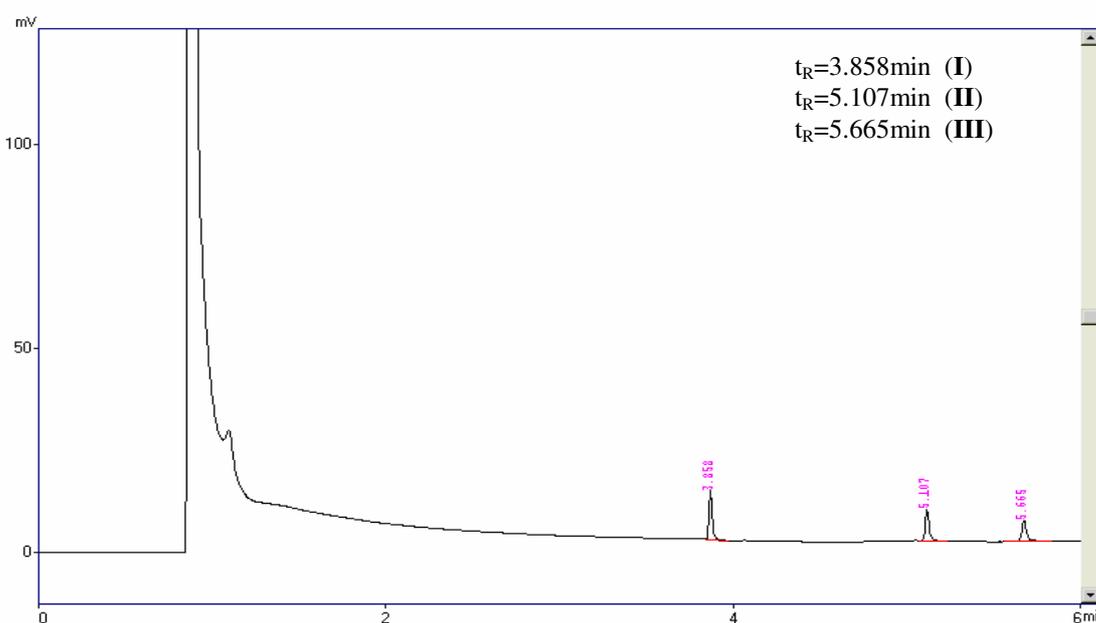


Figura 97: Cromatograma dos compostos **I**, **II** e **III** - Análise qualitativa.

Após conhecimento dos tempos de retenção, as soluções padrão foram preparadas e todos os pontos experimentais foram analisados de forma que se pudesse verificar a existência de desvios da linearidade [126, 127]. Inicialmente, foram preparados 100 mL da solução estoque de 3-*n*-pentadecilfenol em clorofórmio na concentração de 1000 ppm, seguindo os mesmos critérios para as outras duas soluções preparadas: 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (1000 ppm) e 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol (1000ppm), diluições foram feitas para preparação das curvas de calibração: 10, 20, 50, 100, 200, 500ppm.

As curvas de calibração foram construídas a partir dos valores das áreas dos picos, tendo como “branco” para todas as curvas o clorofórmio. Como exposto anteriormente, as medidas foram realizadas em triplicata com intervalos de 5 min entre cada leitura para a curva de calibração do 3-*n*-pentadecilfenol, e de 7min para as outras duas curvas: do 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol e 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol, respectivamente. As Figuras 98, 99 e 100 apresentam as curvas de calibração para os três compostos com as equações e respectivos coeficientes de correlação.

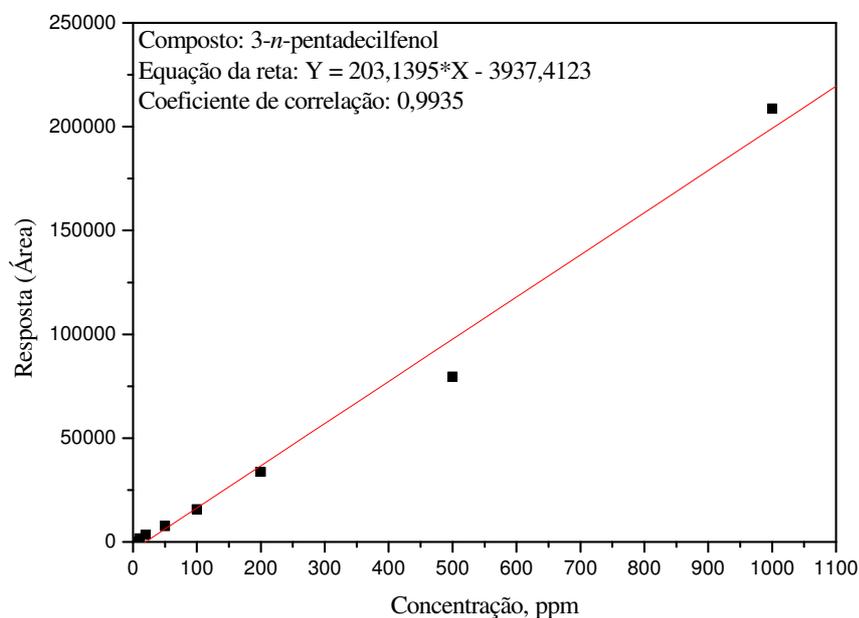


Figura 98: Curva de calibração do 3-*n*-pentadecilfenol (I).

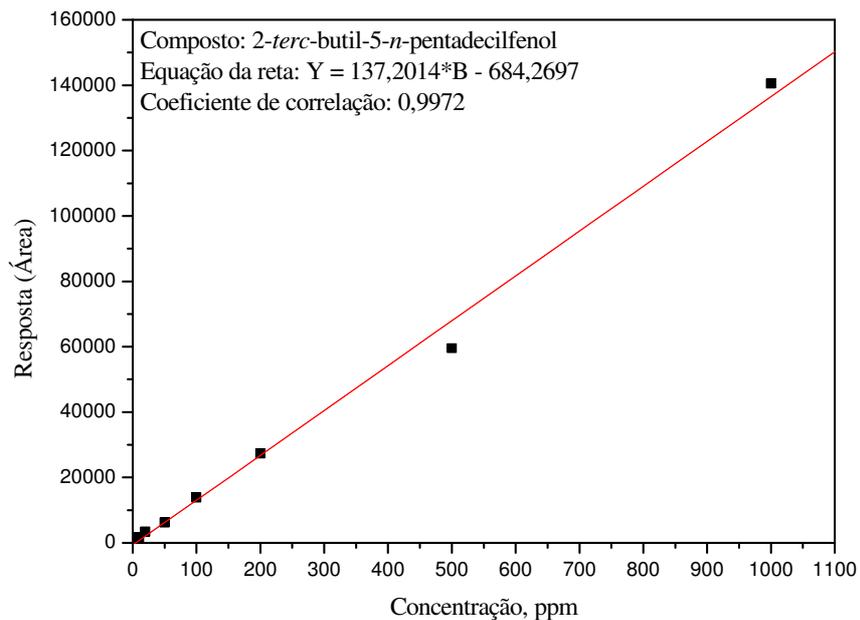


Figura 99: Curva de calibração do 2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol (II).

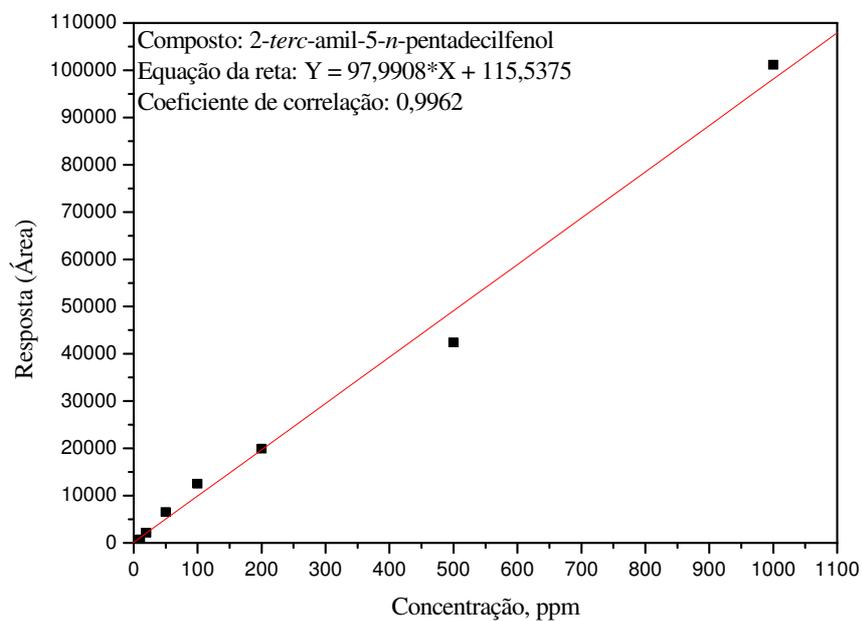


Figura 100: Curva de calibração do 2-terc-amil-5-n-pentadecilfenol (III).

A Tabela XVI sumariza as equações das retas e os coeficientes de correlação obtidos para os três compostos.

Tabela XVI: Equações das retas e coeficientes de correlação obtidos para as curvas de calibração dos precursores: **I**; **II** e **III**.

Precursor	Equação da reta	Coefficiente de correlação
I	$Y = 203,1395 * X - 3937,4123$	0,9935
II	$Y = 137,2014 * X - 684,2697$	0,9972
III	$Y = 97,9908 * X + 115,5375$	0,9962

Nas Figuras 101 a 109 pode-se observar as curvas de monitoramento reacional através da avaliação das concentrações residuais dos precursores vs tempo [3]. No anexo II estão presentes todas as planilhas eletrônicas de cálculos desenvolvidos para as determinações das conversões reacionais.

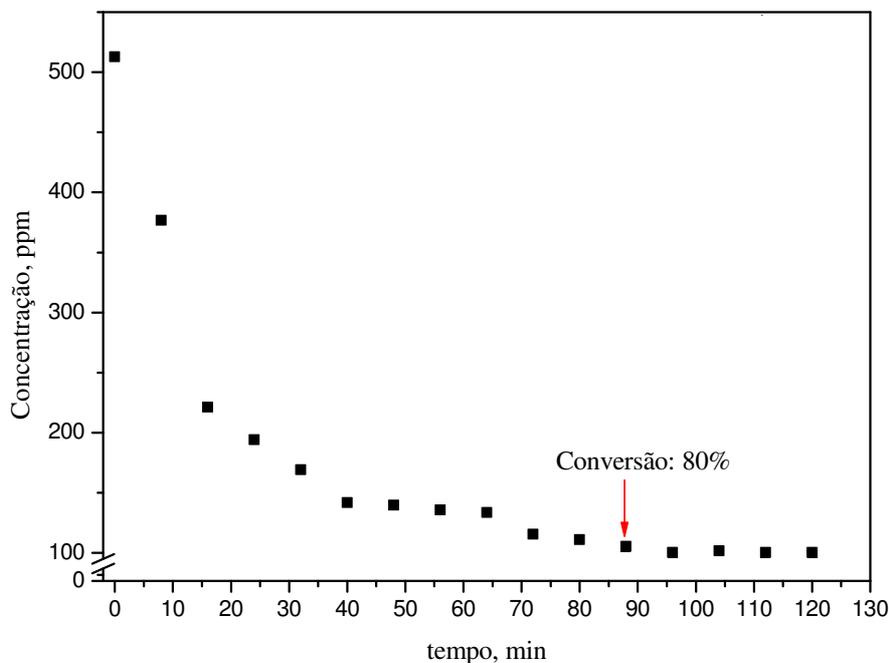


Figura 101: Gráfico da Concentração residual do 3-*n*-pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes à síntese do composto **IV**.

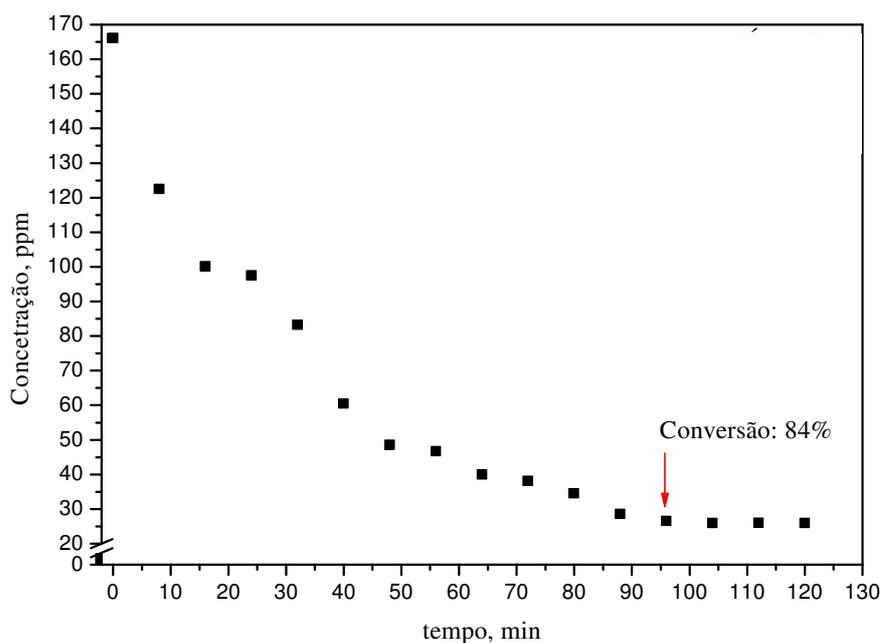


Figura 102: Gráfico da Concentração residual do 3-*n*-pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes à síntese do composto V.

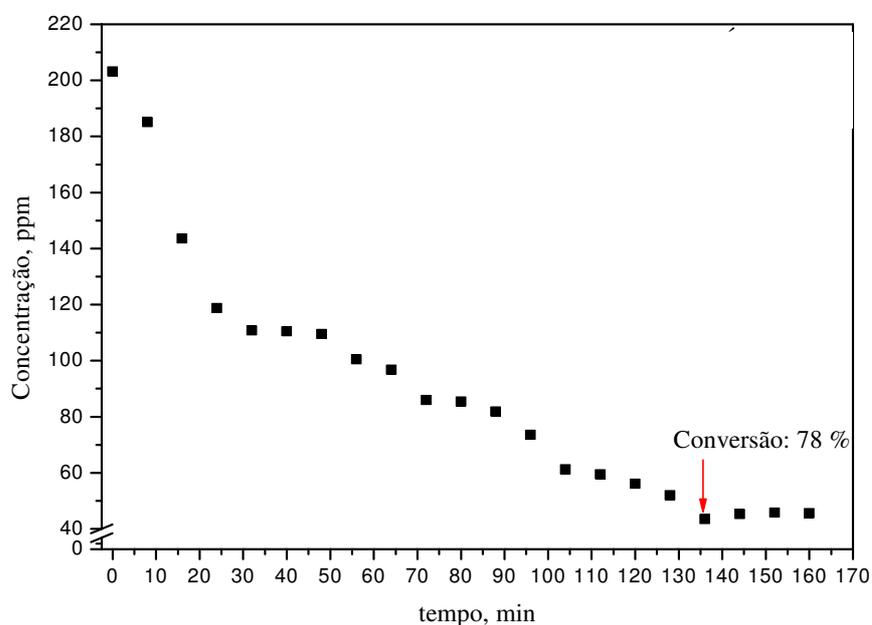


Figura 103: Gráfico da Concentração residual do 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes à síntese do composto VI.

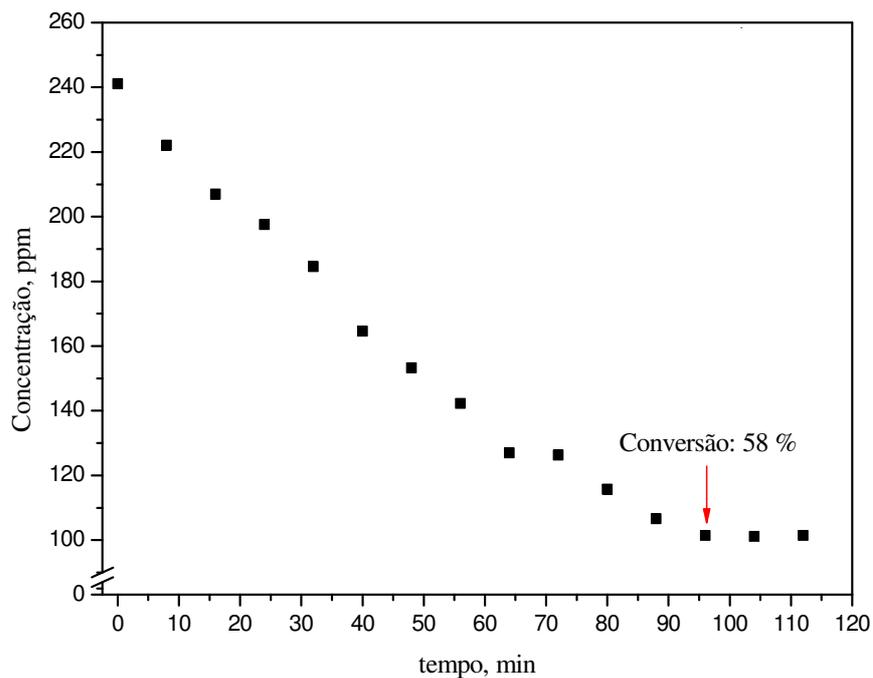


Figura 104: Gráfico da Concentração residual do 2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes à síntese do composto VII.

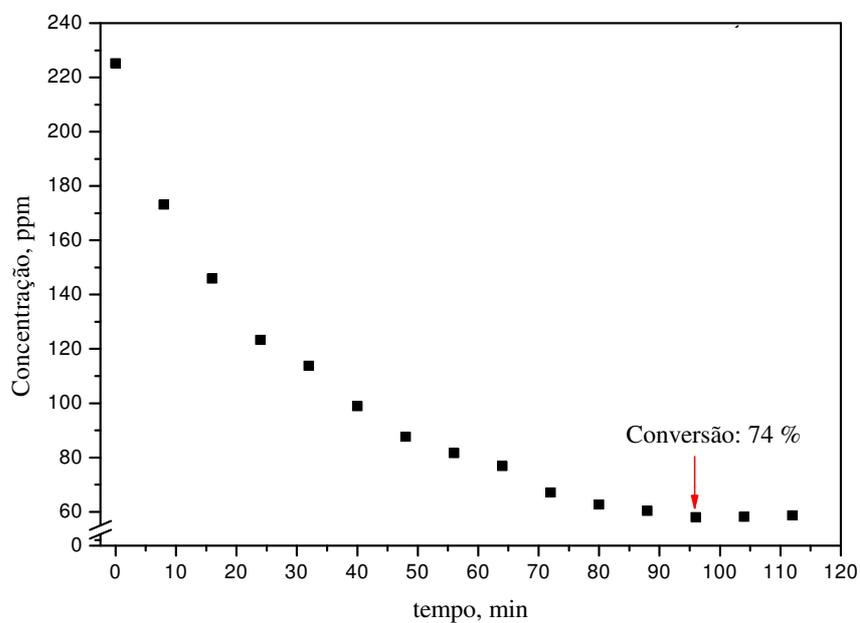


Figura 105: Gráfico da Concentração residual do 2-terc-amil-5-n-pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes à síntese do composto VIII.

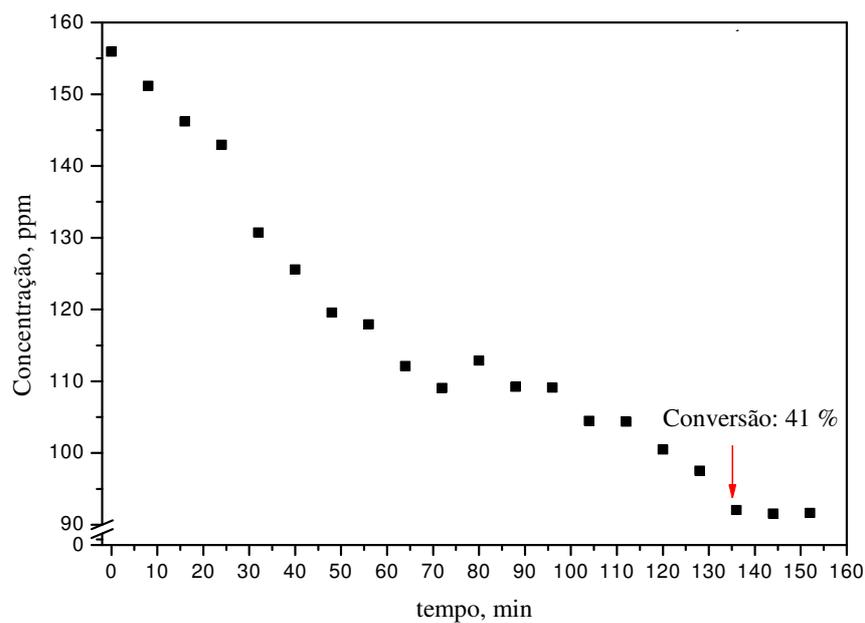


Figura 106: Gráfico da Concentração residual do 2-terc-amil-5-n-pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes à síntese do composto IX.

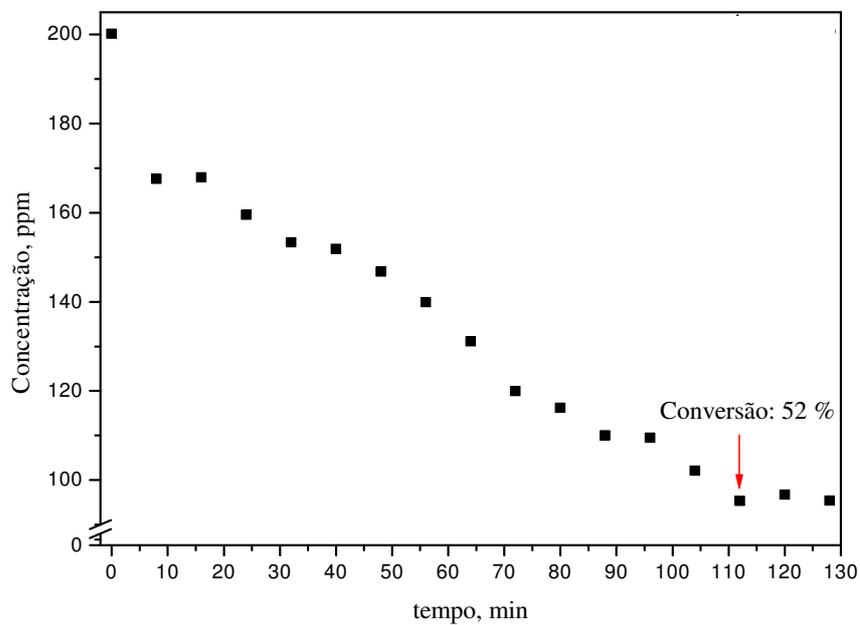


Figura 107: Gráfico da Concentração residual do 3-n-pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes à síntese do composto X.

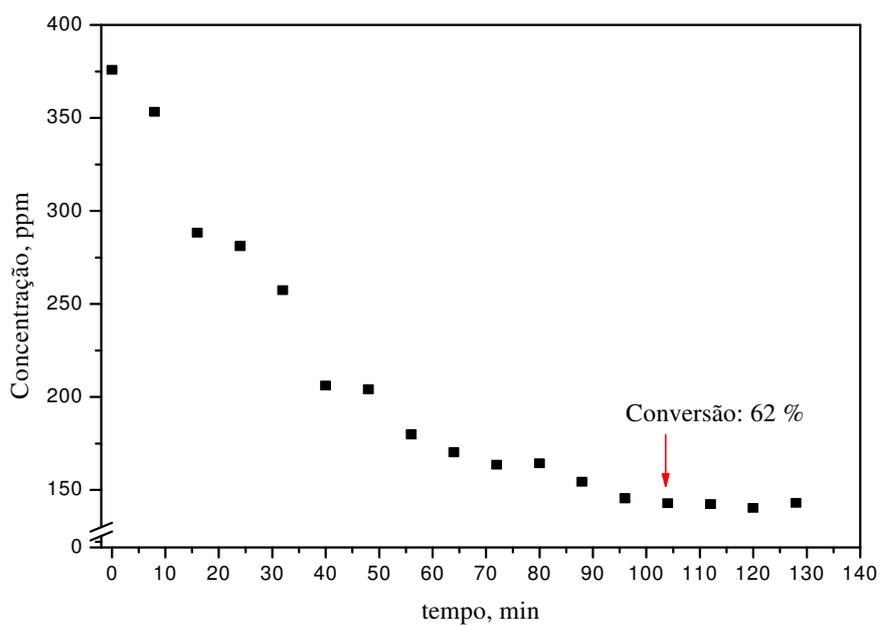


Figura 108: Gráfico da Concentração residual do 2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes à síntese do composto **XI**.

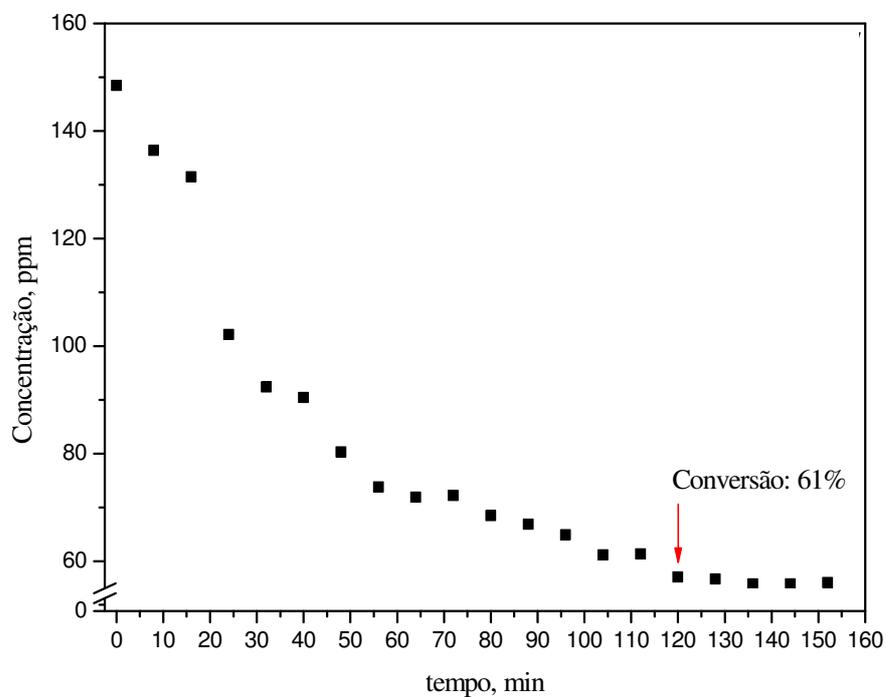


Figura 109: Gráfico da Concentração residual do 2-terc-amil-5-n-pentadecilfenol (ppm) vs tempo (min), dados referentes à síntese do composto **XII**.

De acordo com a literatura [128, 129], as conversões reacionais dos organofosforados sintetizados neste trabalho encontram-se dentro da faixa esperada, para esta classe de compostos químicos (70 a 80 %), enquanto que os fosfitos mostraram limites mais discretos (50 a 60 %). Alguns fosfatos apresentaram conversões inferiores a 70 % sendo justificadas pelo impedimento estérico de seus substituintes, como é o caso dos compostos **VII** e **VIII**.

Com o objetivo de avaliar a viabilidade econômica dos compostos sintetizados, foram calculados em planilhas eletrônicas o custo aproximado em termos de matéria-prima, para síntese de 1 g de composto, Tabela XVII (Anexo III).

Tabela XVII. Custo aproximado em termos de matéria-prima, para síntese de 1 g de composto e custo de 1 g de análogos comerciais.

Produto sintetizado	Valor R(\$)	Produto comercial	Valor R(\$)
(3- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfato	*8,85	Difenilfosfato, 99%	**16,46
(3- <i>n</i> -pentadecil)fenil-difenilfosfato	*9,74		
(2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfato	*17,98		
(2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-difenilfosfato	*22,52		
(2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfato	*27,69		
(2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-difenilfosfato	*41,94		
(3- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfito	*37,55	Trifenil fosfito, 97%	**25,50
(2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfito	*47,55		
(2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecil)fenil-dietil fosfito	*67,00		

* Valor, em termos de custos de matéria-prima, para síntese de 1 g de produto.

** Valor para 1 g de produto; procedência Aldrich, cotação em 20-11-2007

Na preparação dos compostos foram utilizados dois derivados do 3-*n*-pentadecilfenol: 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol e 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol. As conversões de tais produtos foram avaliadas por CG-EM, apresentando 82 % para o 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol, Figura 110, e 93 % para o 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol, Figura 111.

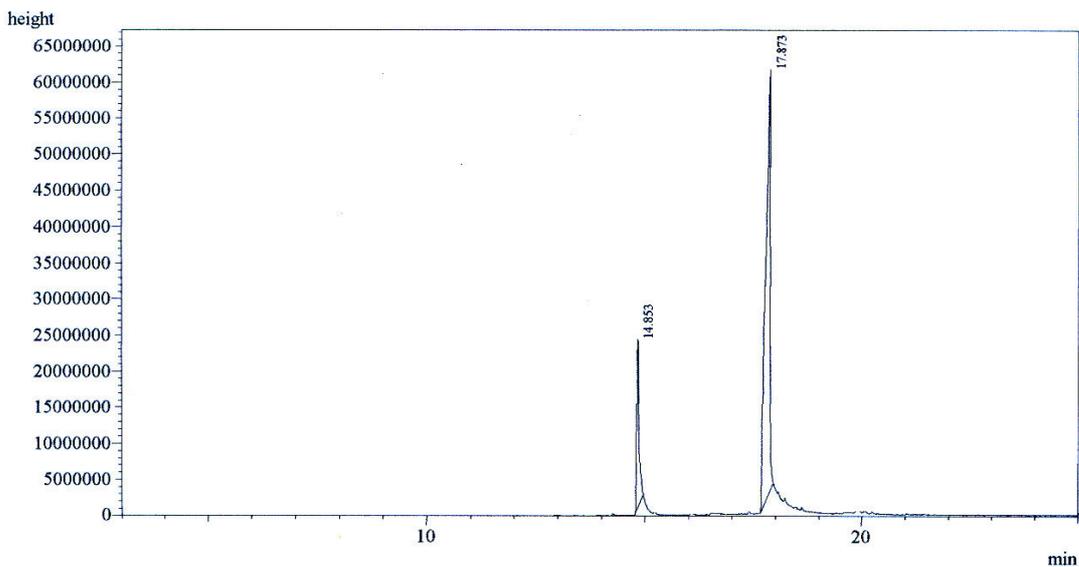


Figura 110: Cromatograma para determinação da conversão de 3-*n*-pentadecilfenol em 2-*terc*-amil-5-*n*-pentadecilfenol. Os tempos de retenção foram de 14,85 e 17,87 min, respectivamente.

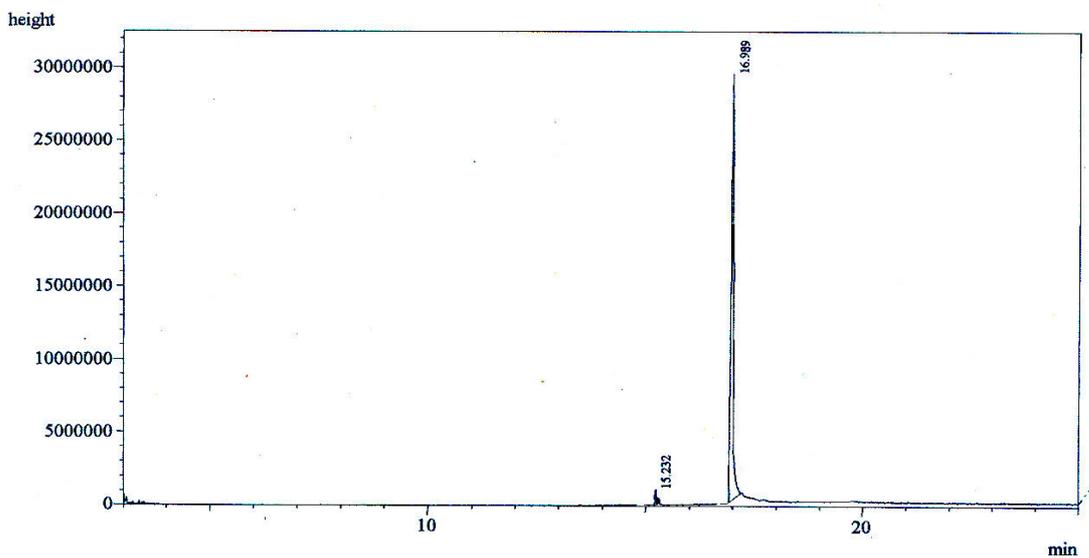


Figura 111: Cromatograma para determinação da conversão de 3-*n*-pentadecilfenol em 2-*terc*-butil-5-*n*-pentadecilfenol. Os tempos de retenção foram de 15,23 e 16,99 min, respectivamente.

A Tabela XVIII demonstra os custos, em termos de matéria-prima, para preparação de 1 g dos respectivos compostos, e o valor de 1 g do comercial 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT), pertencente à mesma classe dos produtos sintetizados (antioxidantes fenólicos).

Tabela XVIII. Custo, em termos de matéria-prima, para preparação de 1 g dos compostos II e III, e o valor de 1 g do comercial 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT).

Produto sintetizado	Valor R(\$)	Produto comercial	Valor R(\$)
2- <i>terc</i> -amil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol	*17,58	BHT	**1,73
2- <i>terc</i> -butil-5- <i>n</i> -pentadecilfenol	*7,87		

* Valor, em termos de custos de matéria-prima, para preparação de 1 g de produto.

** Valor para 1 g de produto; procedência Acros Organics, cotação em 20-11-2007

Os valores estimados da matéria-prima para síntese de 1 g dos compostos da classe dos fosfatos demonstraram que alguns são promissores. Por exemplo, os produtos (3-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato e (3-*n*-pentadecil)fenil-difenilfosfato apresentaram custos de R\$ 8,85 e R\$ 9,74 respectivamente por grama de produto. Das etapas de preparação dos compostos, a de maior valor agregado é a da purificação. Para se ter idéia de valores, o composto (3-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato apresenta um custo estimado de R\$ 2,85/grama de produto antes da purificação, tendo seu valor acrescido a um custo médio de R\$ 6,00 pós purificação. Vale ressaltar, que as reações foram desenvolvidas em escala de bancada.

Os solventes utilizados foram recuperados em processo de destilação, e reutilizados gerando uma redução de R\$ 23,50/ grama de produto referente à quantidade de solvente gasta. Mesmo com todos os gastos, os produtos acima apresentaram valores competitivos, tomando-se como base os análogos desta classe (Aldrich). Nos cálculos para estimativa de custo, só foram incorporados os encargos relacionados à matéria-prima. Futuramente, o LDPT pretende avançar no estudo econômico dos produtos, visando sua inclusão no mercado industrial.

Quase todos os fosfatos obedecem a esse padrão de cálculo, exceto os derivados do *2-terc-amil-5-n-pentadecilfenol* e do *2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol*, que apresentam valores significativos quando comparados ao comercial. Os fosfitos, por se tratar de compostos que requerem maiores cuidados em todo processo, são produtos usualmente mais caros. Os três fosfitos sintetizados obtiveram valores mais altos que o comercial trifenilfosfite (97 %), justificados pelo elevado custo do ligante (dietil clorofosfite, 95 %), e pelos baixos índices de conversão reacional.

Uma característica importante dos compostos sintetizados é o fato de todos serem óleo, facilitando a solubilidade destes em óleos lubrificantes, os quais serão incorporados para avaliação da capacidade antioxidante. O comercial análogo aos fosfatos utilizado neste trabalho é sólido, os fosfitos comerciais utilizados são óleos.

5.5. Caracterização Térmica dos compostos por TG/DTG e DSC

Para que os compostos sintetizados possam competir com os comerciais, por exemplo, Irganox e BHT (da classe dos fenóis), difenilfosfato (da classe dos fosfatos) e trifenilfosfite (da classe dos fosfitos) é necessário garantir que a qualidade e as propriedades térmicas destes sejam confiáveis e estabelecidas dentro de padrões de qualidade. Os compostos desenvolvidos neste trabalho foram obtidos tendo como público alvo à indústria de lubrificantes, a qual necessita de aditivos para melhorar seu desempenho em motores cada vez mais sofisticados e que mantenham seu desempenho a temperaturas de trabalho da ordem de 100 °C [130, 131].

Dentro deste contexto, a termogravimetria surge como uma poderosa ferramenta na avaliação da estabilidade térmica e oxidativa, podendo verificar a eficácia antioxidante em diferentes substratos de trabalho. Por se tratar de uma técnica de resposta rápida, a análise térmica em estudos de oxidação permite avaliações conclusivas, fornecendo pareceres favoráveis ou não frente aos compostos de uma determinada classe química de antioxidantes. Vários pesquisadores da área de tribologia [132-135] fazem uso da termogravimetria como instrumento necessário à conclusão do comportamento antioxidante de compostos de fósforo em filmes lubrificantes.

No presente trabalho, a estabilidade térmica dos compostos foi avaliada por técnicas termoanalíticas como: TG/DTG, DSC e DTA. As Figuras de 112 a 114 ilustram as curvas TG/DTG e DSC para os compostos **I**, **II** e **III**, e as Tabelas XIX e XX resumam os resultados das curvas. Para fins comparativos, foram realizadas análises térmicas em atmosfera de ar dos produtos comerciais BHT e IRGANOX como está apresentado nas Figuras 115 e 116.

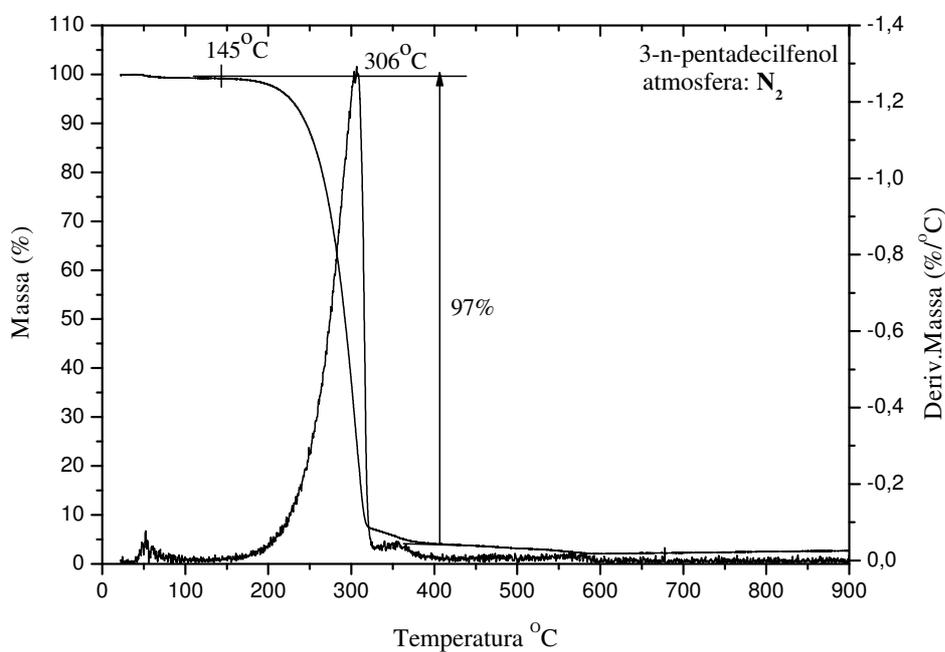


Figura 112.a: Curva TG/DTG do composto **I** em atmosfera de N_2 .

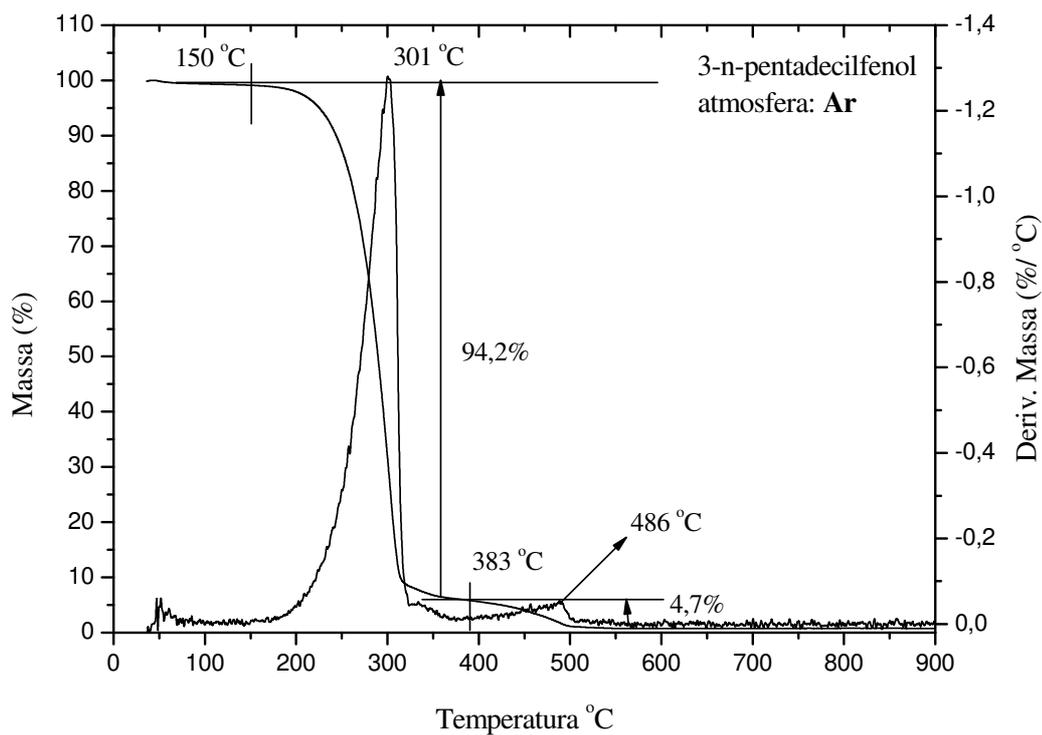


Figura 112.b: Curva TG/DTG do composto I em atmosfera de Ar.

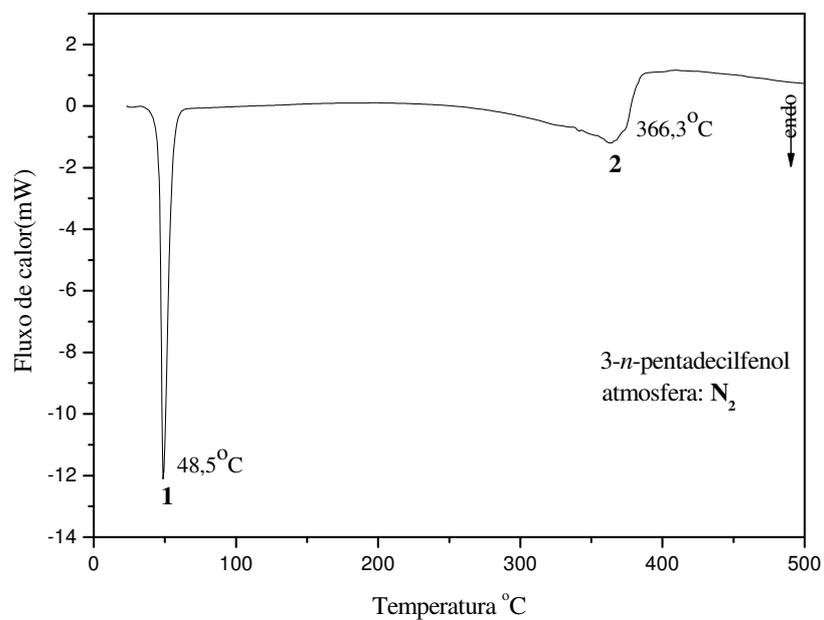


Figura 112.c: Curva DSC do composto I em atmosfera de N₂.

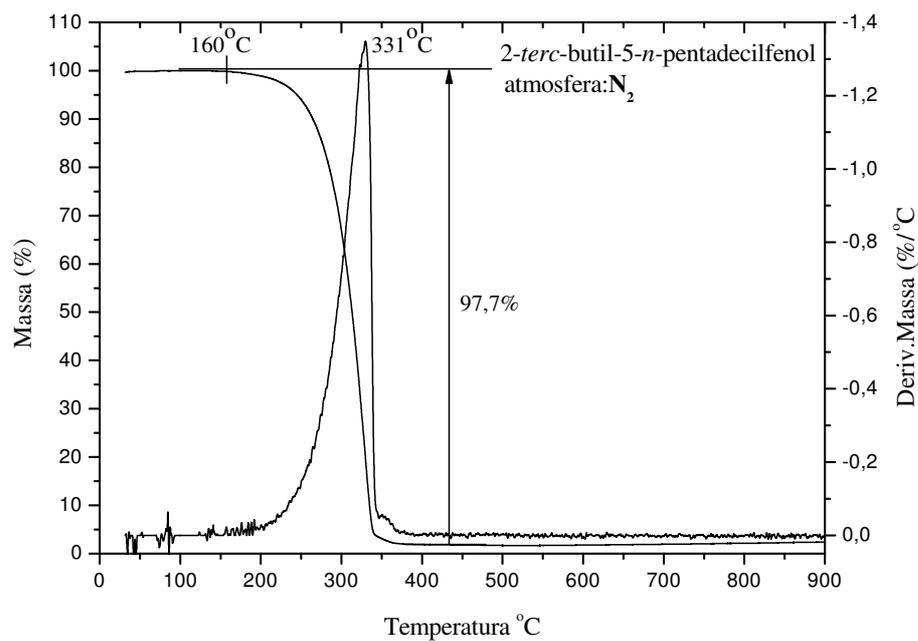


Figura 113.a: Curva TG/DTG do composto **II** em atmosfera de N₂.

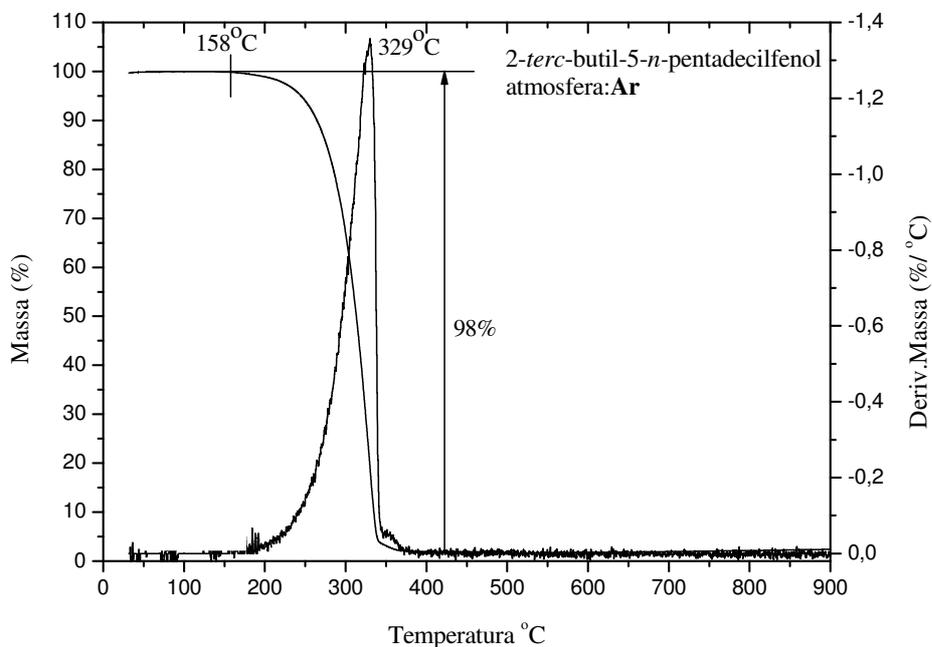


Figura 113.b: Curva TG/DTG do composto **II** em atmosfera de Ar.

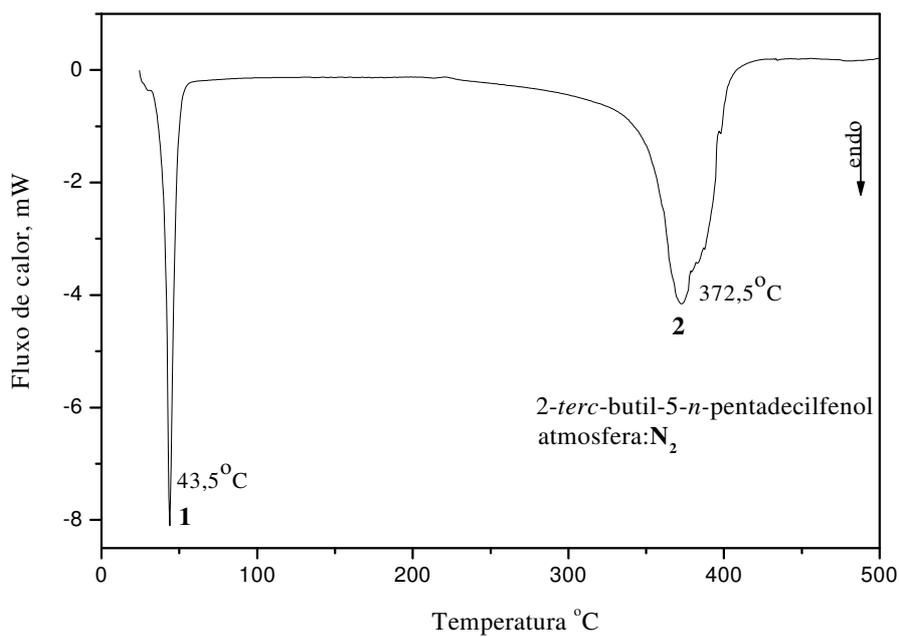


Figura 113.c: Perfil calorimétrico do composto **II** em atmosfera de N_2 .

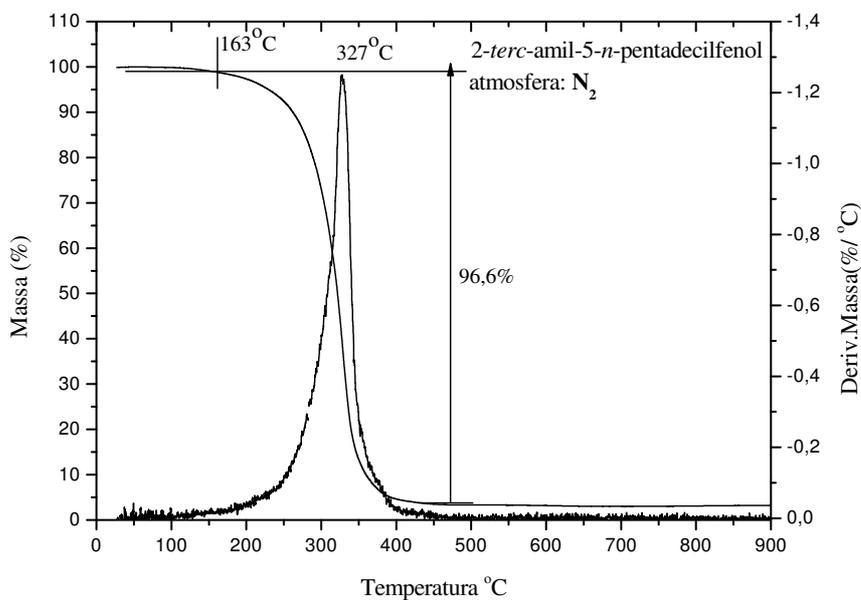


Figura 114.a: Curva TG/DTG do composto **III** em atmosfera de N_2 .

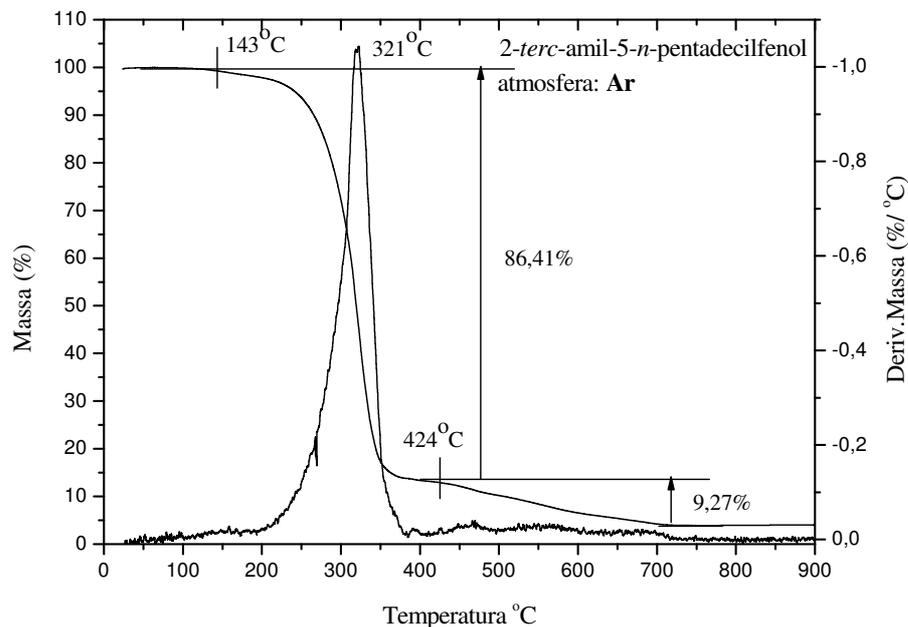


Figura 114.b: Curva TG/DTG do composto **III** em atmosfera de Ar.

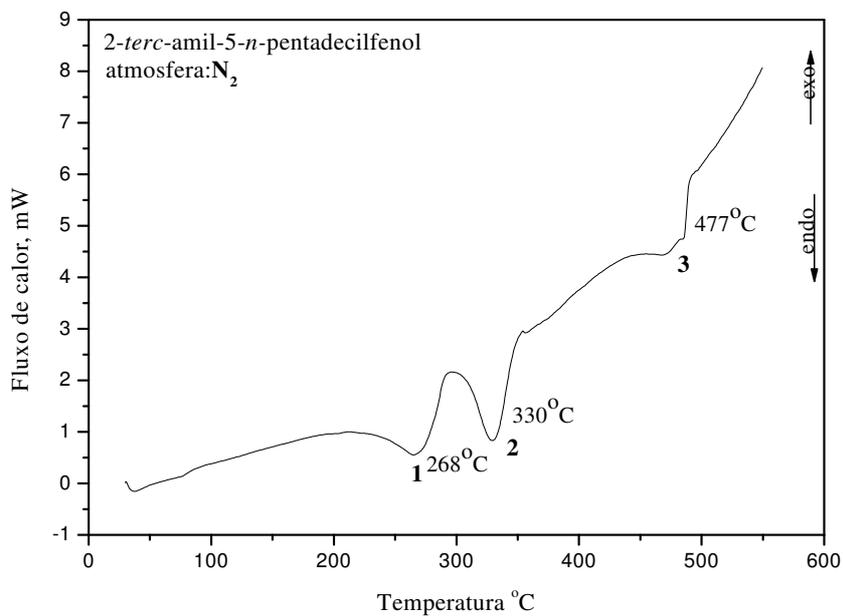


Figura 114.c: Perfil calorimétrico do composto **III** em atmosfera de N₂.

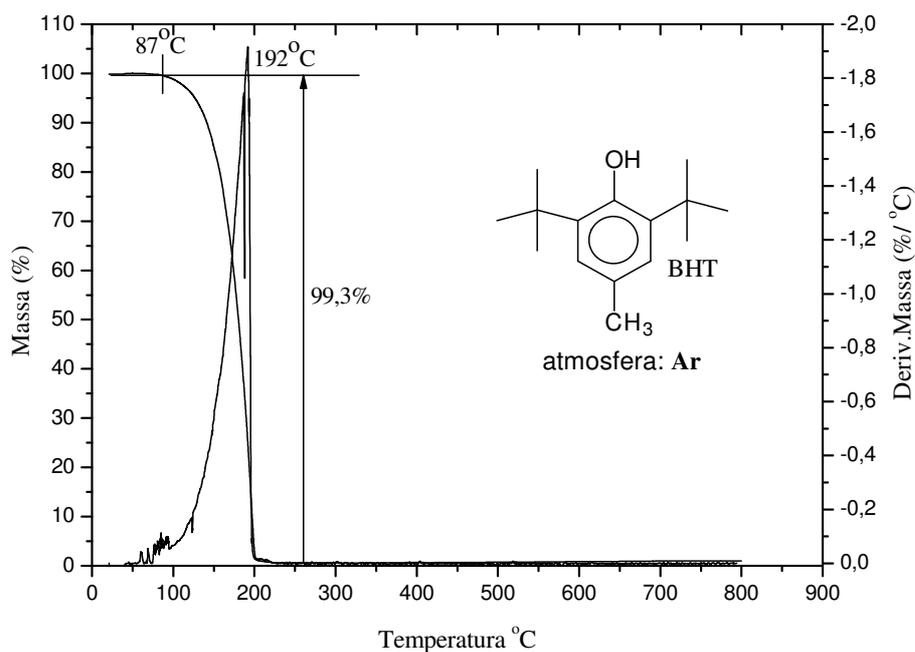


Figura 115: Curva TG/DTG do BHT em atmosfera de Ar.

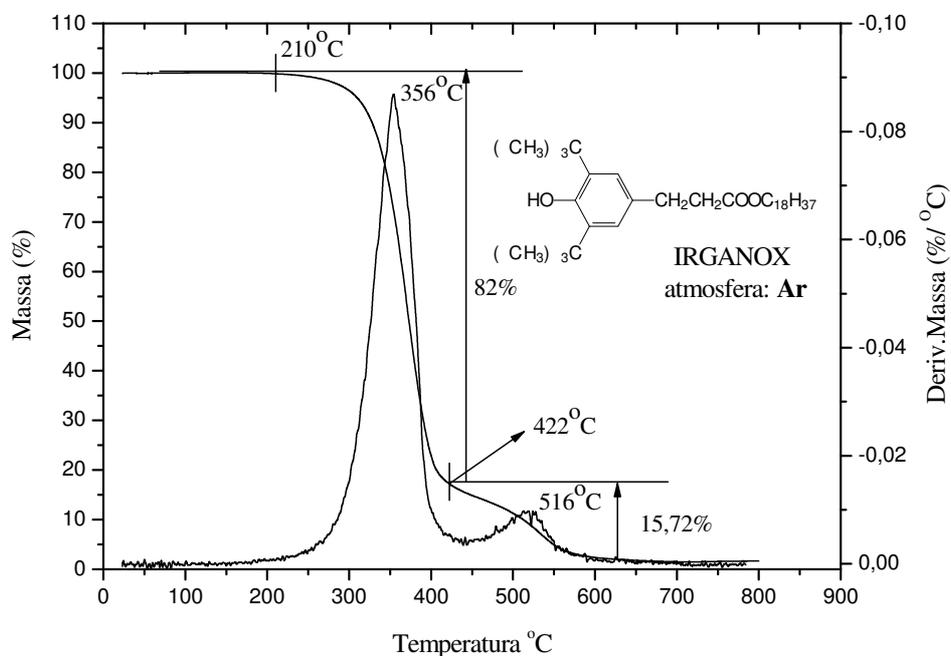


Figura 116: Curva TG/DTG do IRGANOX em atmosfera de Ar.

Tabela XIX. Avaliação térmica dos compostos **I**, **II**, **III**, BHT e IRGANOX.

Amostra	Evento	Atmosfera	Temperatura (°C)			Massa (%)
			N _{eventos}	T _{onset}	T _{max}	
I	1	N ₂	1°	145	306	97
I	2	Ar	1°	150	301	94,2
			2°	383	468	4,7
II	1	N ₂	1°	160	331	97,7
II	1	Ar	1°	158	329	98
III	2	Ar	1°	143	321	86,41
			2°	424	552	9,27
BHT	1	Ar	1°	87	192	99,3
IRGANOX	2	Ar	1°	210	356	82
			2°	422	516	15,72

N_{eventos}, número de eventos; T_{onset}, temperatura inicial de degradação;

T_{max}, temperatura de degradação máxima (taxa)

Tabela XX. Estudo térmico por DSC dos compostos **I**, **II**, **III**.

Amostra	Transições térmicas	Atmosfera	Temperatura (°C)	
			N _{fenomenos}	T _{max}
1	1° fusão (f)	N ₂	1° (endo)	48,5
	2° vaporização (f)		2° (endo)	366,3
2	1° fusão (f)	N ₂	1° (endo)	43,5
	2° vaporização (f)		2° (endo)	372,5
3	1° vaporização (f)	N ₂	1° (endo)	268
	2° decomposição (q)		2° (endo)	330
	3° decomposição (q)		3° (endo)	477

(endo): descrição para processo endotérmico; (f): descrição para fenômeno físico.;

(q): descrição para fenômeno químico.

Os resultados visualizados nas Figuras 112.a, 113.a e 114.a, sugerem um crescimento da estabilidade térmica dos compostos **II** e **III** quando comparados ao **I**, para os experimentos desenvolvidos em N₂. Este acréscimo foi atribuído aos substituintes *terc*-butila e *terc*-amila presentes na posição *orto* do anel, favorecendo a estabilidade dos híbridos de ressonância dos íons ortossusstituídos [2,27 108]. As Figuras 111.b, 112.b e 113.b, obedecem ao mesmo perfil de estabilidade, exceto o produto **III** que apresenta um patamar de estabilidade menor que o **II** e o **I**, provavelmente reflexo da menor estabilidade do grupo *terc*-amila na presença de oxigênio frente ao *terc*-butila. Rodrigues e colaboradores [4] mencionam a importância do grupamento *terc*-butila presente na posição *orto* do anel do 3-*n*-pentadecilfenol no acréscimo da estabilidade deste e no aumento do potencial antioxidante pós-substituição. Este fenômeno relacionado aos alquilfenóis é explicado também por Ohkatsu e D’Ornellas [2, 108], que atribuíram esse comportamento ao caráter eletrodoador dos substituintes alquila (posições *orto* e/ou *para*), aumentando a densidade eletrônica ao redor do oxigênio do fenol, resultando em alta potencialidade na captura de radicais formados durante o processo oxidativo.

De acordo com as Figuras 112 a 116 e Tabela XIX, foi possível concluir que os compostos fenólicos sintetizados neste trabalho satisfazem as exigências requeridas pelo setor automotivo, apresentando temperaturas iniciais de degradação da ordem de 140 °C em atmosfera oxidativa, uma vez que os óleos lubrificantes trabalham em ambientes que fornecem temperaturas da ordem de 100 °C. Os compostos **I**, **II** e **III** apresentaram T_{onset} muito superiores a 100 °C, sugerindo perfis de estabilidade compatíveis e até superiores aos comerciais BHT e IRGANOX, uma vez que o BHT degrada a T= 87 °C. Os perfis calorimétricos dos compostos **I**, **II** e **III** (Figuras 112.c, 113.c e 114.c) fornecem o conhecimento das transições endotérmicas ocorridas relacionando-as aos fenômenos de fusão, vaporização e decomposição, conforme indica a Tabela XX.

As Figuras de 117 a 121 e as Tabelas XXI e XXII fornecem resultados pertinentes às curvas TG/DTG e DSC para os compostos **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII** e **IX** e TG/DTG para o comercial difenilfosfato.

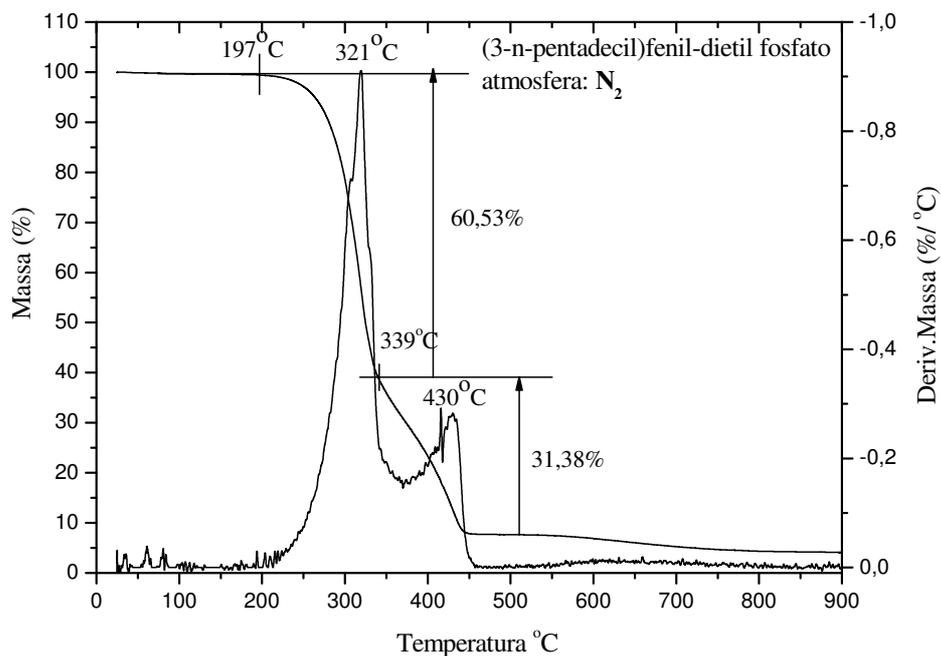


Figura 117.a: Curva TG/DTG do composto IV em atmosfera de N₂.

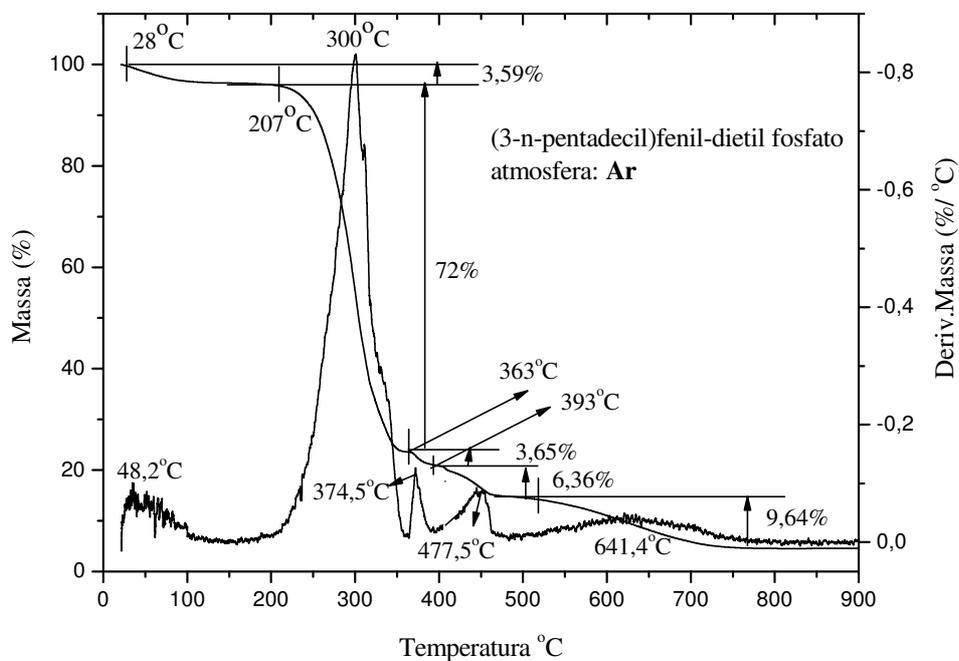


Figura 117.b: Curva TG/DTG do composto IV em atmosfera de Ar.

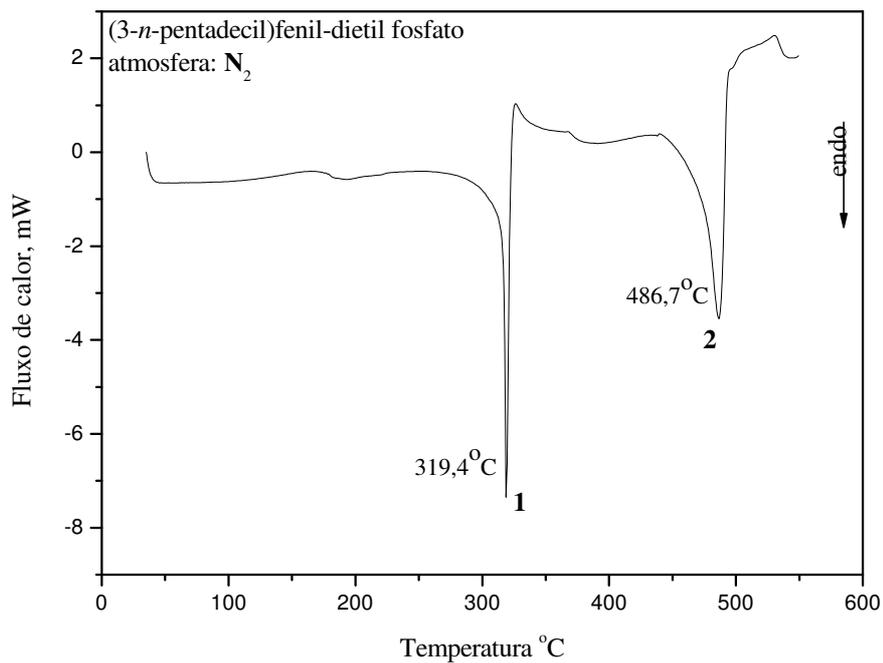


Figura 117.c: Perfil calorimétrico do composto IV em atmosfera de N₂.

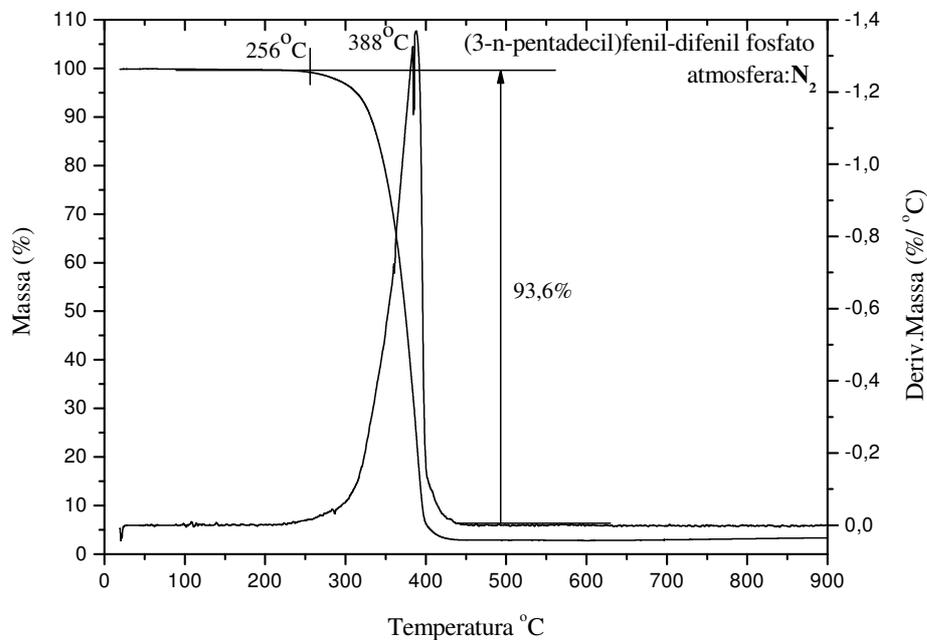


Figura 118.a: Curva TG/DTG do composto V em atmosfera de N₂.

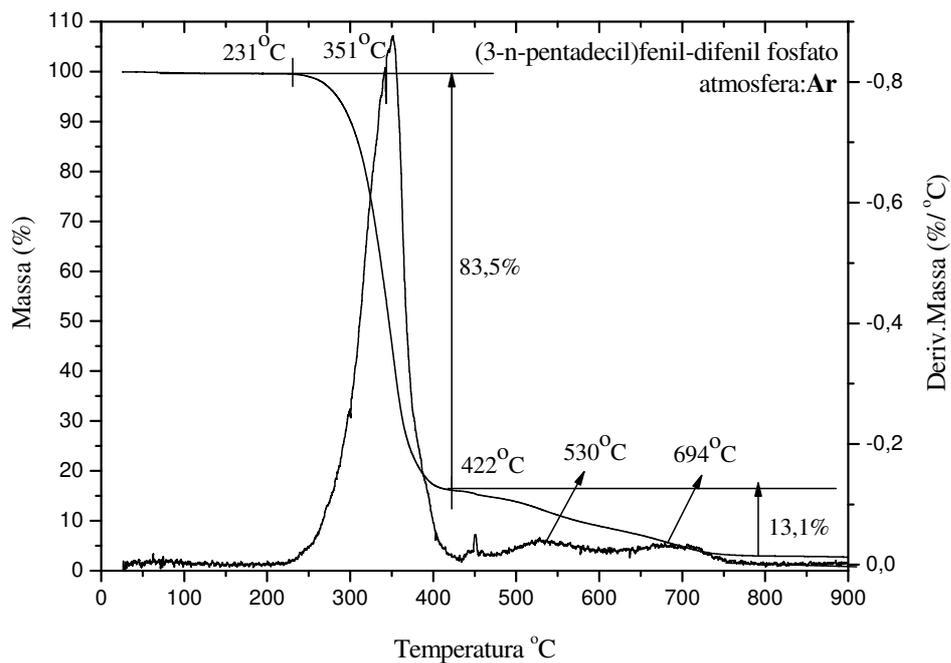


Figura 118.b: Curva TG/DTG do composto **V** em atmosfera de Ar.

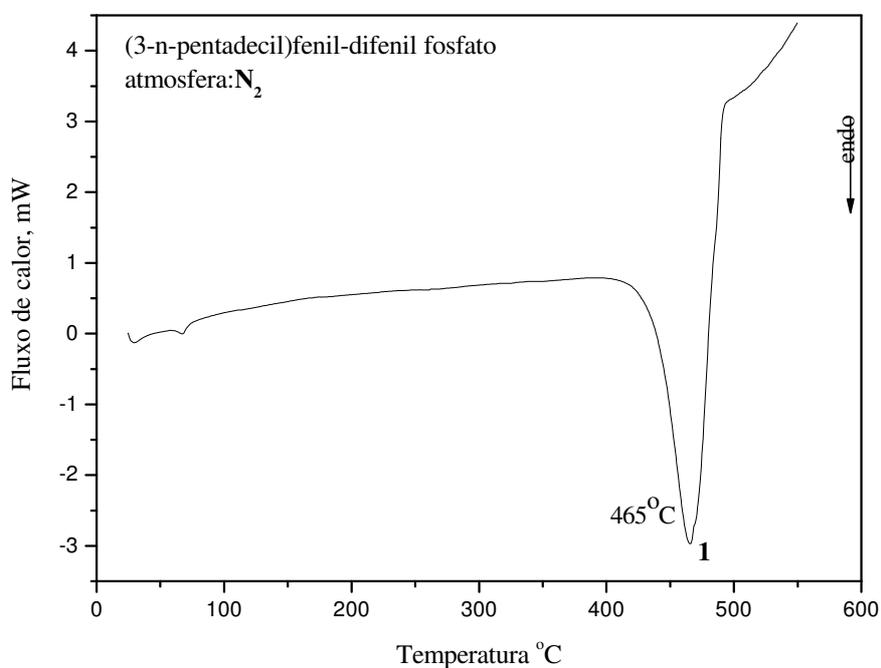


Figura 118.c: Perfil calorimétrico do composto **V** em atmosfera de N₂.

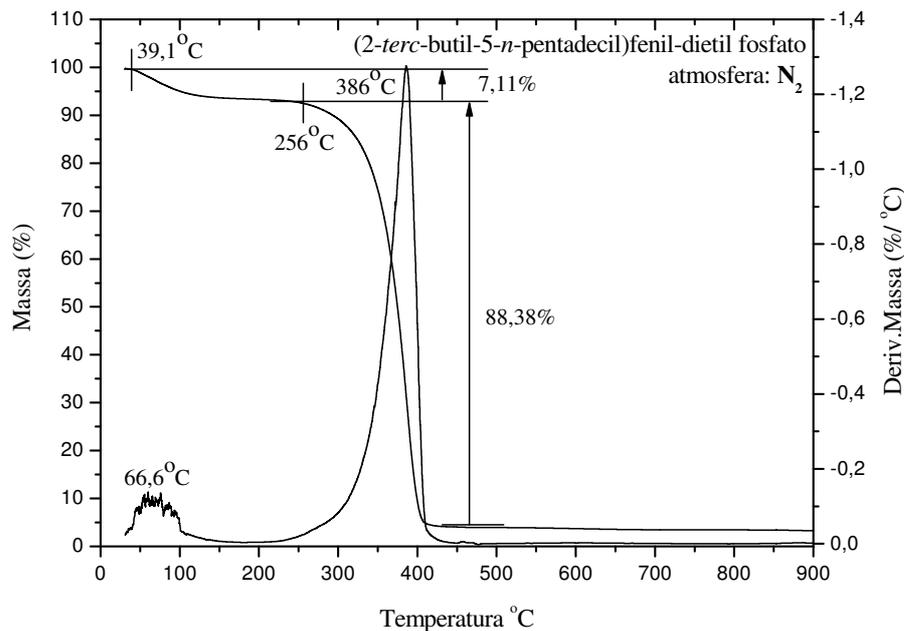


Figura 119.a: Curva TG/DTG do composto VI em atmosfera de N₂.

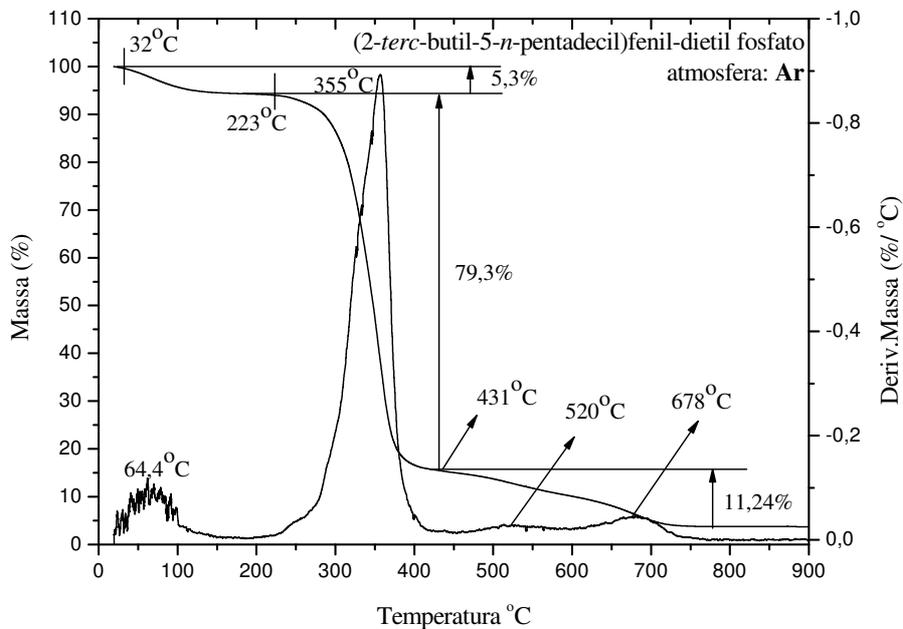


Figura 119.b: Curva TG/DTG do composto VI em atmosfera de Ar.

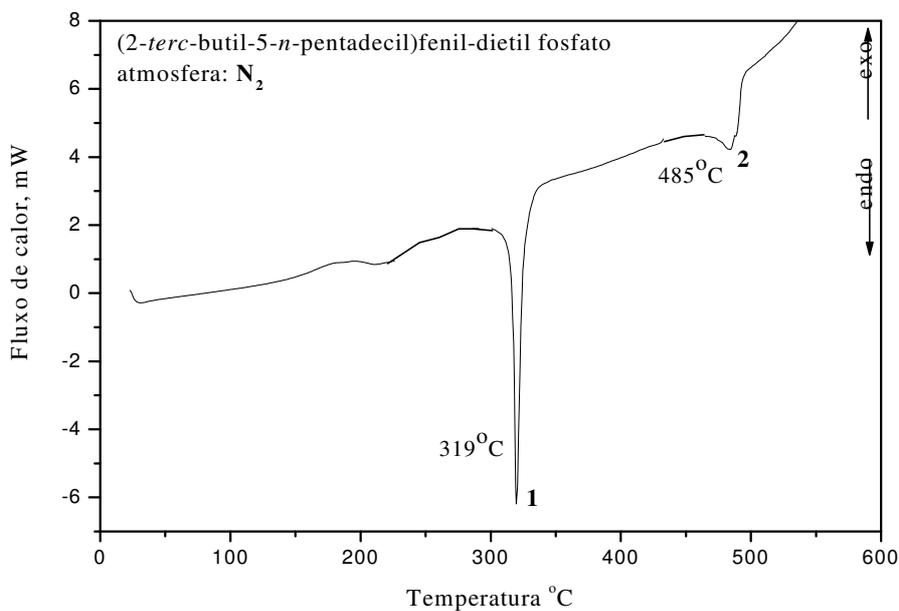


Figura 119.c: Perfil calorimétrico do composto VI em atmosfera de N₂.

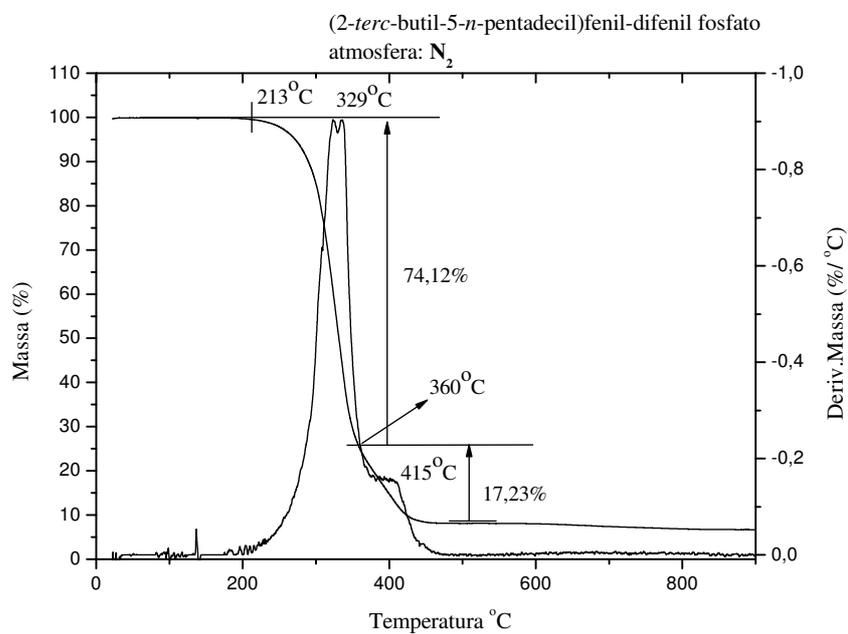


Figura 120.a: Curva TG/DTG do composto VII em atmosfera de N₂.

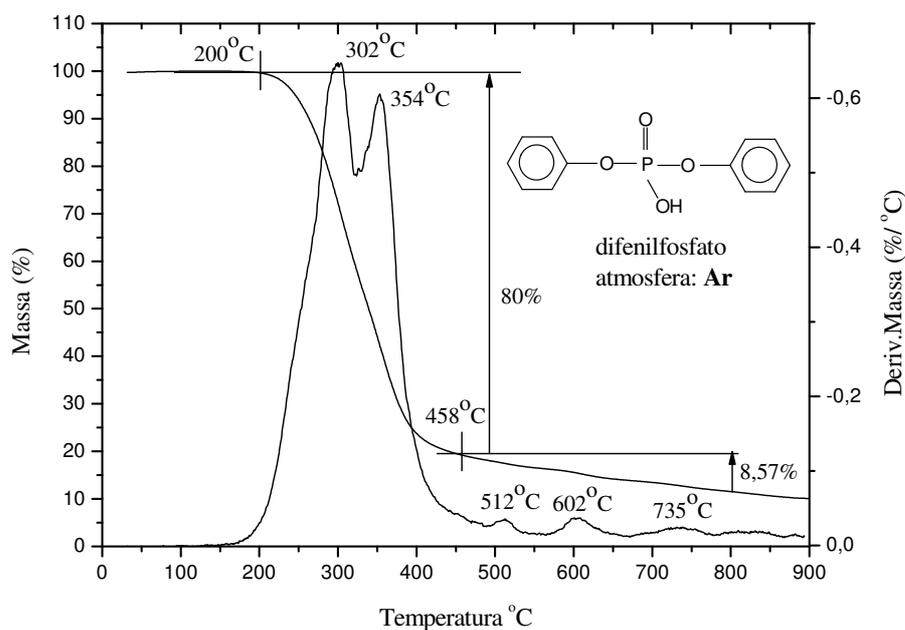


Figura 121: Curva TG/DTG do difenilfosfato em atmosfera de Ar.

Tabela XXI. Avaliação térmica dos compostos IV, V, VI, VII e difenilfosfato.

Amostra	Evento	Atmosfera	Temperatura (°C)			Massa (%)
			N _{eventos}	T _{onset}	T _{max}	
IV	2	N ₂	1°	197	321	60,53
			2°	339	430	31,38
IV	5	Ar	1°	28	48,2	3,59
			2°	207	300	72
			3°	363	374,5	3,65
			4°	393	477,5	6,36
			5°	520	641,4	9,64
V	1	N ₂	1°	256	388	93,6
V	2	Ar	1°	231	351	83,5
			2°	422	530/694	13,1
VI	2	N ₂	1°	39,1	66,6	7,11
			2°	256	386	88,38

VI	3	Ar	1°	32	64,4	5,3
			2°	223	355	79,3
			3°	431	520/678	11,24
VII	2	N ₂	1°	213	329	74,12
			2°	360	415	17,23
VII	3	Ar	1°	210	322	79,37
			2°	360	411	5,25
			3°	467	666	12,73
DIFENILFOSFATO	2	Ar	1°	200	302/354	80
			2°	458	512/602/ 735	8,57

N_{eventos}, número de eventos; T_{onset}, temperatura inicial de degradação; T_{max}, temperatura de degradação máxima (taxa)

Tabela XXII. Estudo térmico por DSC dos compostos IV, V, VI, VII, VIII e IX.

Amostra	Transições térmicas	Atmosfera	Temperatura (°C)	
			N _{fenomenos}	T _{max}
IV	1° vaporização (f)	N ₂	1° (endo)	319,4
	2° decomposição (q)		2° (endo)	486,7
V	1° vaporização (f)	N ₂	1° (endo)	465
VI	1° vaporização (f)	N ₂	1° (endo)	319
	2° decomposição (q)		2° (endo)	485
VII	1° vaporização (f)	N ₂	1° (endo)	465
VIII	1° vaporização (f)	N ₂	1° (endo)	319,9
	2° decomposição (q)		2° (endo)	486,2
IX	1° vaporização (f)	N ₂	1° (endo)	467,6

(endo): descrição para processo endotérmico; (f): descrição para fenômeno físico.;

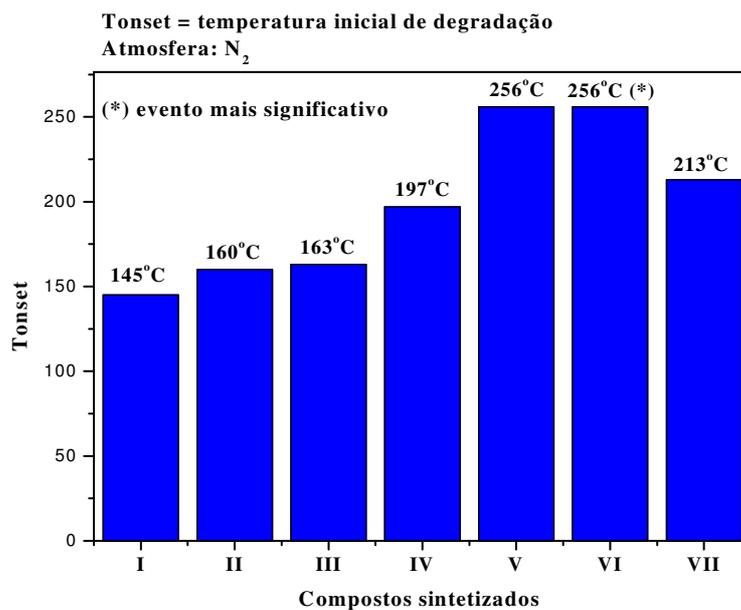
(q): descrição para fenômeno químico.

Pela avaliação dos perfis térmicos das Figuras 117.a e 118.a, pode-se verificar que os ésteres de fosfato apresentam estabilidade térmica bastante significativa, sugerida pela característica estável da ligação P-O-C. Domingos e colaboradores [19] descrevem que a solução encontrada pela natureza para garantir aos seres vivos a sua

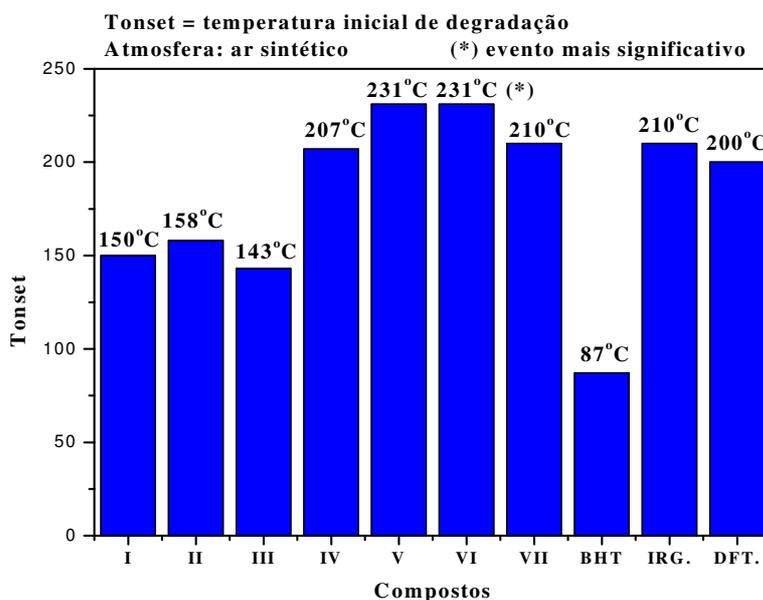
perpetuação é função do uso das ligações P-O para formar os fosfodiésteres (DNA e RNA), devido à estabilidade dos diésteres de fosfato. As Figuras 117.b, 119.a e 119.b apresentam a T_{onset} com valores bem reduzidos para o primeiro evento sugerindo a quebra da ligação O-C₂H₅, porém, após essa quebra, espécies estáveis são formadas, como ilustram as referidas Figuras.

Os compostos **V** e **VII** apresentaram T_{onset} superiores a 200 °C independente da atmosfera o qual sejam submetidos, esse comportamento se justifica pela estabilidade dos anéis aromáticos e da ligação P-O-C. Mascolo e colaboradores [136, 137], avaliando os processos de degradação térmica em compostos contendo fósforo sob condições de pirólise oxidativa, concluíram que a estabilidade do tricresilfosfato e do tri-*terc*-butilfenil fosfato é atribuída ao conteúdo aromático destes e à estabilidade da ligação P-O-C. Xiao e colaboradores [138] demonstraram que as curvas termogravimétricas para o trifenilfosfato em atmosfera inerte (N₂), apresenta um patamar de estabilidade (T_{onset} em torno de 210 °C) compatível com os patamares encontrados para os compostos **V** e **VII**, os quais possuem três estruturas aromáticas coordenadas ao átomo de fósforo.

Quando submetidas à atmosfera oxidativa (ar sintético) percebe-se que os perfis termogravimétricos mostram uma natureza mais complexa, justificada pela degradação oxidativa em adição a decomposição térmica. Um perfil similar foi encontrado para o fosfato comercial apresentado na Figura 121. De forma semelhante aos compostos fenólicos, os fosforados satisfazem a uma das principais exigências requeridas pelo setor automotivo, uma vez que a grande maioria dos compostos sintetizados neste trabalho possui T_{onset} muito acima da temperatura de trabalho dos motores, Tabela XXI, Figura 122. Os perfis calorimétricos dos compostos **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII** e **IX**, Figuras 117 a 120.c, fornecem as transições endotérmicas ocorridas relacionando-as aos fenômenos de vaporização e decomposição, Tabela XXII, os compostos **IV**, **VI** e **VII** apresentaram duas transições endotérmicas, e os compostos **V**, **VII** e **IX** apresentaram uma transição endotérmica, apresentando perfis calorimétricos similares.



(a)



(b)

Figura 122: (a) Temperatura inicial de degradação (T_{onset}) dos compostos sintetizados, em atmosfera de nitrogênio; (b) Temperatura inicial de degradação (T_{onset}) dos compostos sintetizados, em atmosfera de ar sintético.

As Figuras de 123 e 124, e a Tabela XXIII fornecem resultados pertinentes às curvas DSC para os compostos **X**, **XI** e **XII**.

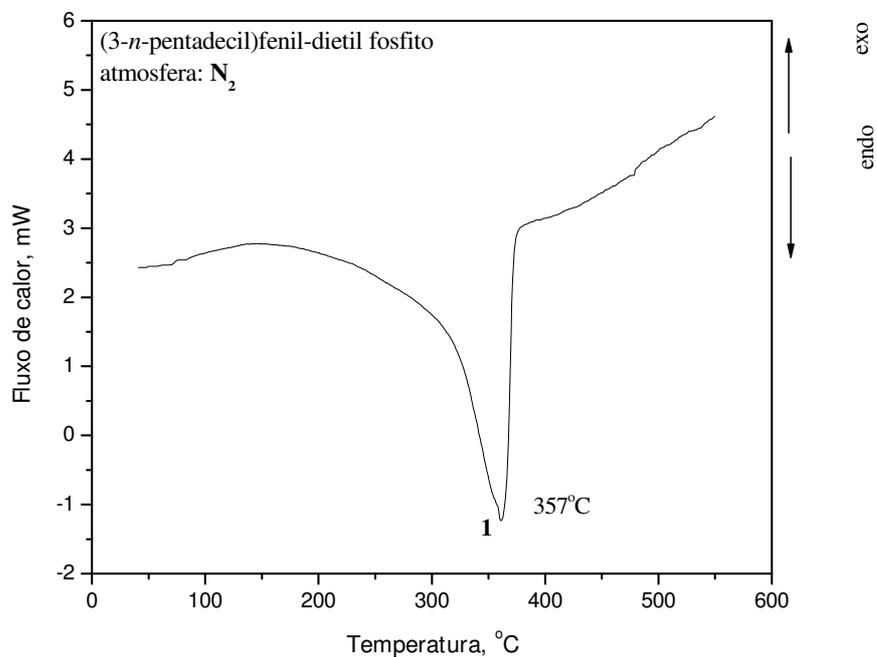


Figura 123: Perfil calorimétrico do composto **X** em atmosfera de N₂.

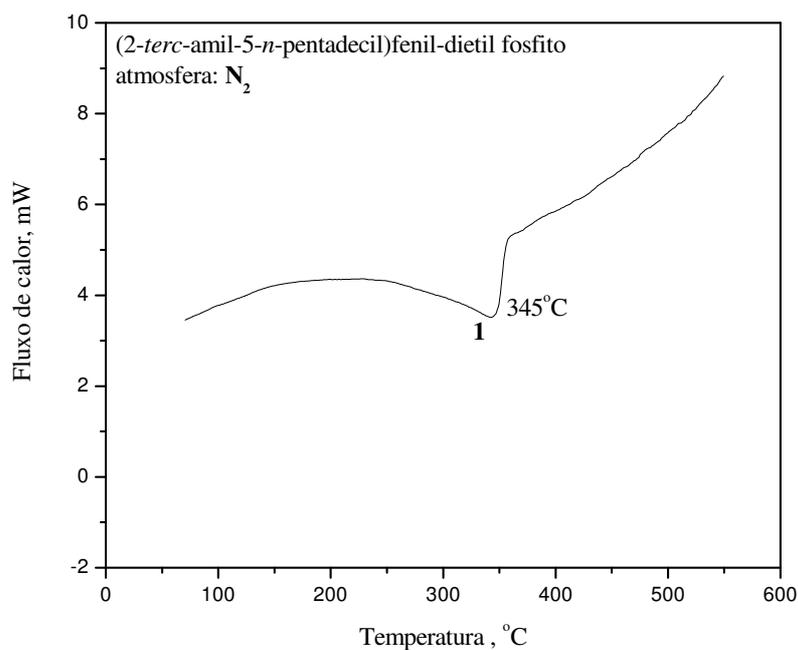


Figura 124: Perfil calorimétrico do composto **XII** em atmosfera de N₂.

Tabela XXIII. Estudo térmico por DSC dos compostos **X**, **XI** e **XII**.

Amostra	Transições térmicas	Atmosfera	Temperatura (°C)	
			N _{fenomenos}	T _{max}
X	1° vaporização (f)/ decomposição (q)	N ₂	1° (endo)	357
XI	1° vaporização (f)/ decomposição (q)	N ₂	1° (endo)	348
XII	1° vaporização (f)/ decomposição (q)	N ₂	1° (endo)	345

(endo): descrição para processo endotérmico; (f): descrição para fenômeno físico.;

(q): descrição para fenômeno químico.

As curvas DSC apresentaram um único pico endotérmico para os compostos **X**, **XI** e **XII** provavelmente, as transições endotérmicas relacionadas aos fenômenos de vaporização e decomposição química se superpuseram. Tal hipótese pode ser levantada pelo fato dos compostos **IV**, **VI** e **VII**, os fosfatos correspondentes, apresentarem duas transições bem definidas, a 1ª em torno de 319 °C e a 2ª em torno de 480 °C, outro fator importante que sustenta a hipótese levantada, é que fosfitos orgânicos análogos como exemplo têm-se o trifenil fosfito [140], apresenta temperatura de ebulição em 360 °C.

A Figura 125 e a Tabela XXIV fornecem resultados pertinentes às curvas DTA para os compostos **X**, **XI** e **XII**.

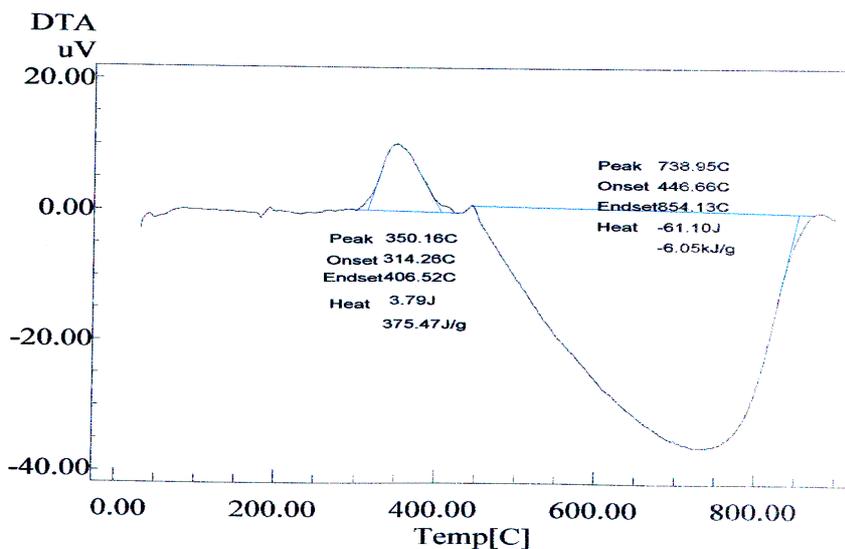


Figura 125: Curva DTA do composto **XII** em atmosfera de ar sintético.

Tabela XXIV. Estudo térmico por DTA dos compostos **X**, **XI** e **XII**.

Amostra	Transições térmicas	Atmosfera	Temperatura (°C)	
			N _{fenomenos}	T _{onset}
X	1° decomposição (q)	Ar	1° (exo)	310
	2° decomposição (q)		2° (endo)	439
XI	1° decomposição (q)	Ar	1° (exo)	317
	2° decomposição (q)		2° (endo)	440
XII	1° decomposição (q)	Ar	1° (exo)	314
	2° decomposição (q)		2° (endo)	446

(endo): descrição para processo endotérmico; (exo): descrição para processo exotérmico

(f): descrição para fenômeno físico.; (q): descrição para fenômeno químico.

Os compostos **X**, **XI** e **XII** apresentaram perfis térmicos semelhantes ao ilustrado na Figura 125. Dois eventos térmicos foram observados podendo ser relacionados às decomposições térmicas e oxidativas.

5.6. Avaliação da potencialidade antioxidante por DTA, TG/DTG e Método de oxidação acelerada.

A garantia da eficácia de um dado lubrificante é atribuída através da correta formulação, escolha apropriada dos aditivos e resposta favorável em termos de melhoria das propriedades.

Dentre os tipos de lubrificantes existentes, foram utilizados neste trabalho o NH10 e o NH20 (os quais são aplicados como base para óleos isolantes e óleos lubrificantes, respectivamente), ambos de natureza naftênica, para verificação da capacidade antioxidante dos compostos sintetizados [50, 51].

Nesta etapa, foram utilizadas como técnicas avaliativas da potencialidade antioxidante: a análise termogravimétrica; a análise térmica diferencial, ambas em atmosfera de ar sintético e um ensaio de oxidação acelerada com controle de oxigênio e temperatura, segundo o método ASTM D-2440, mediante modificações [6]. As Figuras de 126 a 150 e as Tabelas XXV a XXVIII apresentam os resultados.

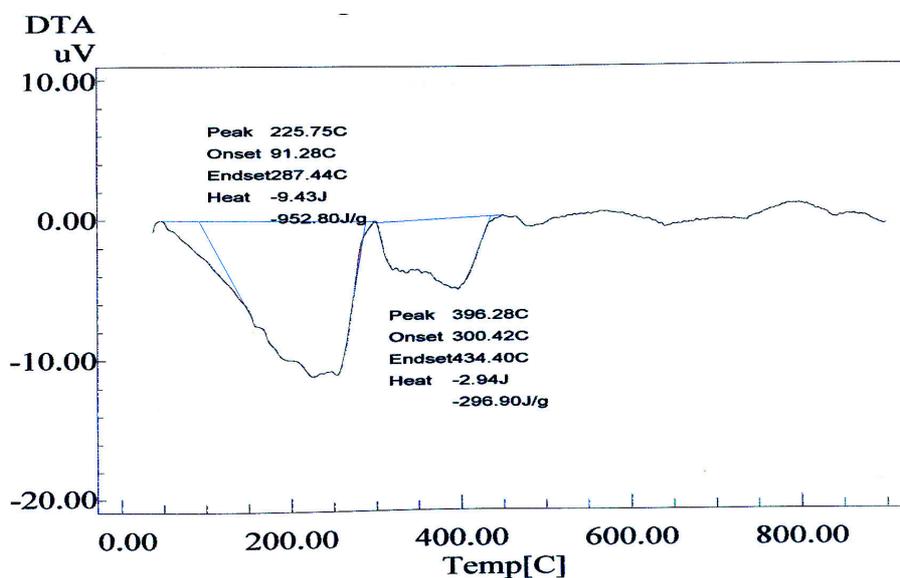


Figura 126: Curva DTA do óleo NH20 em atmosfera de ar sintético.

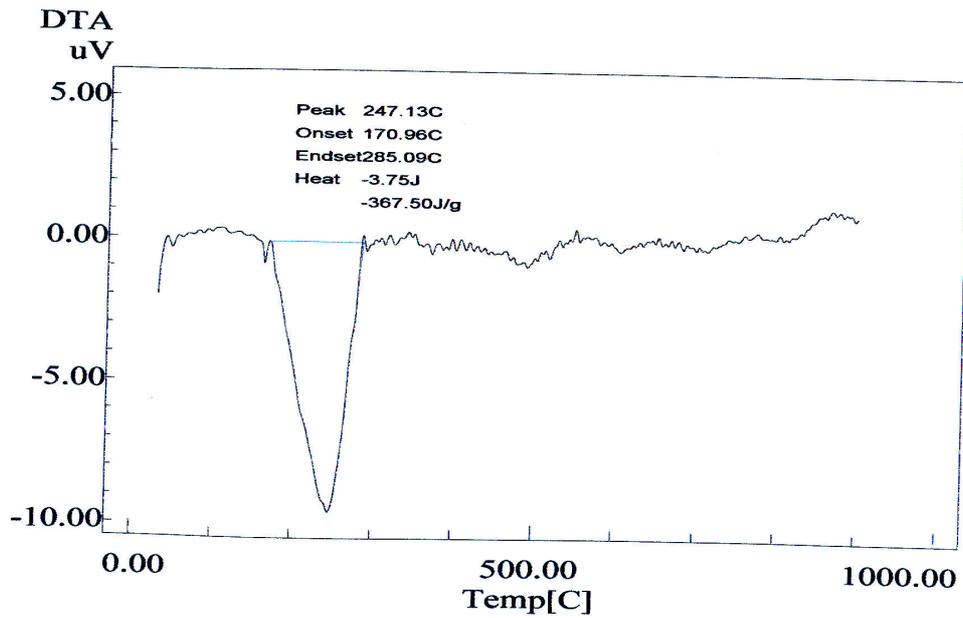


Figura 127: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto (I), em atmosfera de ar sintético.

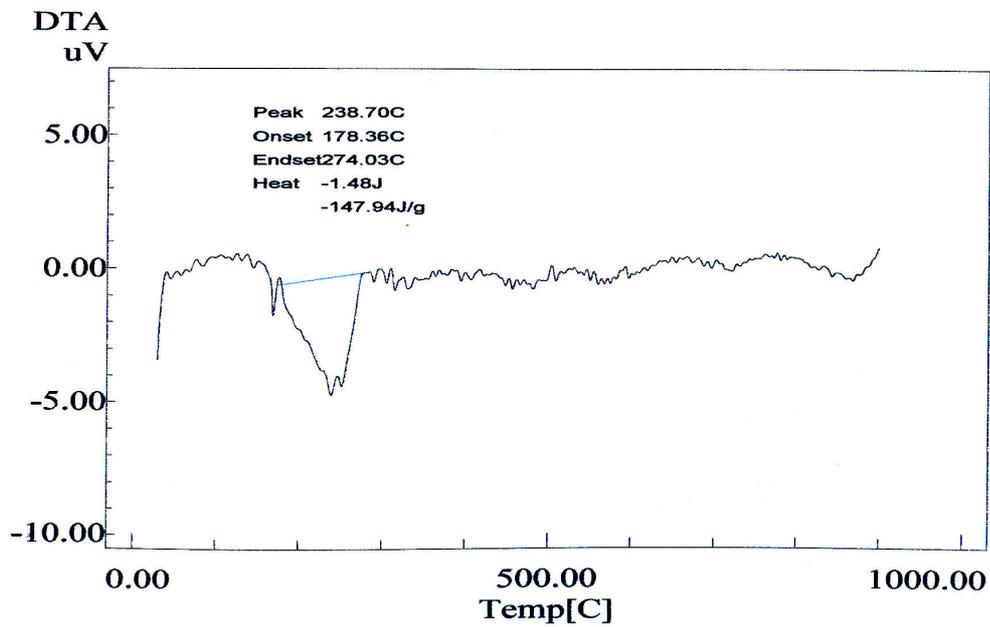


Figura 128: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto (III) em atmosfera de ar sintético.

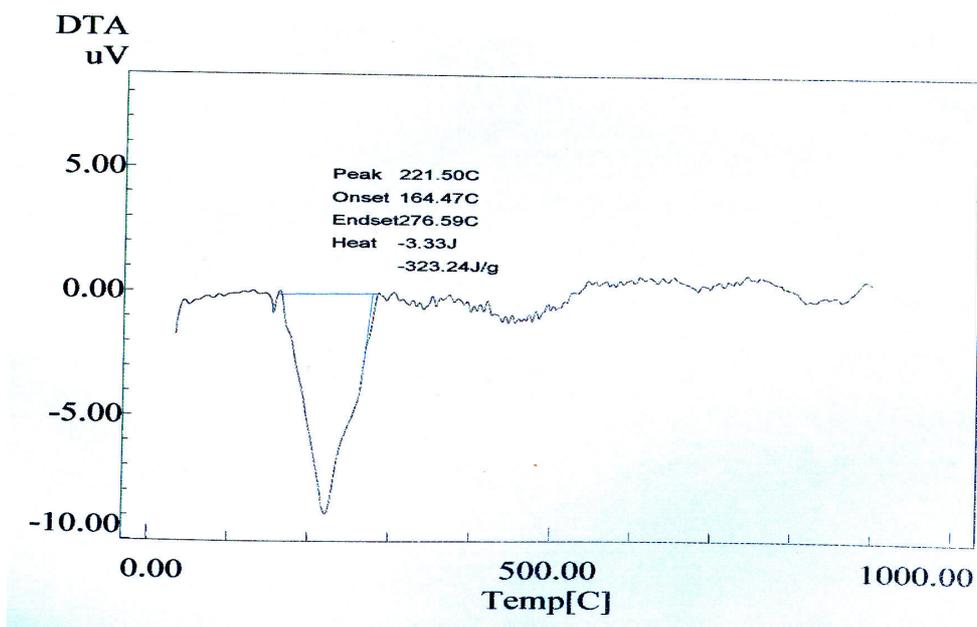


Figura 129: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto BHT em atmosfera de ar sintético.

Tabela XXV. Avaliação da capacidade antioxidante dos compostos **I, II, III, BHT** e **IRGANOX** por DTA, atmosfera: ar sintético, óleo utilizado: NH20.

Amostra	Tonset (°C)	Tmax (°C)	ΔH (J/g)
NH20	91	225	-952
NH20 + 1 % do composto (I)	171	247	-367
NH20 + 1 % do composto (II)	171	246	-346
NH20 + 1 % do composto (III)	178	238	-148
NH20 + 1 % do composto (BHT)	164	221	-323
NH20 + 1 % do composto (IRGANOX)	166	230	-291

A temperatura inicial (Tonset) pode ser considerada como uma medida da estabilidade térmica das amostras avaliadas. A inserção dos compostos ao óleo NH20 aumentou à resistência a degradação térmica pelo deslocamento para Tonset, como pode ser observado na Tabela XXV. Dentre os compostos sintetizados, o composto **III** foi o que apresentou a melhor atividade antioxidante, nas condições de análise em DTA.

Porém, vale ressaltar que todos os compostos sintetizados testados e o cardanol hidrogenado, apresentaram atividade antioxidante superior aos comerciais BHT e IRGANOX.

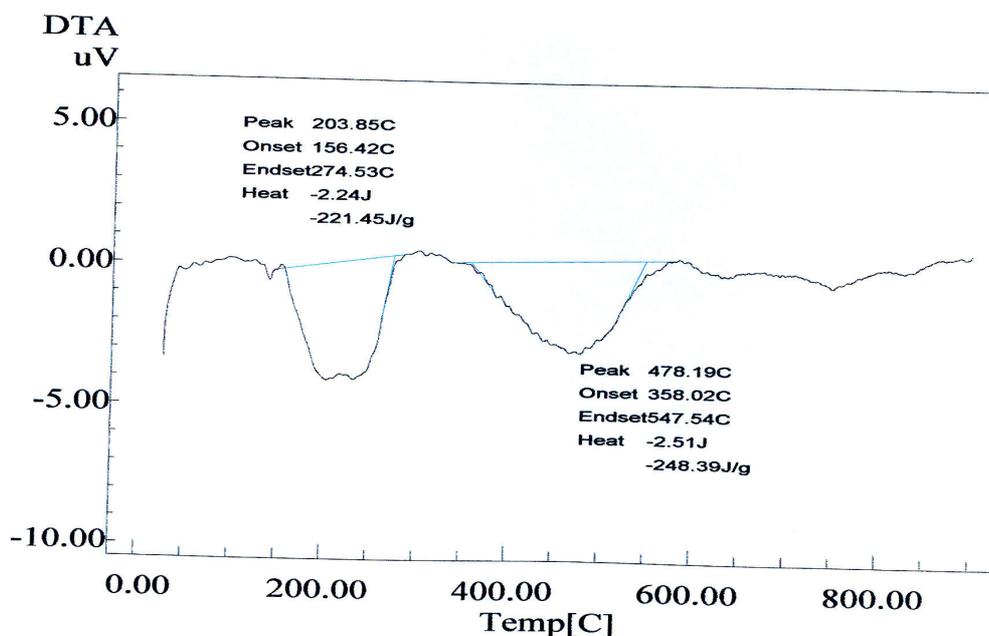


Figura 130: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto **VIII** em atmosfera de ar sintético.

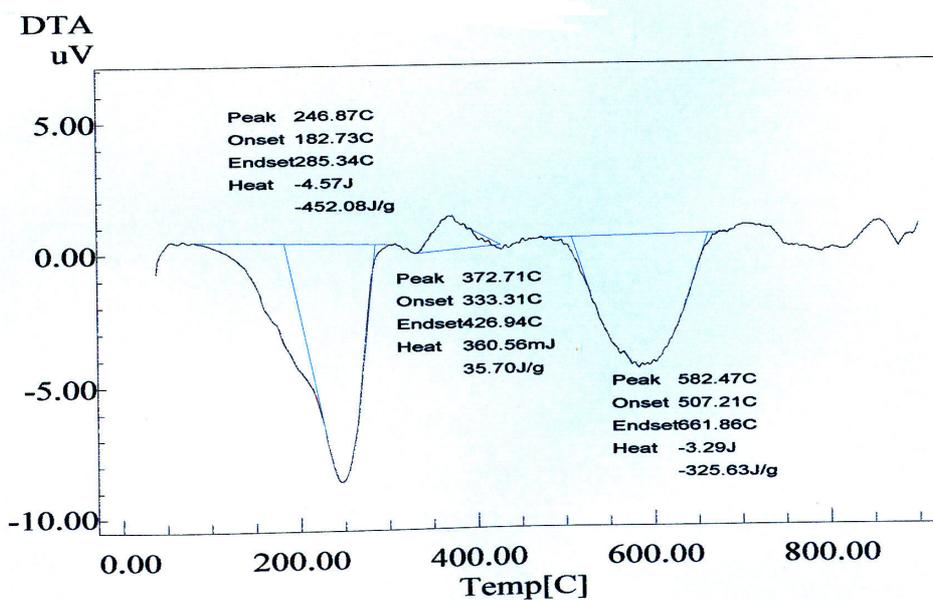


Figura 131: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto **IX** em atmosfera de ar sintético.

Tabela XXVI. Avaliação da capacidade antioxidante dos compostos **VI, VII, VIII, IX**, por DTA, atmosfera: ar sintético, óleo utilizado: NH20.

Amostra	Tonset (°C)	Tmax (°C)	ΔH (J/g)
NH20	91	225	-952
NH20 + 1 % do composto (VI)	125	200	-314
NH20 + 1 % do composto (VII)	152	200	-83
NH20 + 1 % do composto (VIII)	156	204	-221
NH20 + 1 % do composto (IX)	183	247	-452

A inserção dos organofosforados ao óleo NH20 também aumentou à resistência a degradação térmica pelo deslocamento para Tonset, como pode ser observado na Tabela XXVI. Dentre os compostos sintetizados, o composto **IX** foi o que apresentou a melhor atividade antioxidante, nas condições de análise em DTA. Esta característica é concordante com a estabilidade encontrada para organofosforados que apresentam três anéis aromáticos em sua estrutura, estabilizando os radicais formados por ressonância e consequentemente, estabilizando o óleo aos quais são adicionados.

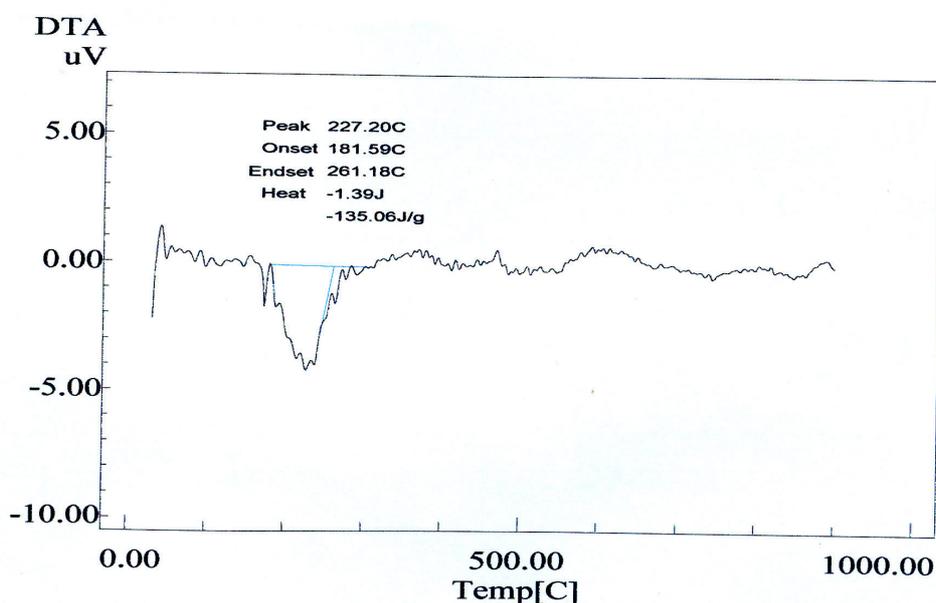


Figura 132: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto **XI** em atmosfera de ar sintético.

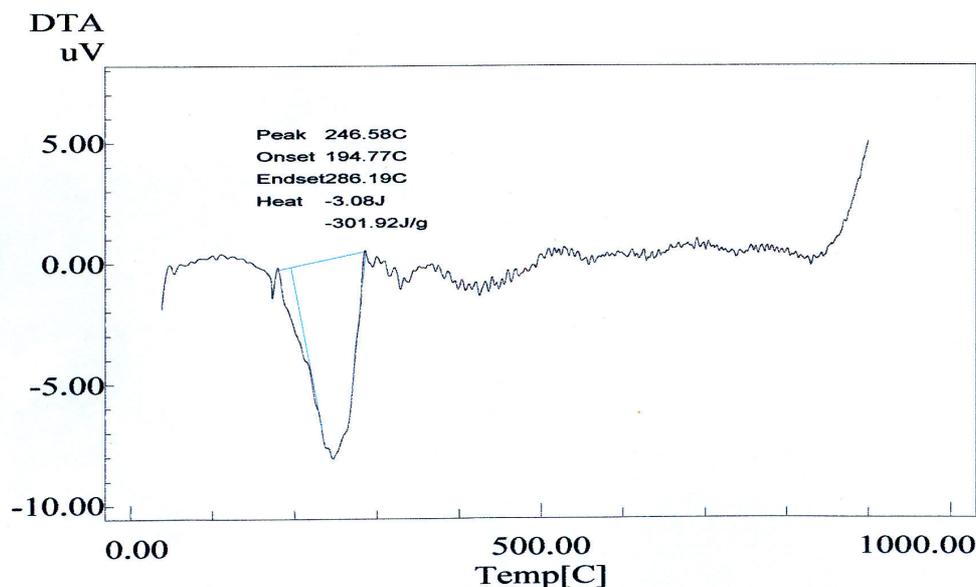


Figura 133: Curva DTA do óleo NH20 + 1 % do composto **XII** em atmosfera de ar sintético.

Tabela XXVII. Avaliação da capacidade antioxidante dos compostos **XI** e **XII**, por DTA, atmosfera: ar sintético, óleo utilizado: NH20.

Amostra	Tonset (°C)	Tmax (°C)	ΔH (J/g)
NH20	91	225	-952
NH20 + 1 % do composto (XI)	181	227	-135
NH20 + 1 % do composto (XII)	195	246	-302

A inserção dos organofosforados ao óleo NH20 aumentou significativamente à resistência a degradação térmica pelo deslocamento para Tonset, como pode ser observado na Tabela XXVII. Os fosfitos orgânicos atuam como excelentes antioxidantes em substratos orgânicos, tais compostos atuam capturando o oxigênio do meio, pela passagem de fosfitos a fosfatos e após conversão, atuam decompondo os peróxidos e hidroperóxidos [141, 142]. Dentre os compostos sintetizados, o composto **XII** foi o que apresentou a melhor atividade antioxidante, nas condições de análise em DTA.

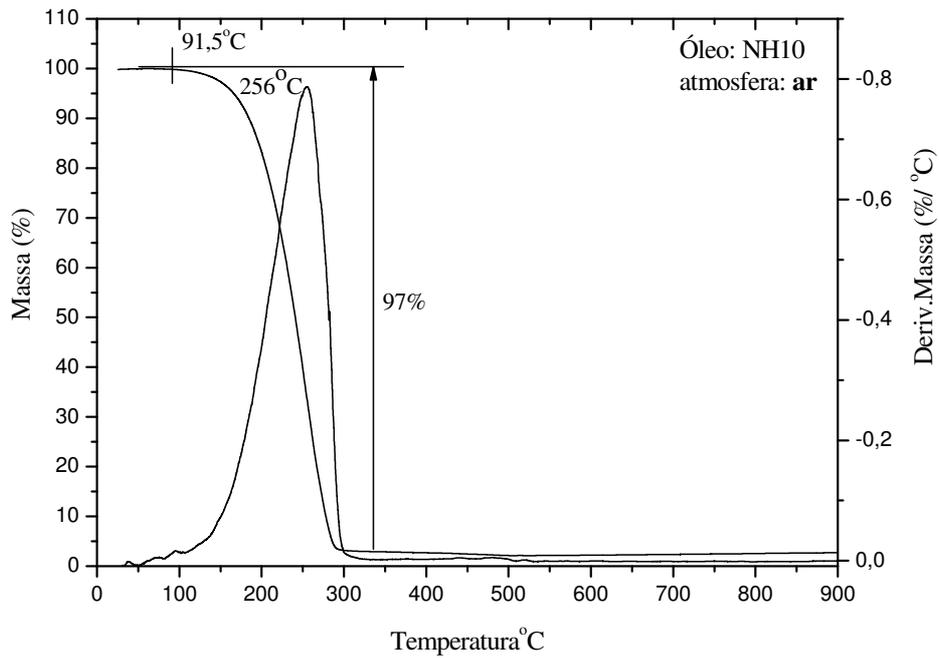


Figura 134: Curva TG/DTG do óleo NH10 em atmosfera de Ar.

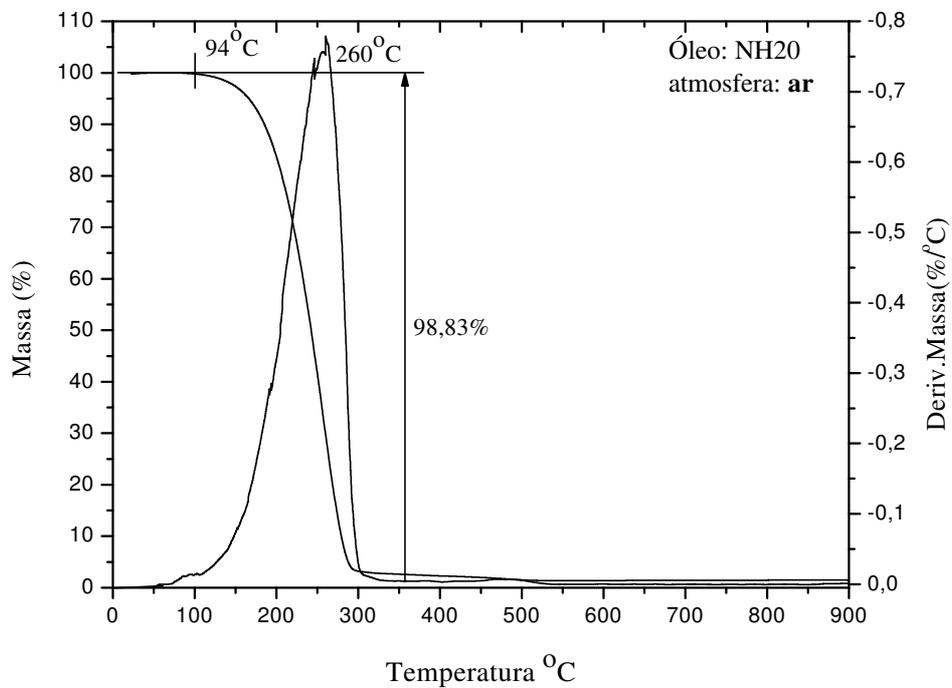


Figura 135: Curva TG/DTG do óleo NH20 em atmosfera de Ar.

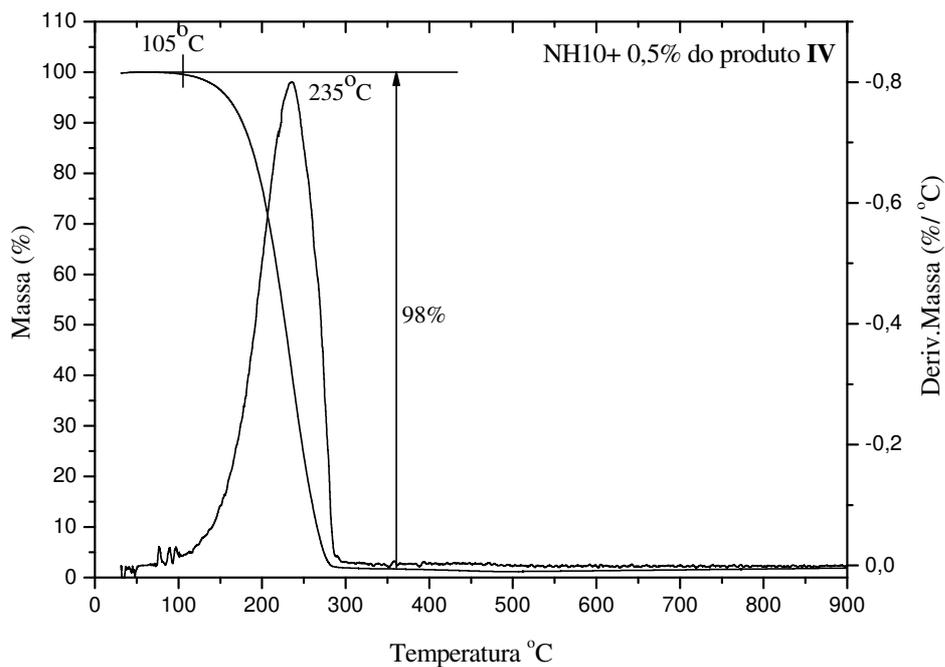


Figura 136: Curva TG/DTG do óleo NH10 + 0,5 % do produto IV em atmosfera de Ar.

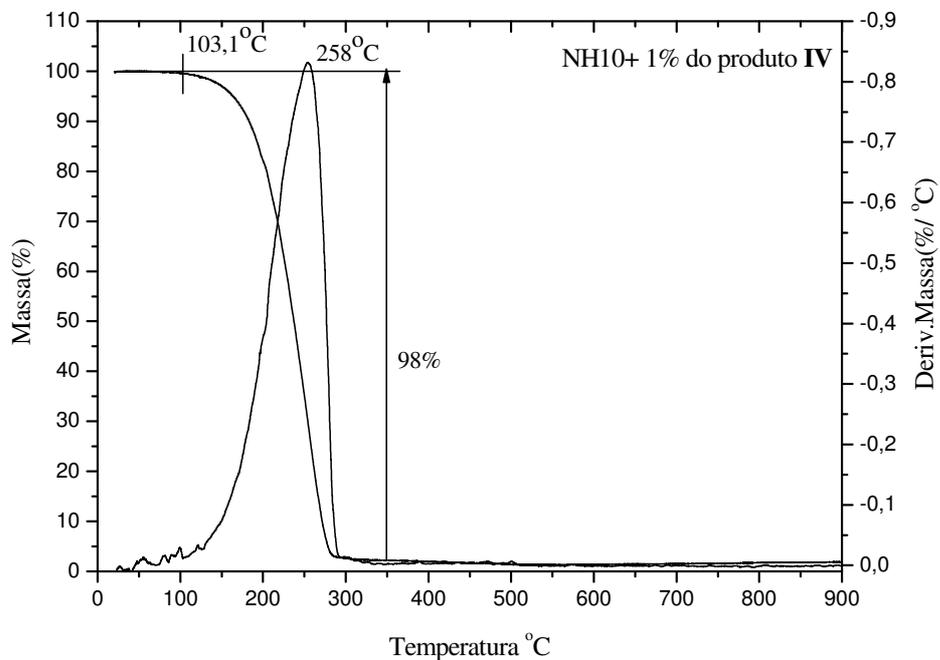


Figura 137: Curva TG/DTG do óleo NH10 + 1 % do produto IV em atmosfera de Ar.

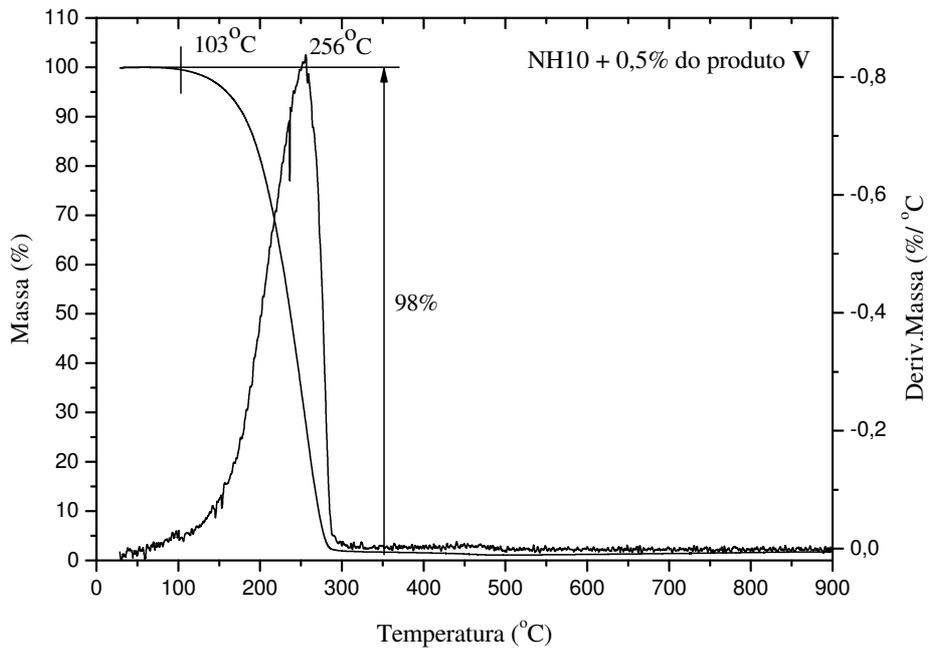


Figura 138: Curva TG/DTG do óleo NH10 + 0,5 % do produto V em atmosfera de Ar.

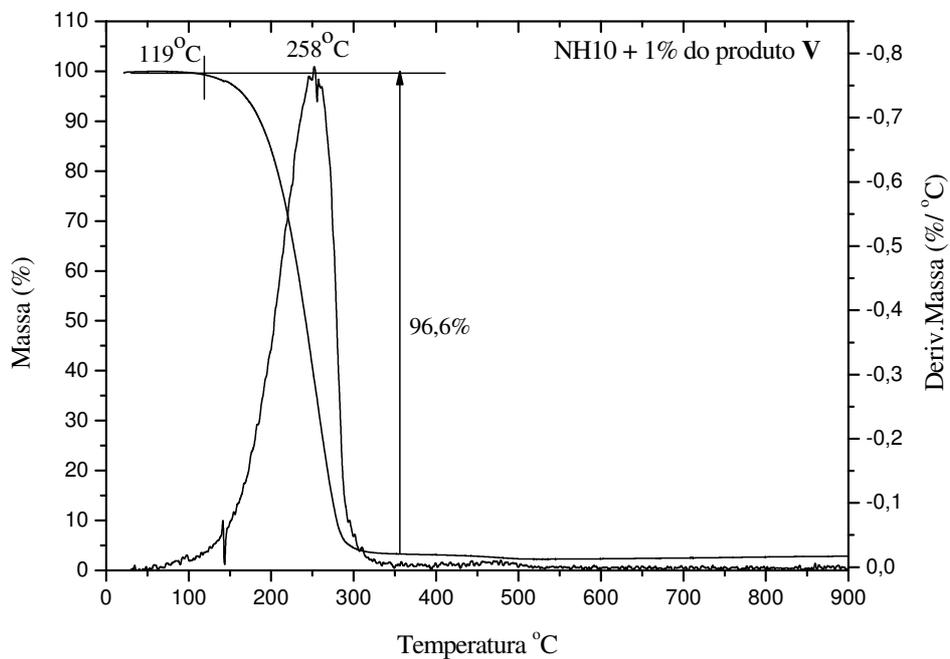


Figura 139: Curva TG/DTG do óleo NH10 + 1 % do produto V em atmosfera de Ar.

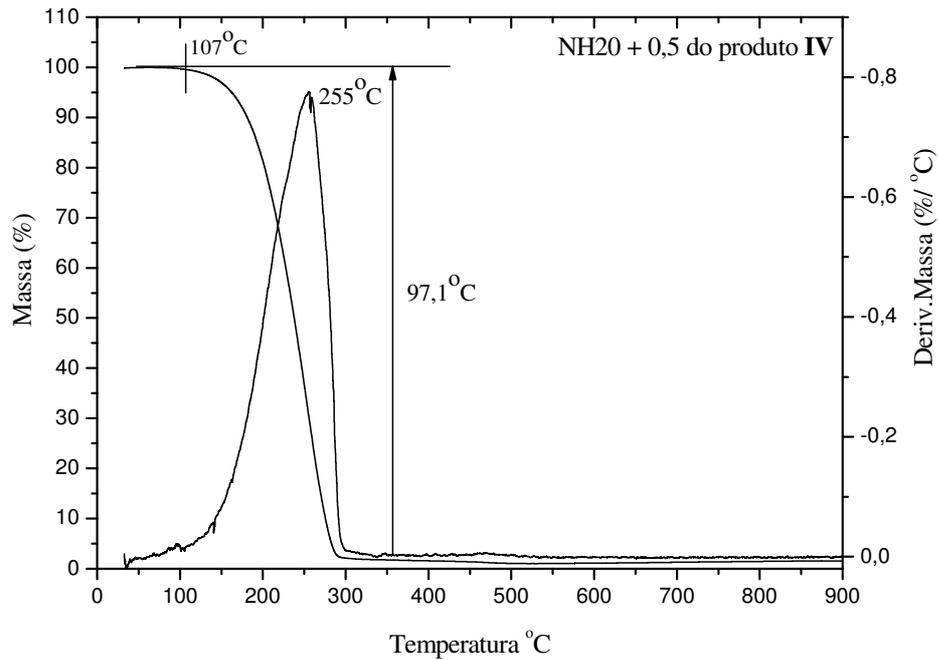


Figura 140: Curva TG/DTG do óleo NH20 + 0,5 % do produto IV em atmosfera de Ar.

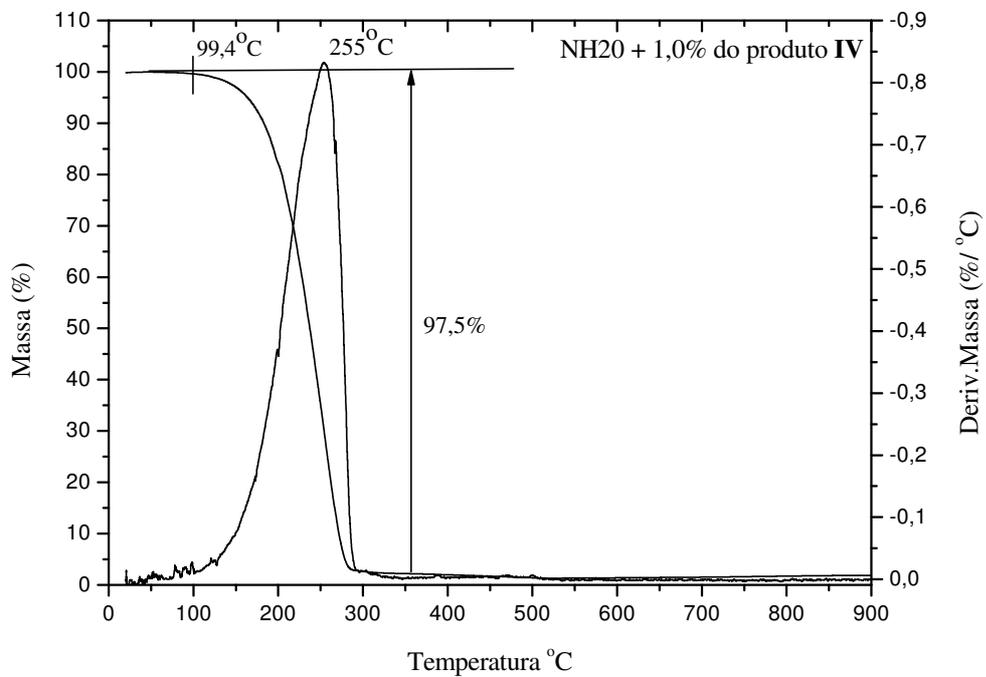


Figura 141: Curva TG/DTG do óleo NH20 + 1 % do produto IV em atmosfera de Ar.

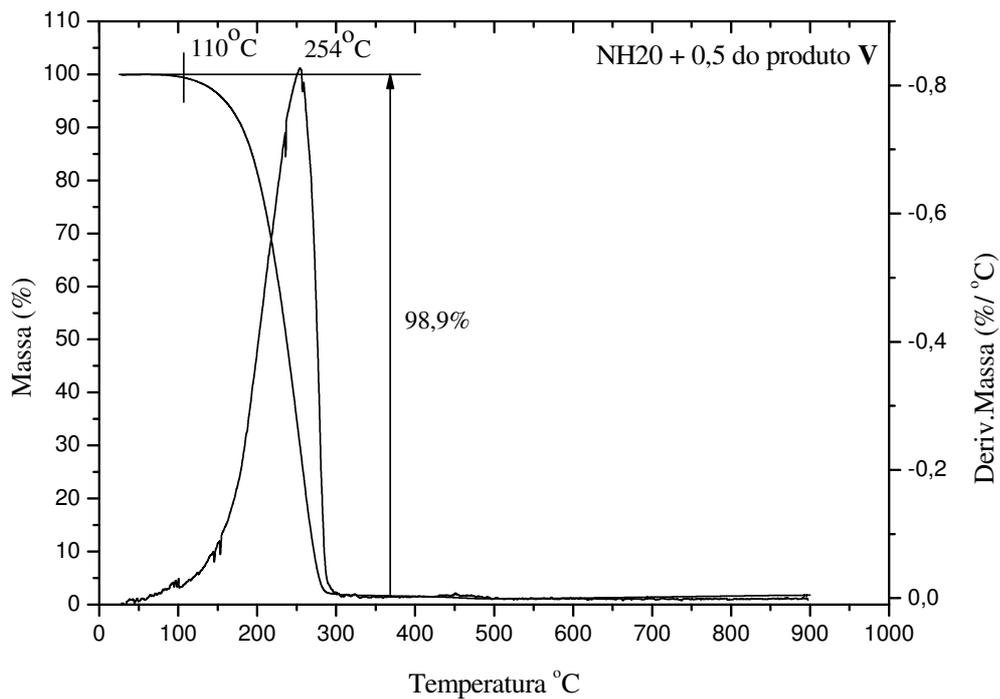


Figura 142: Curva TG/DTG do óleo NH20 + 0,5 % do produto V em atmosfera de Ar.

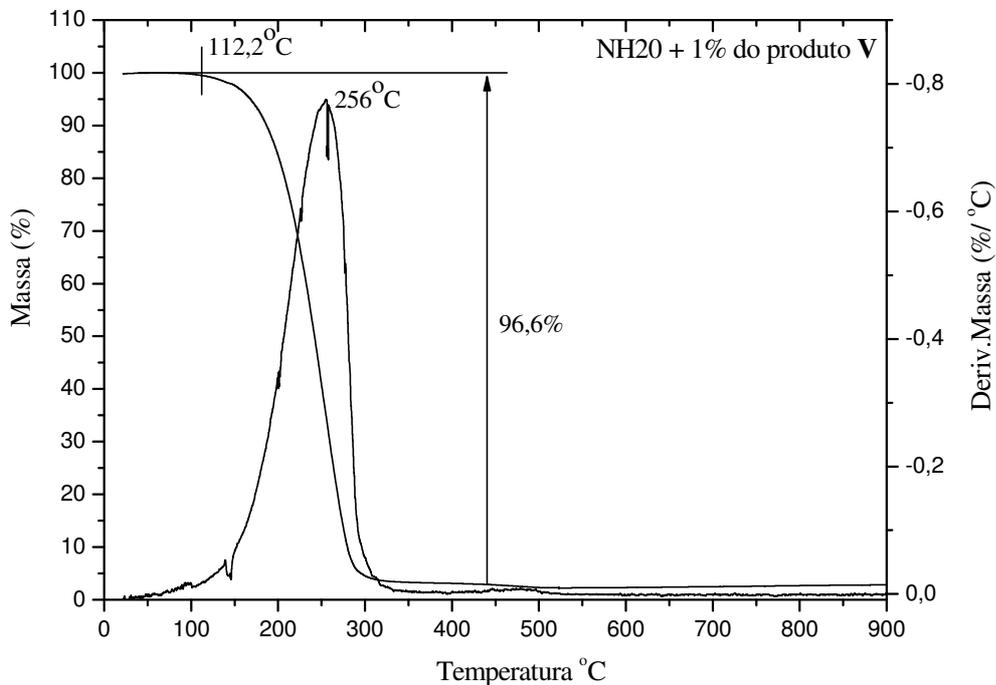
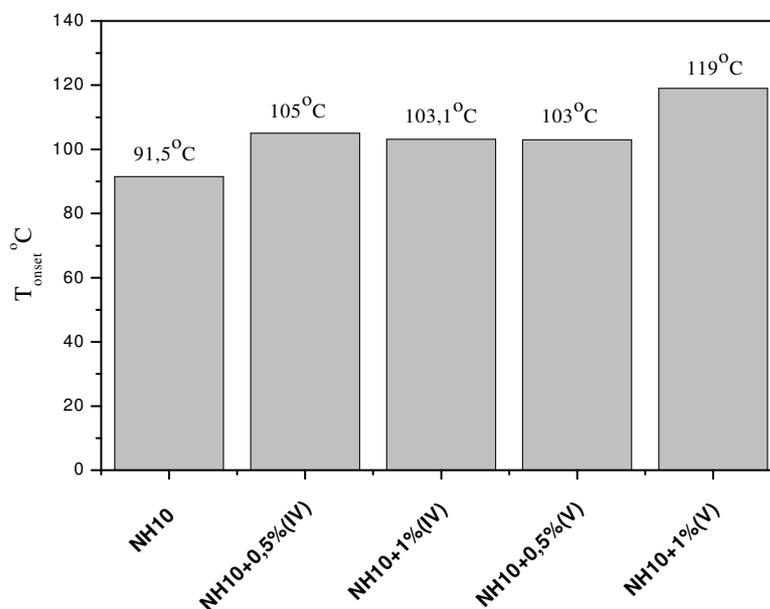
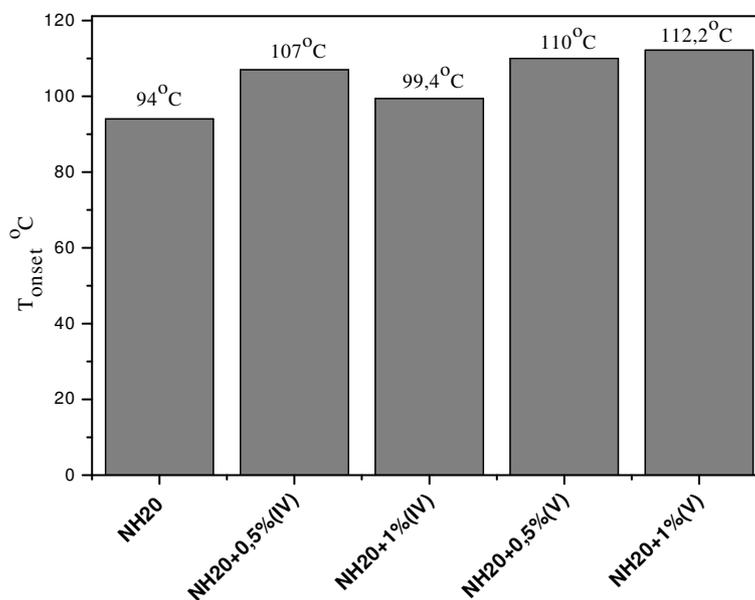


Figura 143: Curva TG/DTG do óleo NH20 + 1 % do produto V em atmosfera de Ar.

Para visualização mais adequada dos resultados referentes à eficácia antioxidante dos compostos **IV**, **V** nos óleos NH10 e NH20, as T_{onset} estão apresentadas na Figura 144.a e b, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 144: (a) Gráfico T_{onset} nas amostras do óleo NH10 + aditivo; (b) Gráfico T_{onset} nas amostras do óleo NH20 + aditivo.

De acordo com as curvas TG/DTG para os óleos NH10 e NH20 na presença e ausência dos aditivos, como ilustra a Figura 133.a e b, foi possível observar a eficácia dos compostos fosforados com o aumento para Tonset dos óleos. Este comportamento sugere a inibição na formação dos produtos de oxidação, uma vez que os compostos de fósforo atuam na decomposição dos peróxidos e hidroperóxidos formados na etapa de propagação do processo oxidativo, Figura 145. Rios [50], Lopes [51] e Bansal [139], também reportam resultados termogravimétricos e de oxidação de óleos, compatíveis com os resultados apresentados neste trabalho.

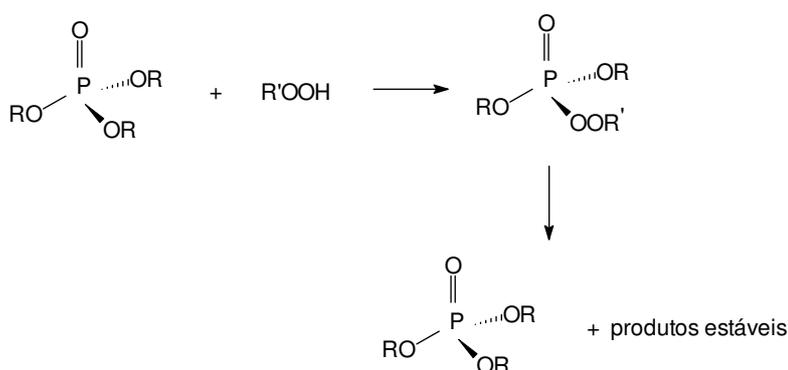


Figura 145: Mecanismo geral de atuação dos compostos fosforados, proposto por Neri [82].

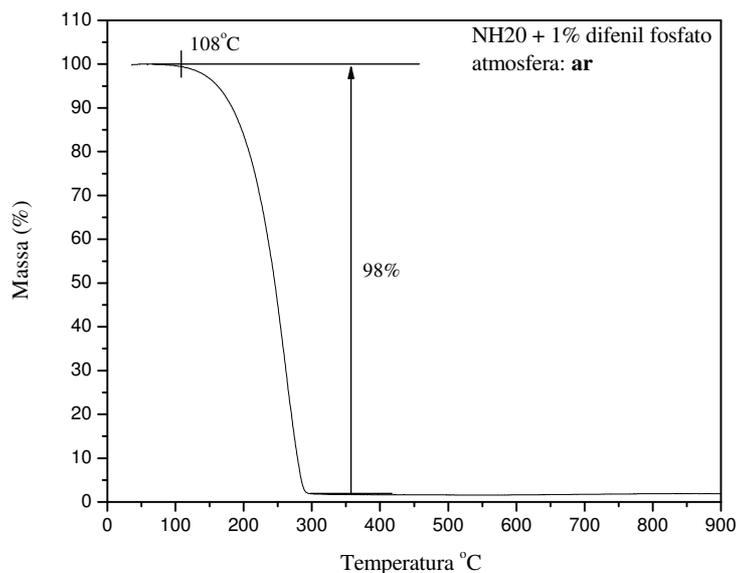


Figura 146: Curva TG do óleo NH20 + 1 % do difenilfosfato em atmosfera de Ar.

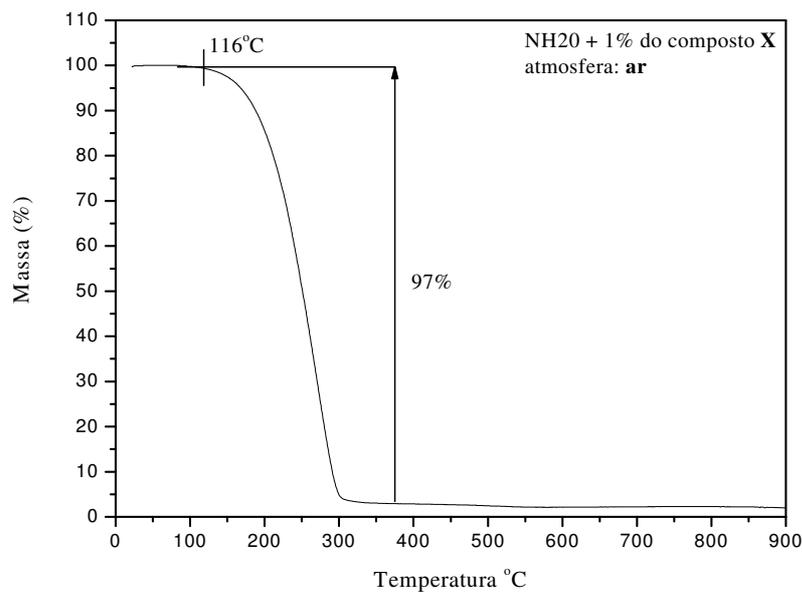


Figura 147: Curva TG do óleo NH20 + 1 % do composto **X** em atmosfera de Ar.

As Figuras 146 e 147 apresentam as curvas TG para as amostras: NH20 + 1% do produto comercial difenilfosfato e NH20 + 1% do composto **X**. Pode-se observar que os compostos sintetizados neste trabalho mostram-se compatíveis e até superiores, quando comparados ao comercial difenilfosfato em termos de aumento para Tonset.

De forma análoga aos compostos **XI** e **XII**, o composto **X** apresenta atividade antioxidante uma vez que adicionado ao óleo NH20, aumentou a Tonset do mesmo para 116 °C, seguindo comportamento similar aos compostos de mesma classe, analisados por DTA.

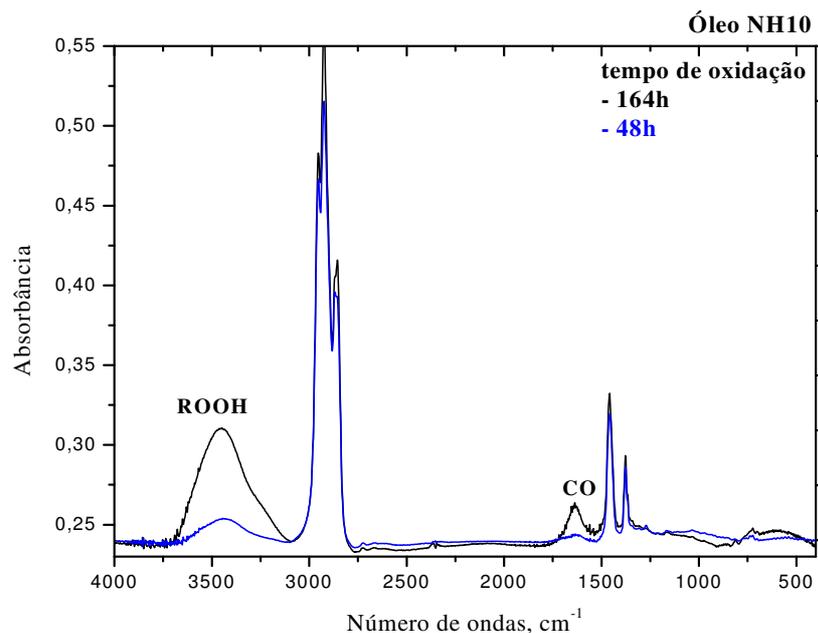


Figura 148: Espectro de infravermelho do óleo NH10 após teste de oxidação acelerada, (a) após 48h, (b) após 164h.

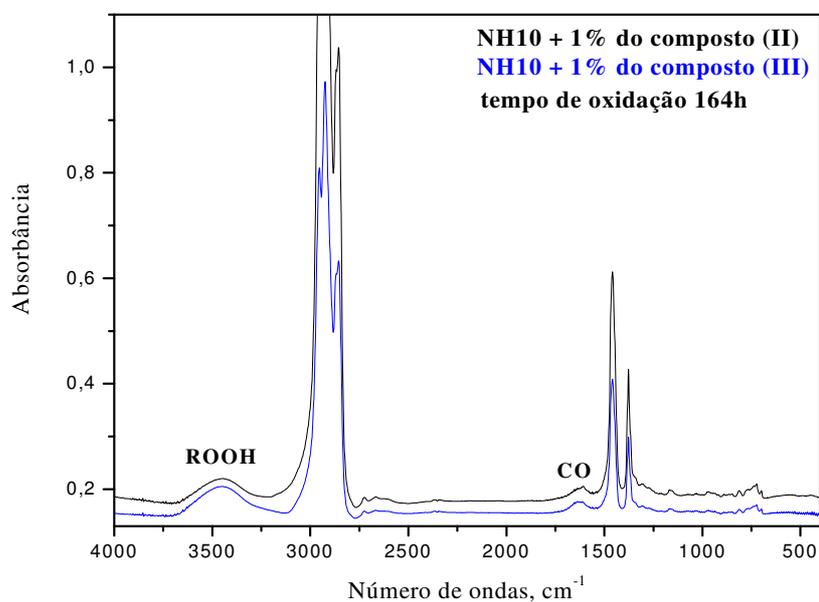


Figura 149: Espectro de infravermelho das amostras do óleo NH10 + 1% dos compostos (II) e (III) após teste de oxidação acelerada (tempo de oxidação: 164h)

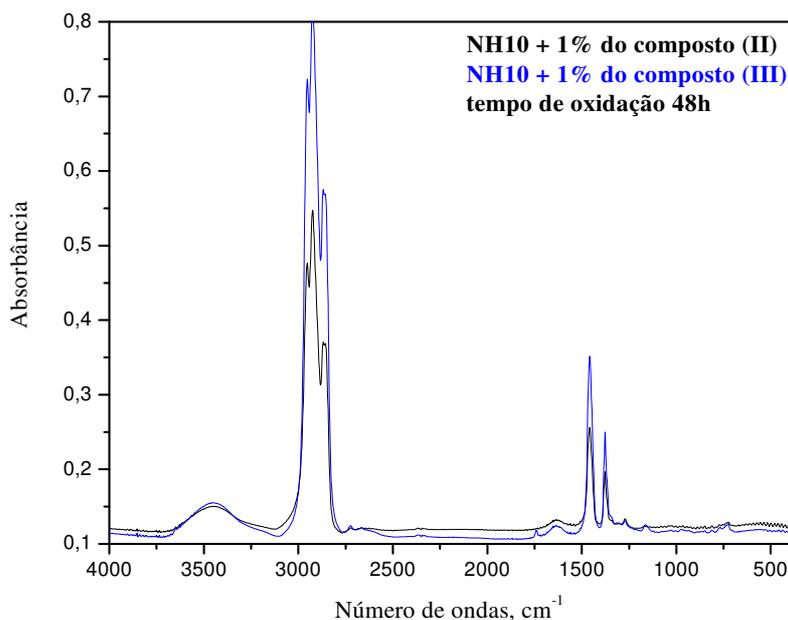


Figura 150: Espectro de infravermelho das amostras do óleo NH10 + 1% dos compostos (II) e (III) após teste de oxidação acelerada (tempo de oxidação: 48h).

Tabela XXVIII. Avaliação da capacidade antioxidante dos compostos II, III e IRGANOX, pelo método de oxidação acelerada.

Amostra	CO	ROOH
	Aa/Ana	Aa/Ana
NH10 (tempo de oxidação 48h)	1,000	1,000
NH10 (tempo de oxidação 164h)	1,000	1,000
NH10 + 1 % do composto (II) – 48h	0,352	0,318
NH10 + 1 % do composto (II) – 164h	0,643	0,504
NH10 + 1 % do composto (III) – 48h	0,268	0,341
NH10 + 1 % do composto (III) – 164h	0,594	0,515
NH10 + 1 % do composto (IRGANOX) – 48h	0,268	0,386
NH10 + 1 % do composto (IRGANOX) – 164h	0,604	0,571

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 148, 149, 150 e Tabela XXVIII é possível verificar a eficácia dos compostos **II** e **III** na inibição da formação de compostos de oxidação, bandas de ROOH e CO. Nesta etapa, foram realizados dois experimentos: o 1º de acordo com o método ASTM D-2440, ou seja, 164h de oxidação, e o 2º com 48h de oxidação, os resultados são expressos através da relação das áreas das bandas A_a/A_{na} [6]. A Tabela supracitada apresenta a relação entre as áreas das bandas A_a (área do óleo aditivado)/ A_{na} (área do óleo não aditivado), como método de avaliação da capacidade de inibição dos compostos de oxidação.

De acordo com os valores apresentados, observa-se que o composto **III** mostrou eficácia compatível com o comercial IRGANOX, nos dois experimentos, na diminuição da área das bandas de ROOH e CO. O composto **II** também apresenta significativa eficácia na redução dos compostos de oxidação, verificando mais uma vez a atividade antioxidante dos compostos sintetizados neste trabalho.



CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6. CONCLUSÕES

6.1. Síntese dos compostos (II-XII)

As reações para obtenção dos compostos fenólicos (II, III) e organofosforados (IV – XII) apresentam-se como reações de mecanismos simples, como alquilação de Friedel-Crafts e substituição nucleofílica bimolecular [70], respectivamente. Os rendimentos apresentados na etapa de determinação por cromatografia gasosa também foram promissores tendo em vista a faixa de conversão entre 41 – 80%.

Os fosfitos mostraram rendimentos inferiores a alguns fosfatos justificados pela capacidade destes converterem a P^V. Entretanto, pode-se verificar que este inconveniente é compensado pela eficácia antioxidante destes compostos nos óleos NH10 e NH20, comprovando um comportamento já conhecido dos fosfitos [141, 142, 143], pois estes compostos atuam na etapa inicial, seqüestrando parte do O₂ do meio convertendo-se de P^{III} a P^V e, após conversão, decompondo os peróxidos e hidroperóxidos.

Um fator relevante a ser comentado é que todas as sínteses contemplam como matéria-prima, um subproduto da indústria de beneficiamento da ACC, satisfazendo o 7º princípio de uma das mais importantes correntes ambientais atuais que é a “Química Verde”. Tal princípio expressa que *“Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não renováveis”* [21].

6.2. Viabilidade econômica

Foram calculados custos aproximados, em termos de matéria-prima gasta, para síntese de 1 g de cada produto. Os resultados estimados para a classe dos fosfatos apresentaram resultados promissores, principalmente os compostos (3-*n*-pentadecil)fenil-dietil fosfato e (3-*n*-pentadecil)fenil-difenil fosfato com custos da ordem de R\$ 8,85 e R\$ 9,74 respectivamente.

Os derivados dos precursores **II** e **III** mostraram valores significativos quando comparados ao comercial difenilfosfato, em função dos precursores **II** e **III** serem oriundos da derivação química do cardanol hidrogenado. Porém, tais compostos apresentam uma boa potencialidade antioxidante, além de fazerem parte de uma classe de compostos de aplicação muito vasta na área da Tribologia [78, 79].

Já os fosfitos, usualmente mais caros, requerem maiores cuidados antes, durante e após o processo sintético. Os compostos **X**, **XI** e **XII** apresentaram elevado custo quando comparados aos comerciais análogos (ex: trifenilfosfite), justificados pelo alto custo do ligante (dietil clorofosfite, 95%). Uma característica importante de todos os organofosforados sintetizados é o fato destes serem óleo, facilitando a solubilidade em óleos lubrificantes.

6.3. Avaliação da estabilidade térmica

As análises térmicas: TG/DTG e DSC permitiram concluir que: **(1)** os compostos fenólicos derivados do LCC apresentaram acentuada estabilidade térmica em atmosferas de Ar e N₂; **(2)** satisfazem a um dos requisitos do setor automotivo por apresentarem T_{onset} superiores a temperatura de trabalho dos automóveis, aproximadamente 100°C; **(3)** mostraram perfis de estabilidade compatíveis com os comerciais BHT e IRGANOX.

A estabilidade dos alquilfenóis sintetizados pode ser atribuída aos substituintes *terc*-butila e *terc*-amila presentes na posição *orto* do anel aromático, favorecendo a estabilidade dos híbridos de ressonância dos íons ortossusstituídos. Os perfis calorimétricos dos compostos fenólicos foram compatíveis com as transições endotérmicas apresentadas para sólidos e óleos desta classe. Os fenômenos relacionados foram de fusão, vaporização e decomposição.

Os ésteres de fosfato apresentaram estabilidade térmica bastante significativa sugerida pela característica estável da ligação P-O-C. Os compostos **IV** e **VI** apresentam T_{onset} com valores inferiores para o primeiro evento sugerido pela quebra da ligação O-C₂H₅. De forma semelhante aos fenólicos, os compostos fosforados analisados, satisfizeram a uma das exigências requeridas pelo setor automotivo, uma vez que a

grande maioria dos compostos possui T_{onset} da ordem de 200 °C. Tais compostos apresentaram transições endotérmicas relacionadas aos fenômenos de vaporização e decomposição química.

Os fosfitos apresentaram um único pico endotérmico provavelmente, relacionado às transições endotérmicas relativas aos fenômenos de vaporização e decomposição química. Para estes compostos a hipótese de superposições de picos foi levantada pelo fato dos respectivos fosfatos apresentarem duas transições bem definidas, a 1ª relacionada à vaporização e a 2ª a decomposição química. Outro fator importante que sustenta a hipótese é que os fosfitos orgânicos análogos, como exemplo, têm-se o trifenil fosfito [140] apresenta temperatura de ebulição em 360 °C.

Quanto à avaliação por DTA, os compostos **X**, **XI** e **XII** mostraram dois eventos térmicos podendo ser relacionados às decomposições térmicas e oxidativas, as T_{onset} para o 1º evento variaram em torno de 310 – 317 °C.

6.4. Avaliação da atividade antioxidante

Nesta etapa do trabalho a atividade dos compostos sintetizados foi avaliada por TG/DTG, DTA e ensaio de oxidação acelerada, o qual se pode concluir que:

- (1) A inserção dos compostos I, II e III, ao óleo NH20 aumentou à resistência a degradação térmica pelo deslocamento da T_{onset} . Dentre os compostos sintetizados, o composto **III** foi o que apresentou a melhor atividade antioxidante, nas condições de análise em DTA, ainda nesta análise, verificou-se que os compostos I, II e III apresentaram atividade antioxidante superior aos comerciais BHT e IRGANOX;
- (2) Ainda analisando por DTA em atmosfera oxidativa verificou-se que a inserção dos organofosforados ao óleo NH20 também aumentou à resistência a degradação térmica pelo deslocamento da T_{onset} . O composto **IX** foi o que apresentou a melhor atividade antioxidante, nestas condições de análise;
- (3) A inserção dos fosfitos ao óleo NH20 aumentou significativamente à resistência a degradação térmica pelo deslocamento para T_{onset} . De acordo com a literatura[141, 142], tais compostos atuam como excelentes antioxidantes em substratos orgânicos, capturando o oxigênio do meio, pela passagem de fosfitos

- a fosfatos e após conversão, atuam decompondo os peróxidos e hidroperóxidos. Dentre os compostos sintetizados, o composto **XII** foi o que apresentou a melhor atividade antioxidante, nas condições de análise em DTA;
- (4) De acordo com as análises termogravimétricas (TG/DTG) foi possível concluir a eficácia dos organofosforados em função do aumento para T_{onset} dos óleos NH10 e NH20 de 10 °C em média, evidenciando suas características antioxidantes. Este comportamento sugere a inibição na formação de peróxidos e hidroperóxidos inerentes aos compostos de fósforo;
- (5) Com os resultados obtidos do ensaio de oxidação acelerada é possível verificar a eficácia dos compostos **II** e **III** na inibição da formação de compostos de oxidação, bandas de ROOH e CO. De acordo com os valores apresentados para a relação A_a/A_{na} , observa-se que o composto **III** mostrou eficácia compatível com o comercial IRGANOX, para os dois experimentos (48h e 164h de oxidação), na diminuição da área das bandas de ROOH e CO. O composto **II** também apresenta significativa eficácia na redução dos compostos de oxidação, verificando mais uma vez a atividade antioxidante dos alquilfenóis sintetizados neste trabalho.



CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS

7. REFERÊNCIAS

1. Attanasi, O., Berretta, S., Fiani, C., Filippone, P., Mele, G., Saladino, R., **2006**, *Tetrahedron*, 62, 6113.
2. Dantas, C. T. N., Dantas, M. S. G.; Dantas Neto, A. A.; D'ornellas, C. V., Querioz, L. R., **2003**. *Fuel*, 82, 1465.
3. Rios, M. A. F. Síntese de um Antioxidante Fosforado derivado do Cardanol Hidrogenado. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza/CE, **2004**.
4. Rodrigues, F. H. A., Feitosa, J. P. A., Ricardo, N. M. P. S., França, F. C. F., Carioca, J. O. B., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17(2), 265.
5. Trevisan M T, Pfundstein B, Haubner R, Würtele G, Spiegelhalder B, Bartsch H, Owen R W., *Food Chem Toxicol.*, **2006**, 44, 188.
6. Neto, R. C. R., Lima, D. O., Pinheiro, T. D. S., Almeida, R. F., Dantas, T. N. C., Dantas, M. S. G., Araújo, M. A. S., Jr., C. L. C., Azevedo, D. C. S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 7428.
7. Ramalho, V. C., Jorge, N., *Quím. Nova*, **2006**, 29(4), 755.
8. Fox, N. J., Stachowiak, G.W., *Trib. Int*, **2007**, 40, 1035.
9. Barreiros, A. L. B. S., David, J. M., David, J. P., *Quim. Nova*, **2006**, 29(1), 113.
10. Sharma, B. K., Perez, J. M., Erhan, S. Z., *Energ. Fuel*, **2007**, 21, 2408.
11. Verdu, J., Rychly, J., Audouin, L., *Polym. Degrad. Stabil*, **2003**, 79, 503.
12. Sung, D., Gellman, A. J., *Trib. Int*, **2002**, 35, 579.
13. Costanzi, S., R. Farris, Girelli, D., *Polym. Degrad. Stabil*, **2001**, 73, 425.
14. Mar'in, A., Greci, L., Dubs, P., *Polym. Degrad. Stabil*, **2002**, 76, 489.
15. Jansson, K. D., Zawodny, C. P., Wampler, T. P., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 79, 353.
16. Changa, T. C., Yua, P. Y., Honga, Y. S., Wub, T. R., Chiub, Y. S., *Polym. Degrad. Stabil*, **2002**, 77, 29.
17. Júnior, D. R., Botelho, J. O. B., Fiol, F. S., Franco, Y. O., *Saúde Rev.*, **2004**, 6(14), 53.
18. Santos, V. M. R., Donnici, C. L., DaCosta, J. B. N., Caixeiro, J. M. R., *Quim. Nova*, **2007**, 30(1), 159.
19. Domingos, J. B., Longhinotti, E., Machado, V. G., Nome, F., *Quim. Nova*, **2003**,

- 26(5), 745.
20. <http://www.chemsoc.org/networks/gcn/>, acessada em Dezembro de **2007**.
 21. Lenardão, E. J., Freitag, R. A., Batista, A. C. F., Dabdoub, M. J., Silveira, C. C., *Quim. Nova*, **2003**, 26(1), 123.
 22. Kumar, P. P., Paramashivappa, R., Vithayathil, P. J., Rao, P. V. S., Rao, A. S., *J. Agr. Food Chem.*, **2002**, 50, 4705.
 23. Lopes, A.A.S., Síntese de um Aditivo Tiofosforado a partir do Líquido da Casca da Castanha de Caju (*Anacardium occidentale* Linn). Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza/CE, **2005**.
 24. Patel, R. N., Bandyopadhyay, S., Ganesh, A., *J. Chromatogr. A.*, **2006**, 1124, 130.
 25. Attanasi, O.A.; Del Sole, R.; Filippone, P.; Ianne, R.; Mazzetto, S.E.; Mele, G.; Vasapollo, G., *Synlett*, **2004**, 12, 243.
 26. Mazzetto, S. E., Síntese, Caracterização – Química Fina e Desenvolvimento de Novos Materiais a partir do Líquido da Casca da Castanha de caju (LCC), um fonte natural e renovável. Relatório de Pós-doutorado – Università Degli Studi Di Urbino. Itália, **2003**.
 27. Dantas, M. S. G., Obtenção de Antioxidante a partir de Derivados do LCC. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, **2000**.
 28. <http://bama.ua.edu/~cgm/>, acessada em Janeiro de **2008**.
 29. Sanseverino, A. M., *Quim. Nova*, **2000**, 23 (1), 102.
 30. <http://www.sindicaju.org.br/site/exportacao.html>, acessada em Janeiro de **2008**.
 31. Comunicado da Companhia Nacional de Abastecimento-Conab/MOC N° 028, de 11/12/**2007**.
 32. <http://www.cascaju.com.br/>, cotação recebida em Janeiro de **2008** do commercial manager Péricles Leandro.
 33. Prado, A. G. S., *Quim. Nova*, **2003**, 26(5), 738.
 34. <http://www.herbario.com.br/dataherb13/0302caju.htm>, acessada em Janeiro de **2008**.
 35. Gedam, P. H., Sampathkumaran., *Prog. Org. Coat.*, **1986**, 14, 115.
 36. Phani Kumar, P., Paramashivappa, R., Vithayathil, P. J., Subba Rao, P. V., Srinivasa Rao, A., *J. Agr. Food Chem.*, **2002**, 50, 4705.

37. R.L. Smith Jr., R. L., Malaluan, R. M., Setianto, W. B., Inomata, H., Arai, K., *Bioresour. Technol.*, **2003**, 88, 1.
38. Junior, H. S. F., *Rev. Econ. Nordeste*, **2006**, 37(4), 550.
39. Patel, R. N., Bandyopadhyay, S., Ganesh, A., *Bioresour. Technol.*, **2006**, 97, 847.
40. Tyman, J. H. P., Tychopoulos, V., Colenutt, B. A., *J. Chromatogr.*, **1981**, 213, 287.
41. Paramashivappa, R., Kumar, P. P., Vithayathil, P. J., Rao, P. V. S., Rao, A. S., *J. Agr. Food Chem.*, **2001**, 49, 2548.
42. Rodrigues, F. H. A., Ação Antioxidante de Derivados do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) sobre a Degradação Termooxidativa do Poli (1,4-*cis*-isopreno). Tese de Doutorado – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza/CE, **2006**.
43. Gedam, P. H., Samparkkumaran. P. S., Sivasamban., *Ind. J. Chem.*, **1972**, 10, 388.
44. Avellar, I. G. J., Godoy, K., Magalhães, G. C., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2000**, 11, 22.
45. Kim, Y. H., Won, K., Kwon, J. M., Jeong, H. S., Park, S. Y., An, E. S., Song, B. K., *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **2005**, 34, 33.
46. Attanasi, O. A., Filipone, P., Balducci, S., *Gazz. Chim. Ital.*, **1991**, 121, 487.
47. Bewley, T., *U.S Pat.* 630987, **1948**.
48. Menon, A. R. R., Pillai, C. K. S., Nando, G. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 51, 2157.
49. Rios, M. A. S., Leite, F., Santiago, S. N., Lopes, A. A. S., Abreu, K. V., Carioca, J. O. B., Mazzetto, S. E., *Rev. Quim. Brasil*, **2007**, 1(2), 41.
50. Lopes, A. A. S., Carneiro, E. A., Mazzetto, S. E., Rios, M. A. S., Carioca, J. O. B., Filho, J. J. H., Barros., G. G., *Braz. J. Chem. Eng.*, **2008**, 25(1), 1.
51. Façanha, M. A. R., Mazzetto, S. E., Carioca, J. O. B., Barros, G. G., **2007**, *Fuel*, 86, 2416.
52. Himejima, M., Kubo, I., *J. Agric. Food Chem.*, **1991**, 39, 418.
53. Short, E. L., Tychopoulos, V., Tyman, J. P. H., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1992**, 53, 389.
54. Morais, S. M., Beezer, A. E., Ashby, J., Bolton, R., *Int. J. Pharm.*, **1990**, 66,

- 107.
55. Klemchuck, P. P., Antioxidants, In: Úllmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5ª ed., V. A3, 507, **1999**.
56. Basfar, A. A., Abel-aziz, M. M., Mofti, S., *Polym. Degrad. Stab.*, **1999**, 66, 191.
57. Carreteiro, R. P., Moura, C. R. S., Em: Lubrificantes e Lubrificação, Makron Books, São Paulo, **1998**.
58. Hissa, R., Em: Tecnologia de Graxas Lubrificantes, 1ª ed., Texaco, Brasil, **1991**.
59. Hu, J. Q., Wei, X. Y., Yao, J. B., Han, L., Zong, Z. M., *Tribol. Int.*, **2006**, 39, 1469.
60. Raymundo, M. S., Paula, M. M. S., Franco, C., Fett, R., *LWT*, **2007**, 40, 1133.
61. Adams, M. J., Romeo, M. J., Rawson, P., *Talanta*, **2007**, 73, 629.
62. Koh, C. S., Butt, J. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 524.
63. Maxwell, S. R., *J. Nutr. Rev.*, **1994**, 49, 345.
64. Halliwell, B., *J. Nutr. Rev.*, **1994**, 52, 253.
65. Pryor, W. A., Em: Introdução ao Estudo dos Radicais Livres, Edgar Blücher, São Paulo, **1966**
66. Mecânica/Lubrificação, COM-Programa de Certificação de Pessoal de Manutenção, Companhia Siderúrgica de Tubarão, SENAI, Espírito Santo, **2000**.
67. Klemchuk, P. P., In: Antioxidants, Ciba Corporation, New York, **1985**.
68. <http://www.nutricaoclinica.com.br/content/view/447/16/>, acessada em Janeiro de **2008**.
69. Morrison, R. T., Boyd, R. N., Em: Química Orgânica, 12ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1995**.
70. Solomons, T. W. G. Em *Química Orgânica*; 6ª ed., LTC: Rio de Janeiro, **1996**
71. Lorenc, J. F., Lambeth, G., Schrepfer, W., Chemicals, In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4ª ed., V. 2, 113, **1992**.
72. Kajiyama, T., Ohkatsu, Y., *Polym. Degrad. Stab.*, **2002**, 75, 535.
73. Howard, J. A., Ingold, K. U., *Can. J. Chem.*, **1963**, 41, 2800.
74. Nishiyama, T., Sugimoto, T., Miyamoto, N., Uezono, M., Nakajima, Y., *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, 70, 103.
75. Schwetlick, T. K., Pionteck, D. S., Habicher, W. D., *Polym. Degrad. Stab.*, **1988**, 22, 357.
76. Rios, M. A. S., Gonçalves, J. R., Lopes, A. A. S., Mazzetto, S. E., *Rev. Quim.*

- Brasil*, **2008**, 2(2), XX.
77. Rios, M. A. S., Arrais, G. B., Mazzetto, S. E., Carioca, J. O. B., *Rev. Quim. Brasil*, **2008**, 1(2), XX.
78. Minami, I., Kikuta, S., Okabes, H., *Trib. Int.*, **1998**, 31, 305.
79. Schumacher, R., Zinke, H., *Trib. Int.*, **1997**, 30, 199.
80. Antony, R., Pillai, C. K. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 49, 2129.
81. <http://www.vulcanizar.com.br/>, acessada em Janeiro de **2008**.
82. Neri, C., *La Chim. l'Ind.*, **1997**, Novembre, 1223.
83. Gianello, R., Libinaki, R., Azzi, A., Gavin, P. D., Negis, Y., Zingg, J. M., Holt, P., Keah, H. H., Griffey, A., Smallridge, A., West, S. M., Ogru, E., *Free Radical Biol. Med.*, **2005**, 39, 970.
84. Földes, E., Maloschik, E., Kriston, I., Staniek, P., Pukánszky, B., *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, 91, 479.
85. Ouyang, C., Wang, S., Zhang, Y., Zhang, Y., *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, 91, 795.
86. Attanasi, O., Filippone, P., Grossi, M., *Phosp. Sulf.*, **1988**, 25, 63.
87. Pillai, C. K. S., Prasad, V. S., Sudha, J. D., Bera, S. C., Menon, A. R. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, 41, 2487.
88. Willermet, P. A., Dailey, D. P., Carter, R. O., Schmitz, P. J., Zhu, W., *Tribol. Int.*, **1995**, 7, 177.
89. Gerência Industrial/Área de Tecnologia de Lubrificantes (ATEC); Lubrificantes Fundamentos e Aplicações; PETROBRAS DISTRIBUIDORA S. A., material oferecido no curso ministrado na Universidade Federal do Ceará (UFC) em Novembro **2000**.
90. Lee, J. D., Em: Química Inorgânica; 4ª ed., Edgard Blüger, São Paulo, **1996**.
91. <http://www.sigma-foco.scire.coppe.ufrj.br/UFRJ/SIGMA/>, acessada em Janeiro de **2008**.
92. Morrison, R. T., Boyd, R. N., Em: Química Orgânica, 12ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1995**.
93. <http://server2.iq.ufrj.br/larhco/pesq-04.html>, acessada em Janeiro de **2008**.
94. <http://www.lubrificantes.net/ole-003.htm>, acessada em Janeiro de **2008**.
95. Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J. In: Spectrometric Identification of Organic Compounds; 7th ed., John Wiley & Sons, Inc.; New York, **2005**.

96. Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, I., Denney, R. C., Em: Vogel Análise Química Quantitativa, 5ª ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, **1992**.
97. Gil, V. M. S., Geraldos, C. F. G. C., Em: Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos Métodos e Aplicações, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1987**.
98. Collins, G. L. B., Pieirina, S. B., Em: Introdução aos métodos cromatográficos, 7ª ed., UNICAMP, São Paulo, **1997**.
99. http://www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/cagced_2/cagced_2.htm, acessada em Janeiro de **2008**.
100. Haines, P. J., In: Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems, 1ª ed., Blackie Academic & Professional, New York, **1995**.
101. Wendlandt, W. W., In: Thermal Methods of Analysis, Interscience Publishers, New York, **1964**.
102. Cavalheiro, E. T. G., Ionashiro, M., Breviglieri, S. T., Marino, G., Chierice, G. O., *Quim. Nova*, **1995**, 18(3), 305.
103. Bernal, C., Couto, A. B., Breviglieri, S. T., Cavalheiro, E. T., *Quim. Nova*, **2002**, 25(5), 849.
104. Faria, E. A., Leles, M. I. G., Ionashiro, M., Zuppa, T. O., Filho, N. R. A., *Eclat. Quim.*, 2002, 27, 00.
105. <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/Estabilidade Termica9.pdf>, acessada em Janeiro de **2008**.
106. Araújo, E. B., *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **1997**, 19(3), 325.
107. Regulamento técnico ANP (Agência Nacional do Petróleo) nº. 004/**1999**.
108. Ohkatsu, Y., Nishiyama, *Polym. Degrad. Stabil*, **2000**, 67, 313.
109. Catálogo Ciba Specialty Chemicals, Abril, **1996**.
110. Catálogo Ciba Specialty Chemicals, Julho, **1997**.
111. <http://www.qmc.ufsc.br/quimica/index.html>, acessada em Novembro de **2007**.
112. Oliveira, A. R. M., Simonelli, F., Marques, F. A., Clososki, G. C., Oliveira, M. A. F. C., Lenz, C. A., *Quim. Nova*, **1999**, 22(6), 854.
113. <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/friedel-crafts-alkylation.shtm>, acessada em Dezembro de **2007**.
114. Piekutowska, M., Pakulski, Z., *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 8482.
115. Seiceira, R. C., Higa, C. M., Barreto Jr., A. G., Silva, J. F. C., *Thermochim.*

- Acta*, **2005**, 428, 101.
116. Catalog 52, Ohio Valley Specialty Chemical, **2002**.
117. Airoidi, C., Farias, R. F., *Quim. Nova*, **2000**, 23(4), 496.
118. Prado, A; G. S., Faria, E. A., Padilha, P. M., *Quim. Nova*, **2005**, 28(3), 544.
119. Santos, E. H. Preparação, Estrutura e Propriedades de Adutos de Ácido Sorbico com Ferro Carbonil Fosfinas e Fosfitos. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP, **1981**.
120. Sintoni, M. Estudo de Espectrometria de Massa e Mises de Fosfatos de Dietilfenila Substituídos relacionados à Paraoxon. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP, **1985**.
121. Jansson, K. D., Zawodny, C. P., Wampler, T. P., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 79, 353.
122. <http://www.eletojaragua.com.br/?system=news&action=read&id=689>, acessada em Janeiro de **2008**.
123. Jham, G. N., Fernandes, S. A., Garcia, C. F., *Quim. Nova*, **2007**, 30(7), 1529.
124. SOARES, L. M. V. S., *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, **2001**, 60(1), 79.
125. http://www.chemkeys.com/bra/md/mds_11/cagced_2/anaqua_9/anaqua_9.htm, acessada em Novembro de **2007**.
126. PICELI, P. C., Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, **2005**.
127. NETO, B. B. N., *Quim. Nova*, **2002**, 25(5), 856.
128. Sakakura, A., Katsukawa, M., Ishihara, K., *Org. Lett.*, **2005**, 7(10), 1999.
129. Kargin, Yu. M., Budnikova, Yu. M., Martynov, B. I., Turygin, V. V., *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 507, 157.
130. <http://www.br.com.br/portalbr/>, acessada em Dezembro de **2007**.
131. Kaleli, H., Durak, E., *Ind. Lub. Trib.*, **2003**, 55(3), 121.
132. Gu, G., Shen, X., Qing, F., *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 253, 6980.
133. Fuentes, M. J., Font, R., Go´mez-Rico, M. F., Marti´n-Gullo´n, I., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2007**, 79, 215.
134. Santos, J. C. O. S., Santos, I. M. G., Souza, A. G., Sobrinho, E. V., Jr., V. J. F., Silva, A. J. N., *Fuel*, **2004**, 83, 2393.
135. Elakesh, E. O., Hull, T. R., Price, D., Carty, P., *Polym. Degrad. Stabil*, **2005**, 88,

- 41.
136. Mascolo, G., Rausa, R., Bagnuolo, G., Mininni, G., Tinucci, L., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2006**, 75, 167.
137. Mascolo, G., Rausa, R., G., Mininni, G., Tinucci, L., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2004**, 71, 165.
138. Xiao, J., Hu, Y., Yang, L., Cai, Y., Song, L., Chen, Z., Fan, W., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2006**, 91, 2093.
139. Bansal, V., Dohhen, K. C., Sarin, R., Sarpal, A. S., Bhatnagar, A. K., *Tribol. Int.*, **2002**, 335, 819.
140. <http://www.chemexper.com/search/cas/101020.html>, acessada em Janeiro de **2008**.
141. Bauer, I., Habicher, W. D., Korner, S., Malaika, S. A., *Polym. Degrad. Stabil.*, **1997**, 77, 217.
142. Bauer, I., Habicher, W. D., Rautenberg, C., Malaika, S. A., *Polym. Degrad. Stabil.*, **1995**, 48, 427.
143. Ortuoste, N., Allen, N. S., Papanastasiou, M., McMahon, A., Edge, M., Johnson, B., Keck-Antoine, K., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2006**, 91, 195.
144. Godinho, T. S. C., Leda, M., Canela, M. C., *Quim. Nova*, **2003**, 26(6), 931.



CAPÍTULO 8 – PUBLICAÇÕES

8. PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO

8.1-Publicações em revista com corpo editorial

1. Rios, M. A. S., Gonçalves, J. R., Lopes, A. A. S., Mazzetto, S. E., *Rev. Quim. Brasil*, **2008**, 2(2), XX.
2. Lopes, A. A. S., Carneiro, E. A., Mazzetto, S. E., Rios, M. A. S., Carioca, J. O. B., Filho, J. J. H., Barros., G. G., *Braz. J. Chem. Eng.*, **2008**, 25(1), 1.
3. Rios, M. A. S., Arrais, G. B., Mazzetto, S. E., Carioca, J. O. B., *Rev. Quim. Brasil*, **2008**, 1(2), XX.
4. Façanha, M. A. R., Mazzetto, S. E., Carioca, J. O. B., Barros, G. G., **2007**, *Fuel*, 86, 2416.
5. Rios, M. A. S., Leite, F., Santiago, S. N., Lopes, A. A. S., Abreu, K. V., Carioca, J. O. B., Mazzetto, S. E., *Rev. Quim. Brasil*, **2007**, 1(2), XX.
6. Rios, M. A. R., Mazzetto, S. E., Modificação Química do LCC Proporciona a Inclusão de um Subproduto do Caju no setor de Química Fina. Artigo técnico publicado no site toda fruta **2007**

8.2- Trabalhos apresentados em congressos nacional e internacional

1. 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. *30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP*, **2007**.
2. Oliveira, L. D. M., Mazzetto, S. E., Carioca, J. O. B., Lopes, A. A. S., Rios, M. A. S., Abreu, K. V., Obtenção E Funcionalidade De Aditivos De Lubricidade; Derivados Do Lcc. *30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP*, **2007**.
3. Rios, M. A. S., Santiago, S. N., Lopes, A. A. S., Abreu, K. V., Carioca, J. O. B., Mazzetto, S. E., Avaliação da estabilidade térmica de compostos fenólicos derivados do 3-n-PDF por TG/DTG. *I Congresso Norte – Nordeste de Química, Natal/RN*, **2007**.

4. Rios, M. A. S., Santiago, S. N., Mazzetto, S. E., Biodiversidade Regional: Lcc Como Precursor De Aditivos Organofosforados Na Aplicação Em Insumos Petroquímicos. VII Encontro de Pesquisa e Pós-Graduação (VII ENPPG) / VII Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica (VII ENICIT) / I Simpósio de Inovação Tecnológica (I SIMPIT), Fortaleza/CE, **2007**.
5. Rios, M. A. S., Mazzetto, S. R., Hydrogenated Cardanol - A versatile raw material for *Green Chemistry*., 3rd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENT, 22-25 May **2008**, Athens, Greece. (*Escolhido para apresentação oral*)
6. Oliveira, L. D. M., Mazzetto, S. E., Carioca, J. O. B., Rios, M. A. S., Lopes, A. A. S., Silveira, E. R., The use of NMR (¹H, ¹³C, ³¹P) to characterize lubricity additives derived from Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), 11th NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE USERS MEETING/WORKSHOP: NMR IN SOUTH AMERICA., Rio de Janeiro, **2007**.
7. Brandão, M. G. A., Abreu, K. V., Santiago, S. N., Rios, M. A. S., Oliveira, L. D. M., Mazzetto, S. E., Alves, C. R., Avaliação da Estabilidade Térmica de Constituintes da Casca da Castanha de Caju via Análise Térmica., XII Semana Universitária da UECE, Fortaleza/CE, **2007**.
8. Sousa, M. R., Abreu, K. V., Brandão, M. G. A., Oliveira, L. D. M., Rios, M. A. S., Mazzetto, S. E., Alves, C. R., Síntese e Caracterização de Aditivos Fosforados a Partir do Cardanol Insaturado, XII Semana Universitária da UECE, Fortaleza/CE, **2007**.
9. Sousa, M. R., Abreu, K. V., Brandão, M. G. A., Façanha, M. A. R., Oliveira, L. D. M., Alves, C. R., Mazzetto, S. E., Síntese do Dietilclorofosfato e Difetilclorofosfato a partir do cardanol., XLVII Congresso Brasileiro de Química – CBQ, Natal/RN, **2007**.
10. Rios, M. A. S., Lopes, A. A. S., Girão, F. A. L., Mazzetto, S. E., ANTIOXIDANT PROPERTIES OF PHENOLIC COMPOUNDS DERIVATIVES FROM HYDROGENATED CARDANOL, COBEQ **2008**.
11. Rios, M. A. S., Santiago, S. N., Lessa, T. N., Girão, F. A. L., Mazzetto, S. E., Emprego da análise térmica (TG/DTG) na avaliação da potencialidade antioxidante de compostos organofosforados em óleos naftênicos., CBTERMO **2008**.

8. 3- *Co-orientações.*

1. Aluna Marica Rodrigues de Sousa, Título do trabalho: Síntese de um Organofosforado a partir do Cardanol, **2006**.
2. Aluna Katiany do Vale Abreu, Título do trabalho: Síntese e Caracterização de um Antioxidante Organofosforado do LCC, **2007**.



ANEXO I

Para purificação do cardanol hidrogenado (**I**) fez-se necessário um processo de separação em coluna cromatográfica, utilizando-se como adsorvente sílica gel e como eluente hexano. Por se tratar de um produto de alto valor agregado, para redução dos gastos com a compra do adsorvente sílica gel, reproduziu-se uma metodologia referenciada na literatura [147], com algumas modificações, para recuperação do adsorvente.

Metodologia para purificação do adsorvente

1° - Lavagem com água (no mínimo 6x) para retirada de todo solvente residual, proveniente do processo de purificação em coluna, Figura 151;



Figura 151: Processo de lavagem com água para retirada do solvente residual.

2° - Tratamento com hipoclorito de sódio: 48h de permanência do reagente no material, Figura 152;



Figura 152: Tratamento com hipoclorito de sódio.

3° - Lavagem com água (no mínimo 4x) para retirada do hipoclorito de sódio e posterior adição do permanganato de potássio, permanência do reagente no material – 48h, Figura 153;



Figura 153: Tratamento com permanganato de potássio.

4° - Lavagem com água (no mínimo 10x) para retirada do permanganato de sódio e posterior adição do ácido oxálico, permanência do reagente no material – 72h, Figura 154;



Figura 154: Tratamento com ácido oxálico.

5° - Última etapa do processo, secagem em estufa a uma temperatura controlada (120 °C), Figura 155;



Figura 155: Secagem em estufa.

ANEXO II

PLANILHAS ELETRÔNICAS DE CÁLCULO

Todas as planilhas eletrônicas de cálculo foram desenvolvidas utilizando o programa da Microsoft Office Excel 2003, as Tabelas XXIX-XXXVII apresentam os dados referentes a cada síntese.

Tabela XXIX: Planilha 1 - dados referentes à síntese do composto **IV**

Resposta (Área)	C (ppm)	Conversão (%)	tempo (min)
100.223,0000	512,7531	0,0000	0
72.580,0000	376,6742	26,5389	8
41.000,0000	221,2145	56,8575	16
35.513,0000	194,2036	62,1253	24
30.421,0000	169,1370	67,0139	32
24.836,0000	141,6436	72,3759	40
24.445,0000	139,7188	72,7513	48
23.640,0000	135,7560	73,5241	56
23.176,0000	133,4719	73,9696	64
19.500,0000	115,3759	77,4987	72
18.626,0000	111,0735	78,3378	80
17.568,0000	105,3533	79,4534	88
16.453,0000	100,3764	80,4240	96
16.689,0000	101,5382	80,1974	104
16.439,0000	100,3075	80,4375	112
16.432,0000	100,2730	80,4442	120

Tabela XXX: Planilha 2 - dados referentes à síntese do composto V

Resposta (Área)	C (ppm)	Conversão (%)	tempo (min)
29.812,0000	166,1391	0,0000	0
20.955,0000	122,5385	26,2434	8
16.416,0000	100,1943	39,6925	16
15.869,0000	97,5015	41,3133	24
12.981,0000	83,2847	49,8705	32
8.355,0000	60,5122	63,5774	40
5.931,0000	48,5795	70,7598	48
5.546,0000	46,6842	71,9005	56
4.189,0000	40,0041	75,9213	64
3.818,0000	38,1778	77,0206	72
3.073,0000	34,5103	79,2280	80
1.872,0000	28,5981	82,7866	88
1.453,0000	26,5355	84,0281	96
1.334,0000	25,9497	84,3807	104
1.356,0000	26,0580	84,3155	112
1.340,0000	25,9793	84,3630	120

Tabela XXXI: Planilha 3 - dados referentes à síntese do composto VI

Resposta (Área)	C (ppm)	Conversão (%)	tempo (min)
27.195,0000	203,1996	0,0000	0
24.707,0000	185,0657	8,9242	8
19.013,0000	143,5646	29,3480	16
15.609,0000	118,7544	41,5578	24
14.514,0000	110,7734	45,4854	32
14.469,0000	110,4454	45,6468	40

14.341,0000	109,5125	46,1059	48
13.093,0000	100,4164	50,5824	56
12.595,0000	96,7867	52,3687	64
11.114,0000	85,9923	57,6809	72
11.042,0000	85,4676	57,9391	80
10.548,0000	81,8670	59,7110	88
9.401,0000	73,5070	63,8252	96
7.724,0000	61,2841	69,8404	104
7.471,0000	59,4401	70,7479	112
7.004,0000	56,0364	72,4230	120
6.447,0000	51,9767	74,4209	128
5.274,0000	43,4272	78,6283	136
5.526,0000	45,2639	77,7244	144
5.595,0000	45,7668	77,4769	152
5.564,0000	45,5409	77,5881	160

Tabela XXXII: Planilha 4 - dados referentes à síntese do composto VII

Resposta (Área)	C (ppm)	Conversão (%)	tempo (min)
23.736,0000	241,0478	0,0000	0
21.873,0000	222,0358	7,8872	8
20.400,0000	207,0037	14,1233	16
19.476,0000	197,5743	18,0352	24
18.199,0000	184,5425	23,4415	32
16.246,0000	164,6120	31,7098	40
15.132,0000	153,2436	36,4260	48
14.049,0000	142,1915	41,0111	56
12.556,0000	126,9554	47,3318	64

12.489,0000	126,2717	47,6155	72
11.451,0000	115,6788	52,0100	80
10.556,0000	106,5453	55,7991	88
10.057,0000	101,4530	57,9117	96
10.024,0000	101,1163	58,0514	104
10.049,0000	101,3714	57,9455	112

Tabela XXXIII: Planilha 5 - dados referentes à síntese do composto VIII

Resposta (Área)	C (ppm)	Conversão (%)	tempo (min)
22.184,0000	225,2095	0,0000	0
17.079,0000	173,1128	23,1326	8
14.415,0000	145,9266	35,2041	16
12.202,0000	123,3428	45,2320	24
11.261,0000	113,7399	49,4960	32
9.802,0000	98,8507	56,1072	40
8.707,0000	87,6762	61,0690	48
8.105,0000	81,5328	63,7969	56
7.646,0000	76,8487	65,8768	64
6.686,0000	67,0518	70,2269	72
6.256,0000	62,6637	72,1754	80
6.020,0000	60,2553	73,2448	88
5.801,0000	58,0204	74,2372	96
5.812,0000	58,1326	74,1873	104
5.862,0000	58,6429	73,9607	112

Tabela XXXIV: Planilha 6 - dados referentes à síntese do composto IX

Resposta (Área)	C (ppm)	Conversão (%)	tempo (min)
20.709,0000	155,9260	0,0000	0
20.059,0000	151,1885	3,0383	8
19.373,0000	146,1885	6,2450	16
18.929,0000	142,9524	8,3204	24
17.254,0000	130,7441	16,1499	32
16.542,0000	125,5546	19,4781	40
15.722,0000	119,5780	23,3111	48
15.494,0000	117,9162	24,3768	56
14.697,0000	112,1072	28,1023	64
14.279,0000	109,0606	30,0562	72
14.802,0000	112,8725	27,6115	80
14.299,0000	109,2064	29,9627	88
14.281,0000	109,0752	30,0468	96
13.649,0000	104,4688	33,0010	104
13.632,0000	104,3449	33,0805	112
13.098,0000	100,4528	35,5766	120
12.698,0000	97,5374	37,4464	128
11.942,0000	92,0273	40,9802	136
11.875,0000	91,5389	41,2934	144
11.889,0000	91,6410	41,2279	152

Tabela XXXV: Planilha 7 - dados referentes à síntese do composto X

Resposta (Área)	C (ppm)	Conversão (%)	tempo (min)
36.718,0000	200,1354	0,0000	0
30.109,0000	167,6011	16,2561	8

30.170,0000	167,9014	16,1061	16
28.468,0000	159,5229	20,2925	24
27.210,0000	153,3302	23,3868	32
26.913,0000	151,8681	24,1173	40
25.880,0000	146,7829	26,6582	48
24.490,0000	139,9403	30,0772	56
22.691,0000	131,0844	34,5022	64
20.437,0000	119,9885	40,0463	72
19.669,0000	116,2079	41,9354	80
18.411,0000	110,0151	45,0297	88
18.302,0000	109,4785	45,2978	96
16.800,0000	102,0846	48,9922	104
15.419,0000	95,2863	52,3891	112
15.713,0000	96,7336	51,6659	120
15.436,0000	95,3700	52,3473	128

Tabela XXXVI: Planilha 8 - dados referentes à síntese do composto **XI**

Resposta (Área)	C (ppm)	Conversão (%)	tempo (min)
50.867,0000	375,7343	0,0000	0
47.763,0000	353,1106	6,0212	8
38.850,0000	288,1477	23,3108	16
37.857,0000	280,9102	25,2370	24
34.613,0000	257,2661	31,5298	32
27.582,0000	206,0203	45,1686	40
27.305,0000	204,0013	45,7060	48
23.967,0000	179,6721	52,1811	56
22.657,0000	170,1241	54,7222	64

21.745,0000	163,4770	56,4913	72
21.840,0000	164,1694	56,3071	80
20.490,0000	154,3298	58,9258	88
19.256,0000	145,3358	61,3195	96
18.909,0000	142,8066	61,9927	104
18.835,0000	142,2673	62,1362	112
18.554,0000	140,2192	62,6813	120
18.929,0000	142,9524	61,9539	128

Tabela XXXVII: Planilha 9 - dados referentes à síntese do composto **XII**

Resposta (Área)	C (ppm)	Conversão (%)	tempo (min)
14.665,0000	148,4778	0,0000	0
13.482,0000	136,4053	8,1309	8
12.997,0000	131,4558	11,4643	16
10.126,0000	102,1572	31,1970	24
9.171,0000	92,4114	37,7608	32
8.978,0000	90,4418	39,0874	40
7.988,0000	80,3388	45,8917	48
7.349,0000	73,8178	50,2836	56
7.164,0000	71,9298	51,5552	64
7.196,0000	72,2564	51,3352	72
6.827,0000	68,4907	53,8714	80
6.672,0000	66,9090	54,9367	88
6.478,0000	64,9292	56,2701	96
6.111,0000	61,1839	58,7925	104
6.131,0000	61,3880	58,6551	112
5.710,0000	57,0917	61,5487	120

ANEXO II – Planilhas eletrônicas de cálculo

5.673,0000	56,7141	61,8030	128
5.585,0000	55,8161	62,4078	136
5.581,0000	55,7753	62,4353	144
5.606,0000	56,0304	62,2635	152

ANEXO III**PLANILHAS DE CUSTO**

Os reagentes para síntese dos compostos organofosforados estão na Tabela XXXVIII, tais dados são importantes no estudo da viabilidade econômica frente aos compostos comerciais. Na Tabela XXXIX encontram-se os solventes utilizados nas sínteses e processos de purificação.

Tabela XXXVIII: Planilha de custo – Matérias-primas

Produto	*Valor (R\$)
3- <i>n</i> -pentadecilfenol, 90-95%	0,37
Dietil clorofosfato, 97%	4,05
Difenil clorofosfato, 99%	3,36
Dietil clorofosfite, 95%	20,50
Hidróxido de sódio, 99%	0,06
Cloreto de <i>terc</i> -amila	11,04
Cloreto de <i>terc</i> -butila	1,33
Cloreto de zinco	0,17

* Valores para 1g. (Cotação: 20-11-2007)

Tabela XXXIX: Solventes utilizados nas sínteses e processos de purificação.

Solvente	*Valor (R\$)
Diclorometano	19,00
Clorofórmio	35,00
Hexano	15,00

* Valores para 1L. (Cotação: 23-11-2007)