

Suivi de l'action antioxydante des diphénylamines par spectroscopie infrarouge et résolution multivariée de courbes

**N. Gracia^{1,2,3}, S. Thomas¹, P. Bazin¹, L. Duponchel², F. Thibault-Starzyk¹,
O.Lerasle³**

Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (**LCS**), Caen

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (**LASIR**), Lille

Total, Centre de Recherche de Solaize (CReS), Solaize

Congrès du Groupe Français de Chimiométrie

30 novembre et 1er décembre 2009

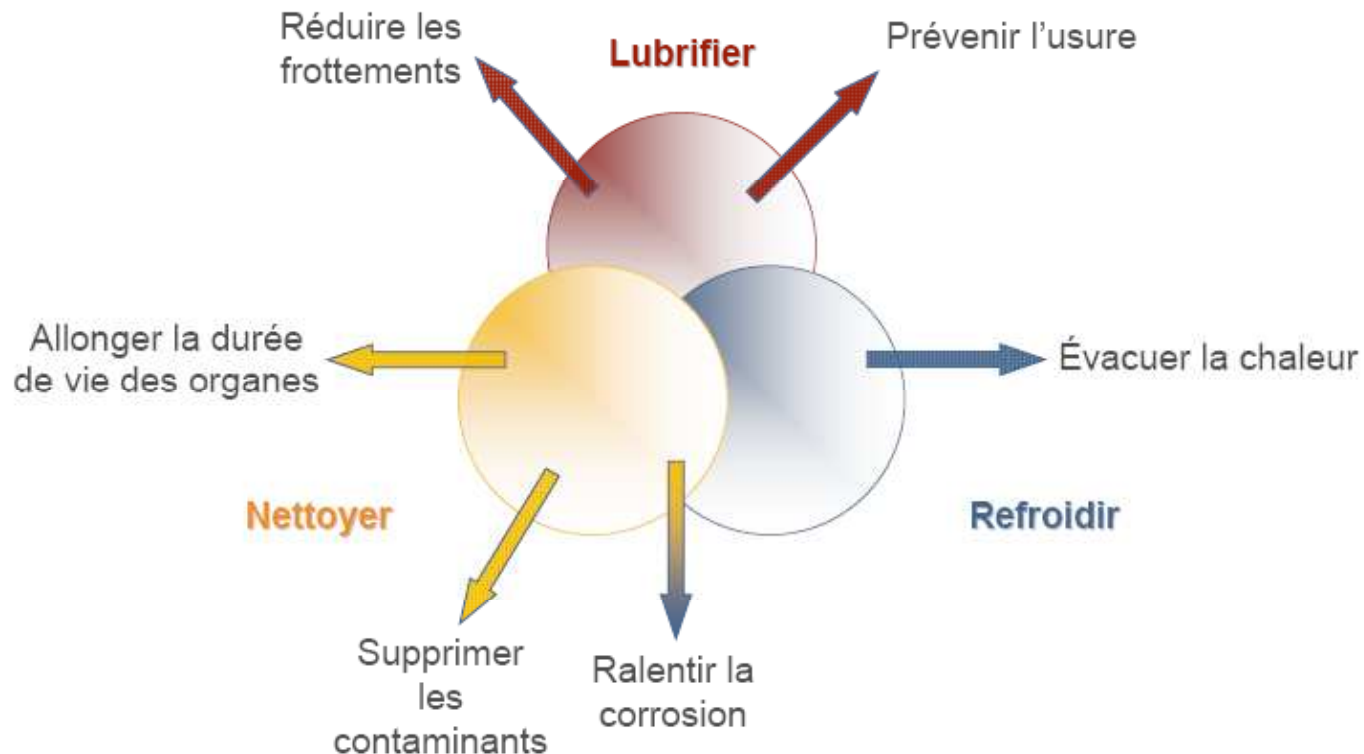
Paris

Plan

- Généralités sur les huiles de base
- Problématique industrielle
- Protocole expérimental
- Extraction de données par la technique MCR-ALS pour le suivi d'antioxydant de type diphénylamine

Lubrifiant

- Se dit d'un produit qui graisse, rend glissant, pour atténuer le frottement entre deux objets dont l'un est en mouvement par rapport à l'autre



Composition:

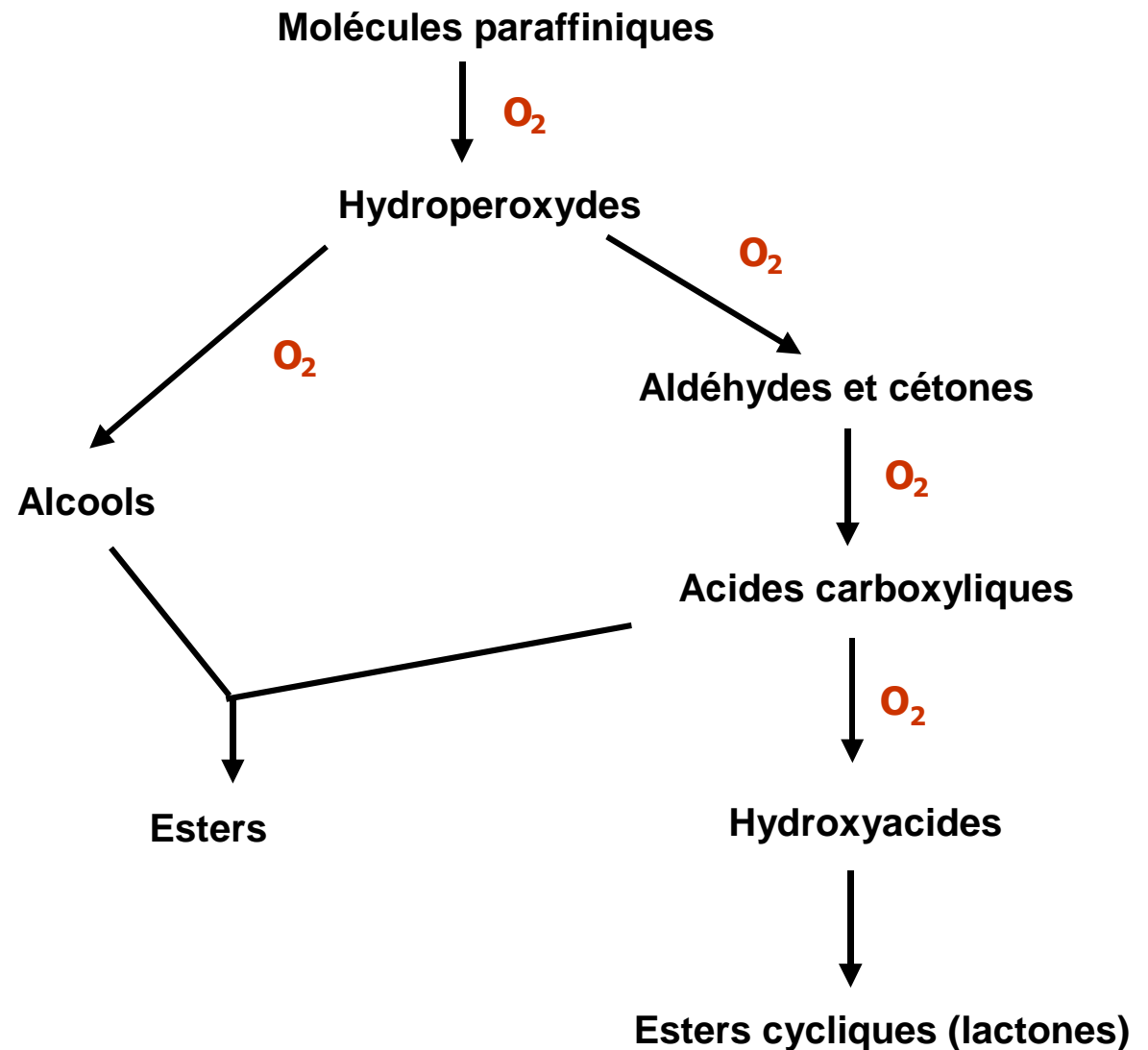
70 à 99% huile de base

1 à 30% additifs (améliorants de viscosité, antioxydant, détergents, ...)

Phénomène d'oxydation

- Épaississement du lubrifiant
- Création de dépôts et de vernis
- Acidification du milieu

Mécanismes radicalaires multivoies



Problématique industrielle

- Contraintes thermiques
- Allongement de l'intervalle entre deux vidanges
- Protection de l'environnement
 - | Nécessité de mieux connaître le mécanisme pour optimiser l'utilisation des antioxydants
 - | **Analyse spectroscopique in situ combinée aux méthodes chimiométriques**

Problématique industrielle

- Contraintes thermiques
- Allongement de l'intervalle entre deux vidanges
- Protection de l'environnement

 Nécessité de mieux connaître le mécanisme pour optimiser l'utilisation des antioxydants

**| Analyse spectroscopique in situ combinée
aux méthodes chimiométriques**

Problématique industrielle

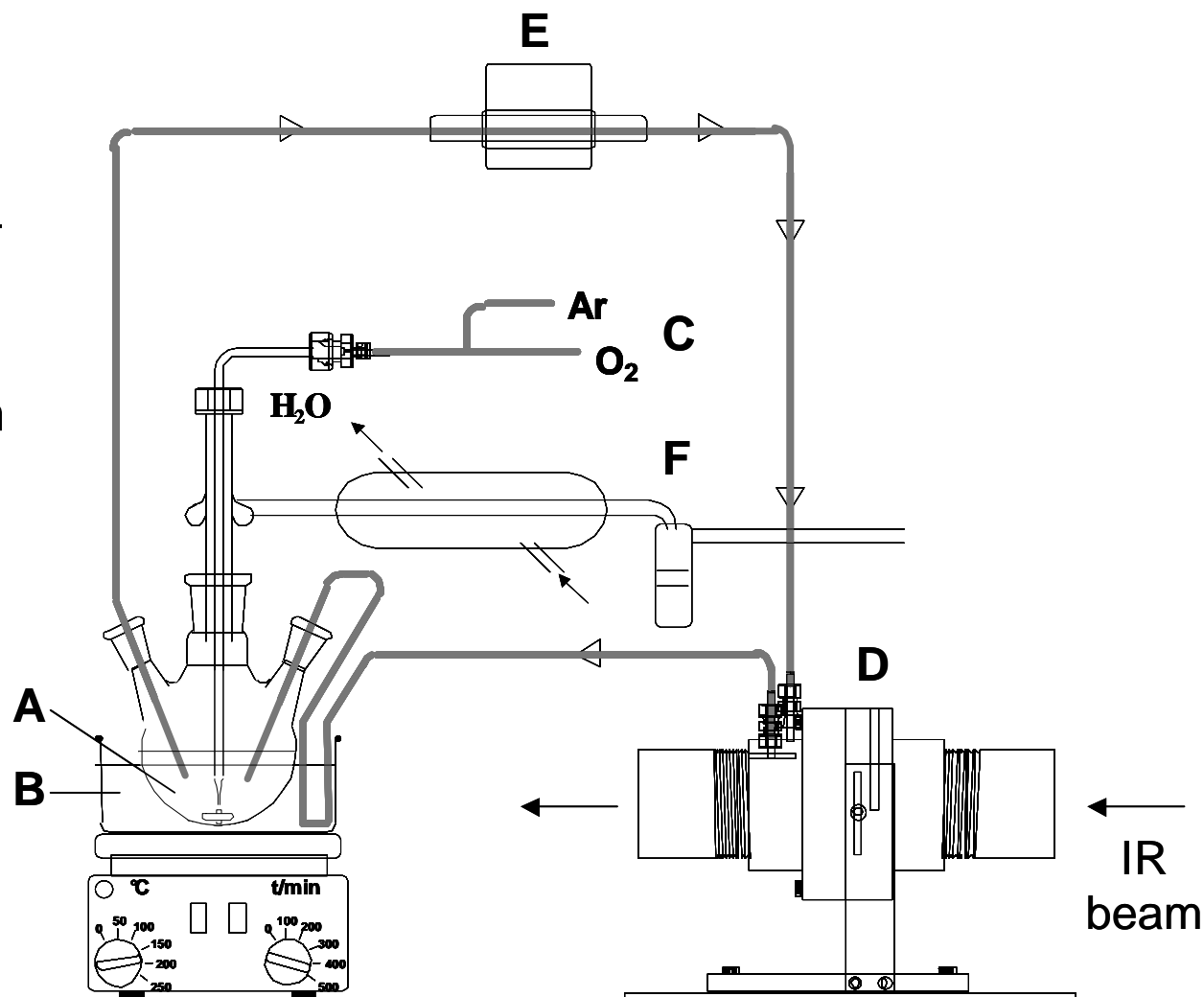
- Contraintes thermiques
- Allongement de l'intervalle entre deux vidanges
- Protection de l'environnement

 Nécessité de mieux connaître le mécanisme pour optimiser l'utilisation des antioxydants

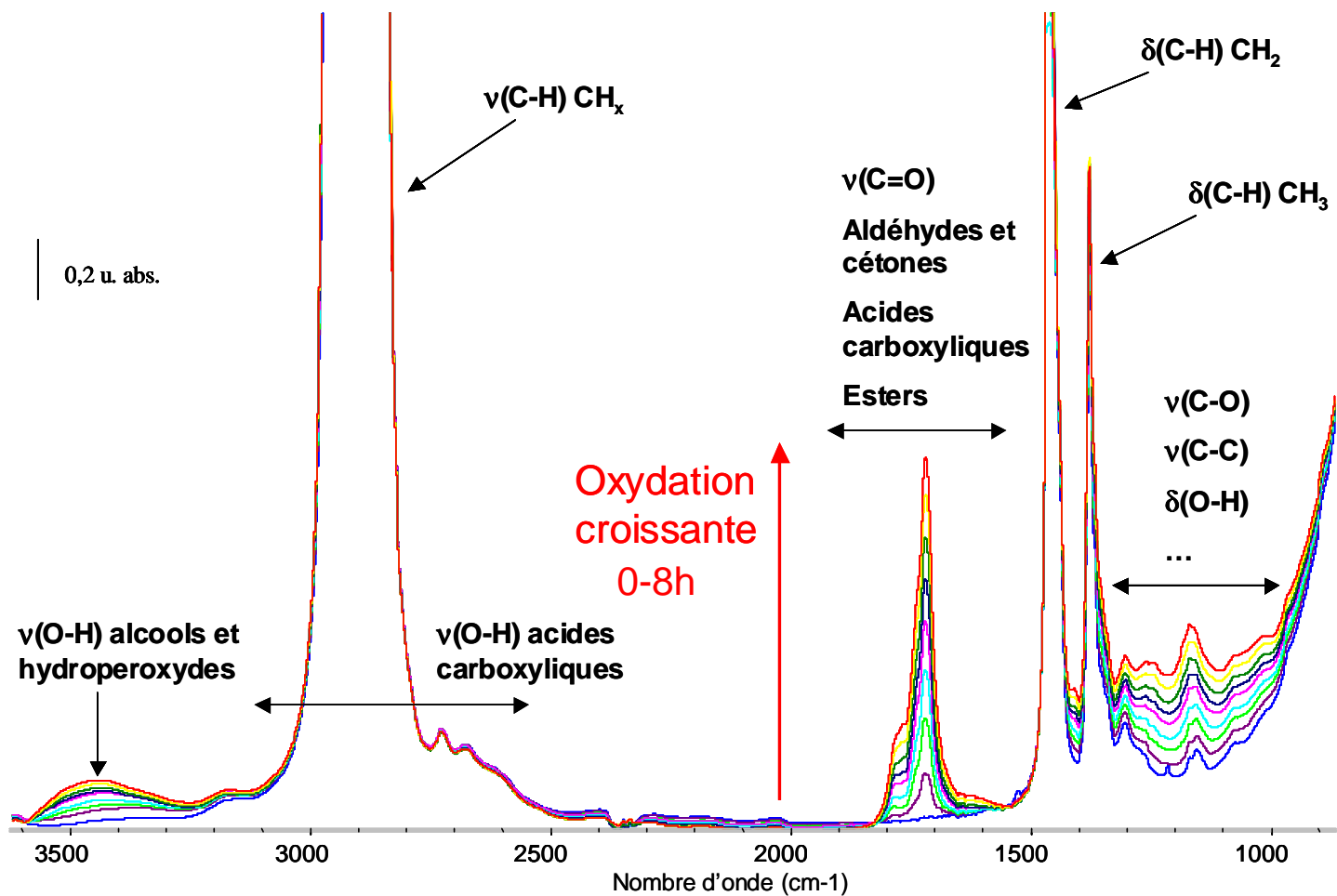
 **Analyse spectroscopique in situ combinée aux méthodes chimiométriques**

Protocole expérimental

- Chauffage 15h à 167°C
- Bullage O₂ pur
- IRTF transmission
- Domaine spectral: 400 – 4000 cm⁻¹
- Fenêtres CaF₂
- Chemin optique: 100 μm
- 1 spectre / 45s
- > 1000 sp



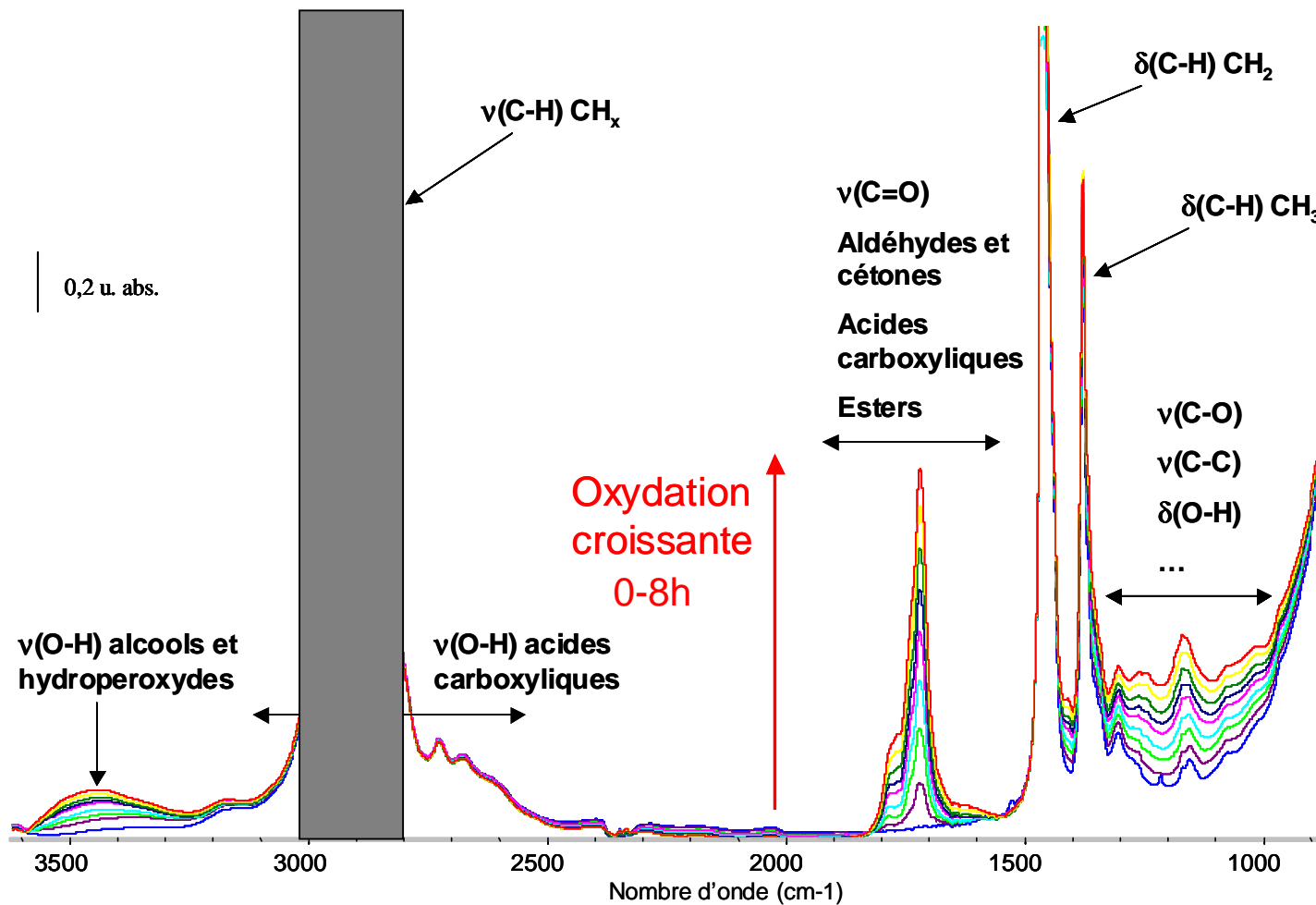
Spectres types



Richesse de l'information spectrale

Nombreux recouvrements

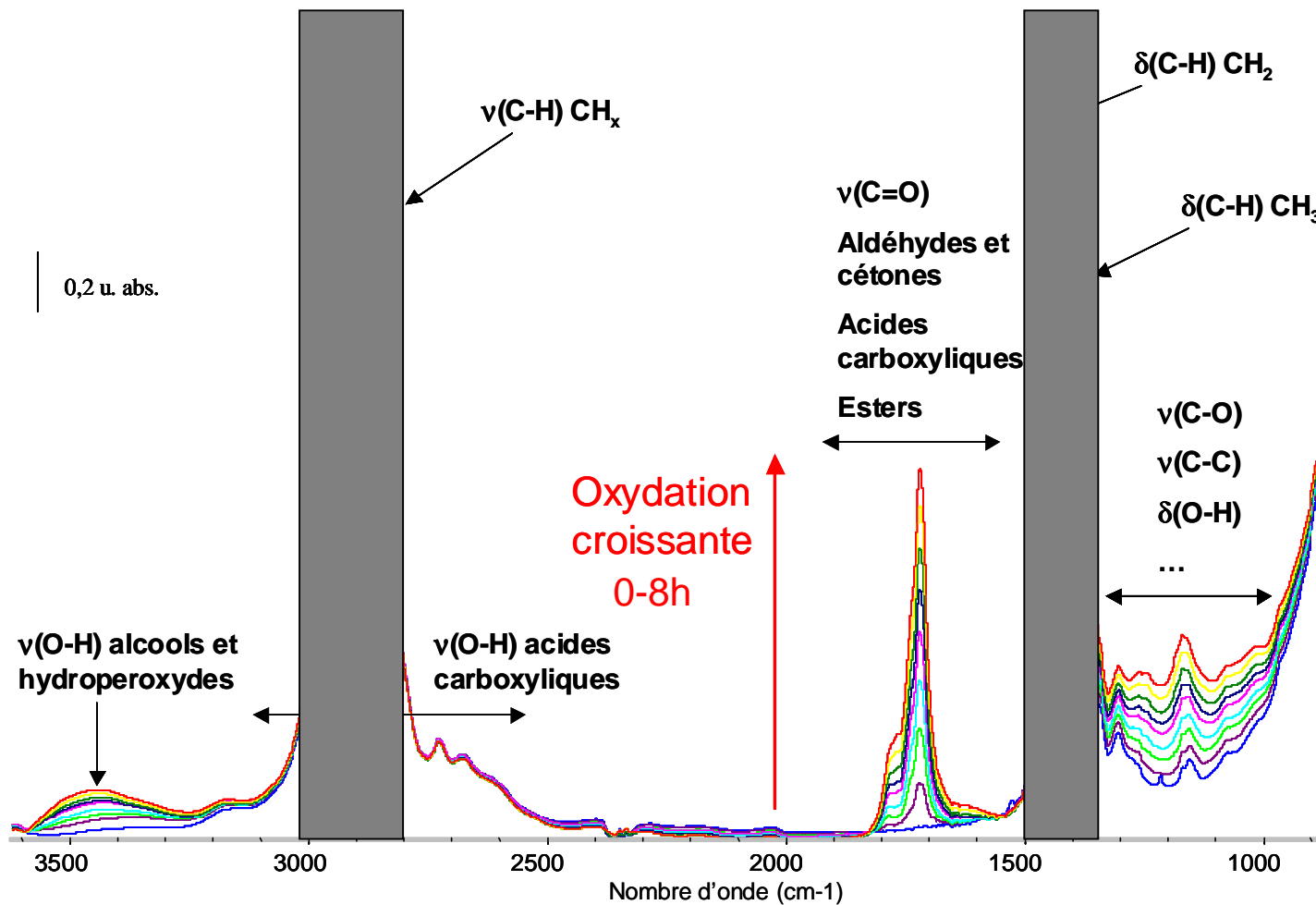
Spectres types



Richesse de l'information spectrale

Nombreux recouvrements

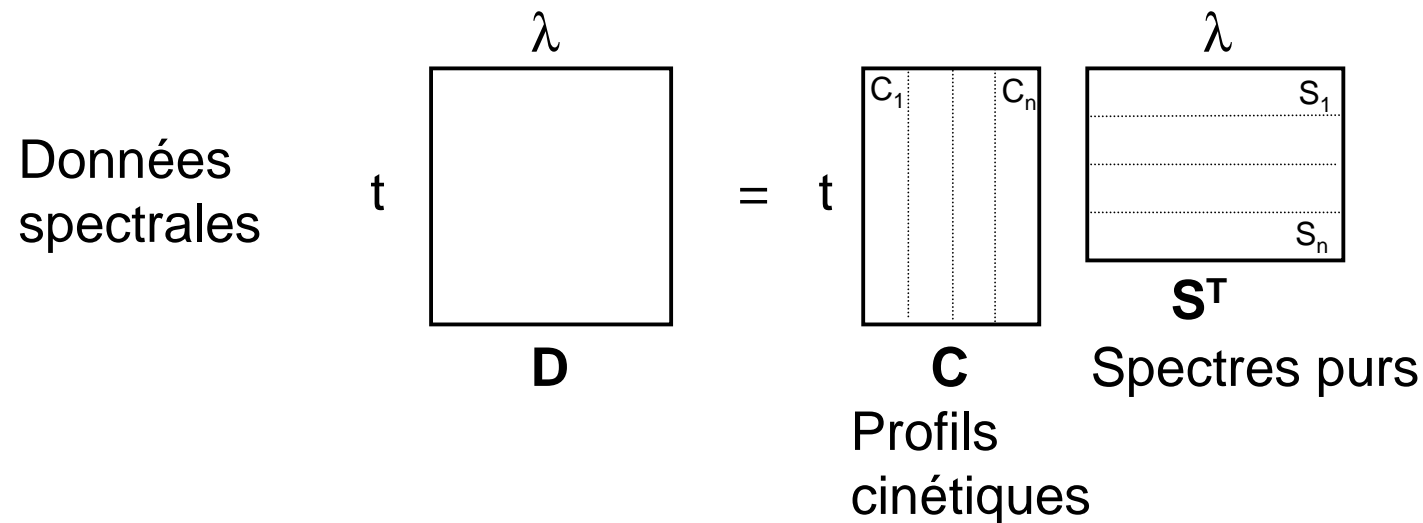
Spectres types



Richesse de l'information spectrale

Nombreux recouvrements

Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares^[1]



Modèle bilinéaire: $D = C.S^T + E$

Estimation du nombre d'espèces pures (par l'étude de la SVD)

Estimation des profils de concentration par OPA^[2]

Contraintes: non-négativité des spectres et des concentrations

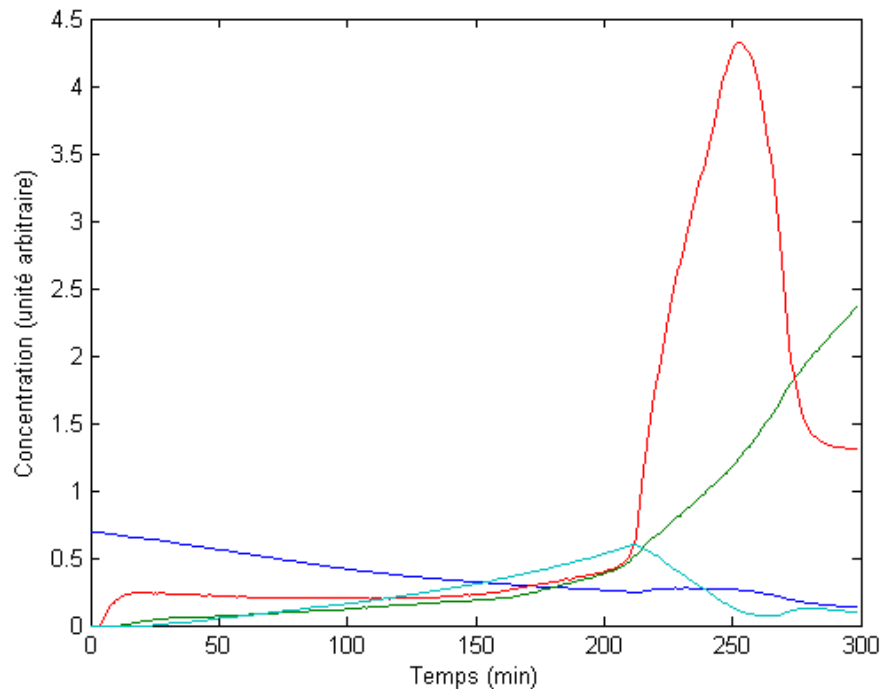
[1] R. Tauler, Chemometr. Intell. Lab. Syst., 30 (1995), 133-146.

[2] F.C. Sanchez, J. Toft, B. Van den Bogaert, D. L. Massart, Anal. Chem. 68 (1996) 79-85.

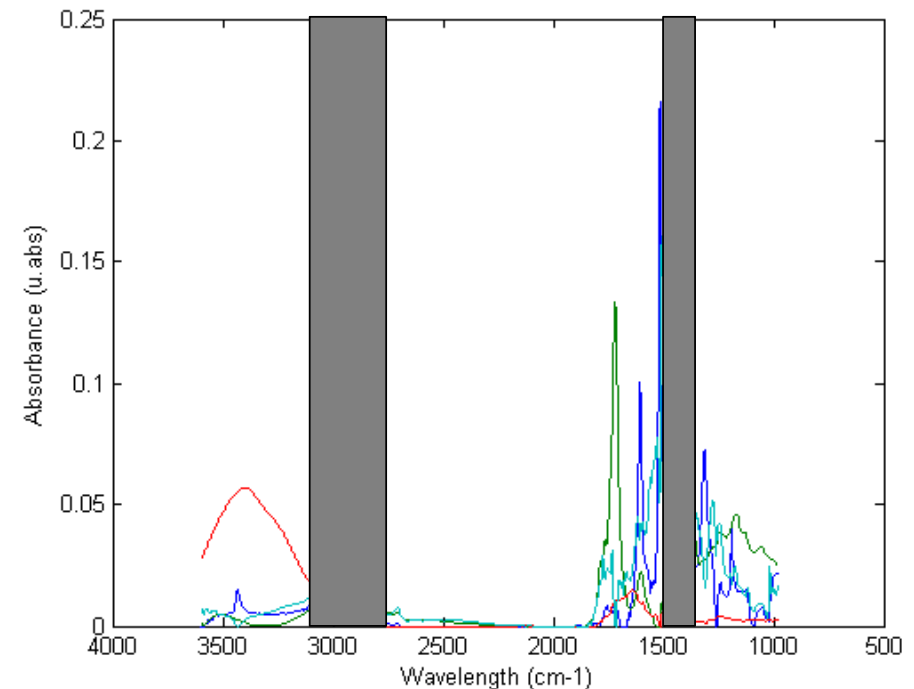
Méthode itérative

$$C_{ini} \rightarrow S_1^T = C_{ini}^{-1} \cdot D \rightarrow S_1^{*T} \rightarrow C_1 = D \cdot S_1^{*T-1} \rightarrow C_1^* \rightarrow S_2^T = C_1^{-1} \cdot D \rightarrow \dots$$

Extraction simultanée, rang 4



Profils cinétiques résolus

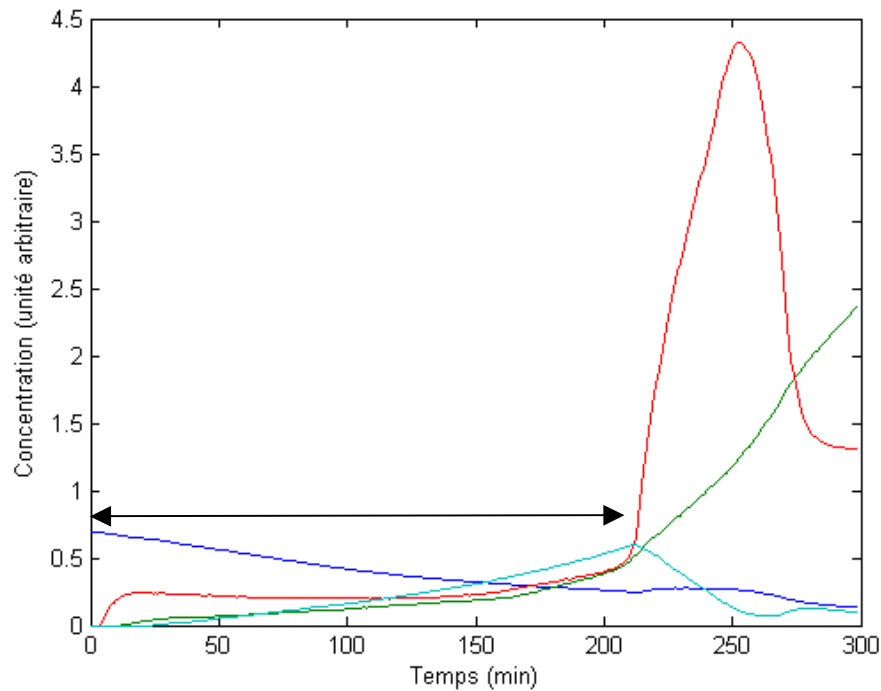


Spectres purs résolus

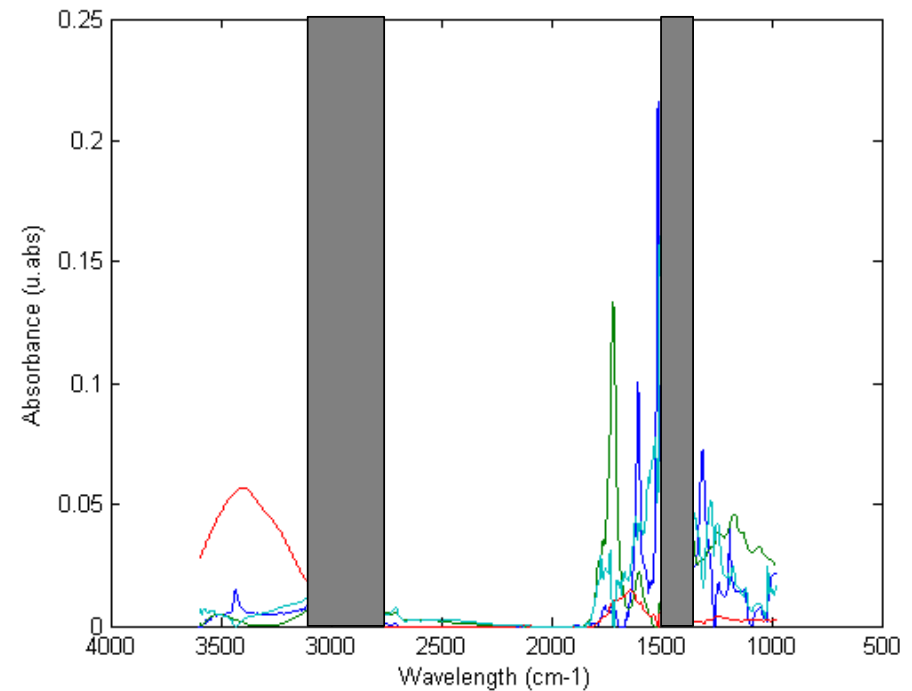
Méthode itérative

$$C_{ini} \rightarrow S_1^T = C_{ini}^{-1} \cdot D \rightarrow S_1^{*T} \rightarrow C_1 = D \cdot S_1^{*T-1} \rightarrow C_1^* \rightarrow S_2^T = C_1^{-1} \cdot D \rightarrow \dots$$

Extraction simultanée, rang 4



Profils cinétiques résolus

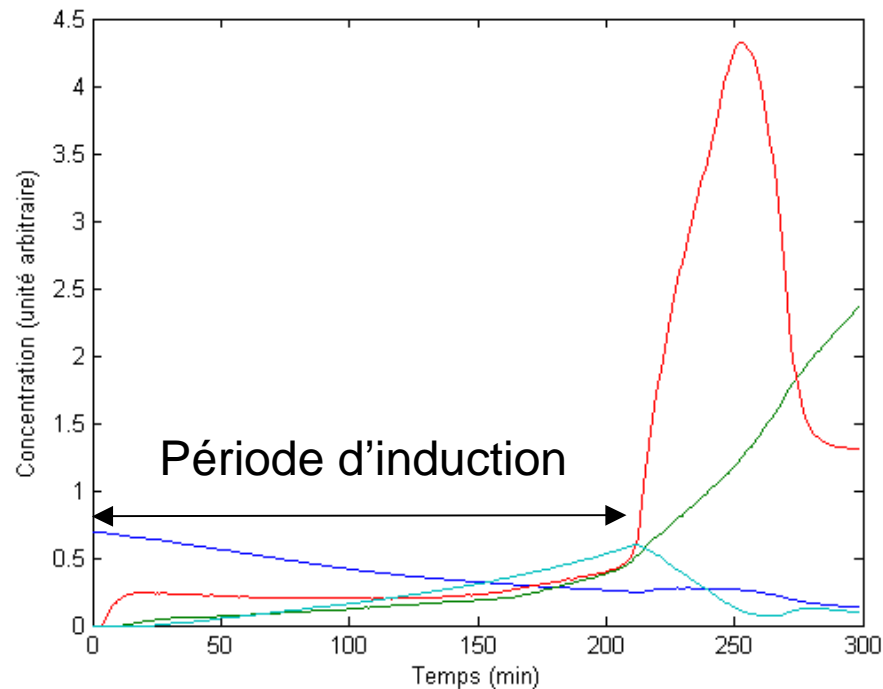


Spectres purs résolus

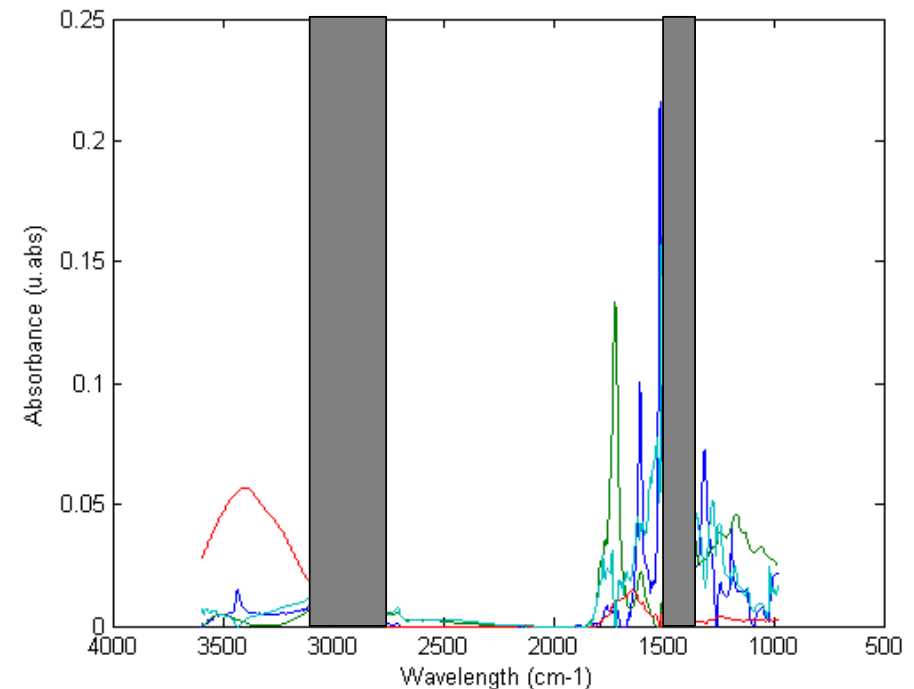
Méthode itérative

$$C_{ini} \rightarrow S_1^T = C_{ini}^{-1} \cdot D \rightarrow S_1^{*T} \rightarrow C_1 = D \cdot S_1^{*T-1} \rightarrow C_1^* \rightarrow S_2^T = C_1^{-1} \cdot D \rightarrow \dots$$

Extraction simultanée, rang 4



Profils cinétiques résolus



Spectres purs résolus

Résultats

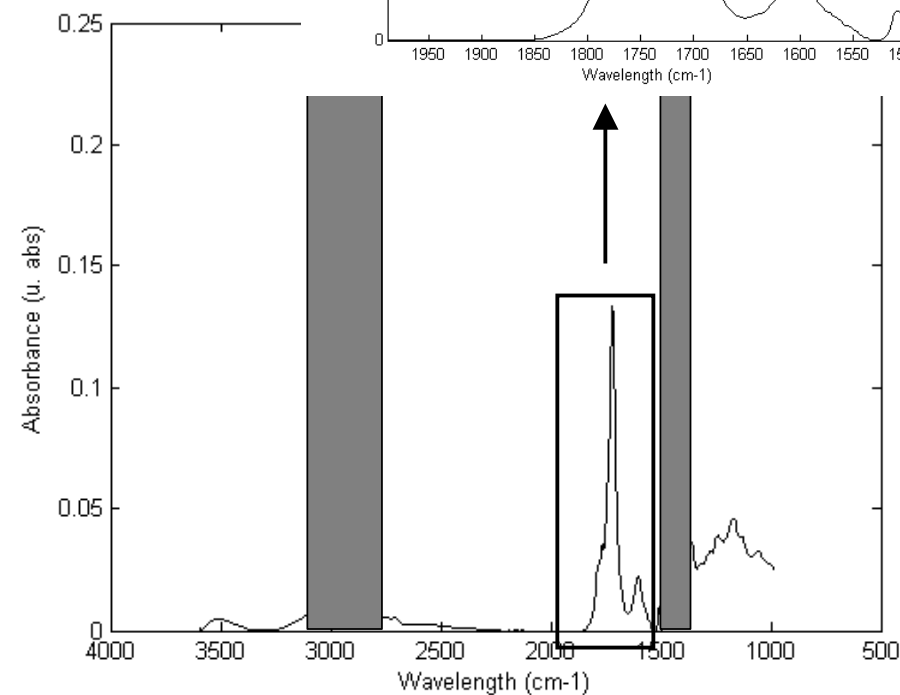
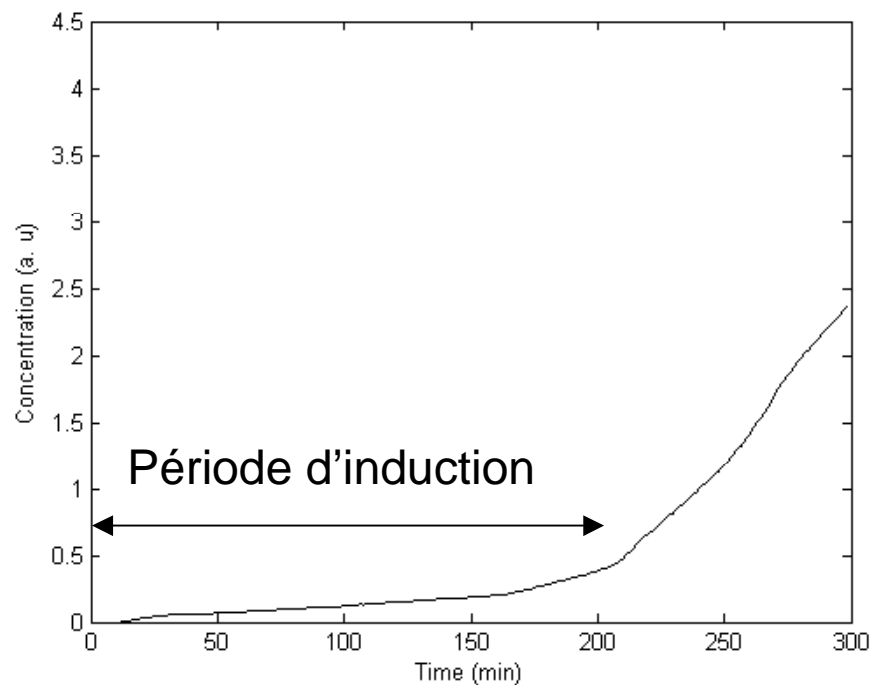
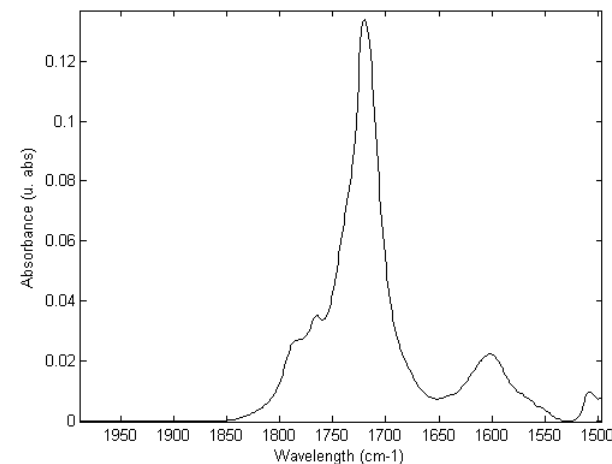
1ère famille d'espèces: apparition des espèces carbonylées

1720 cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$ acides carboxyliques

1766 cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$ esters

1789 cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$ esters cycliques (lactones)

1601 cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{C})$

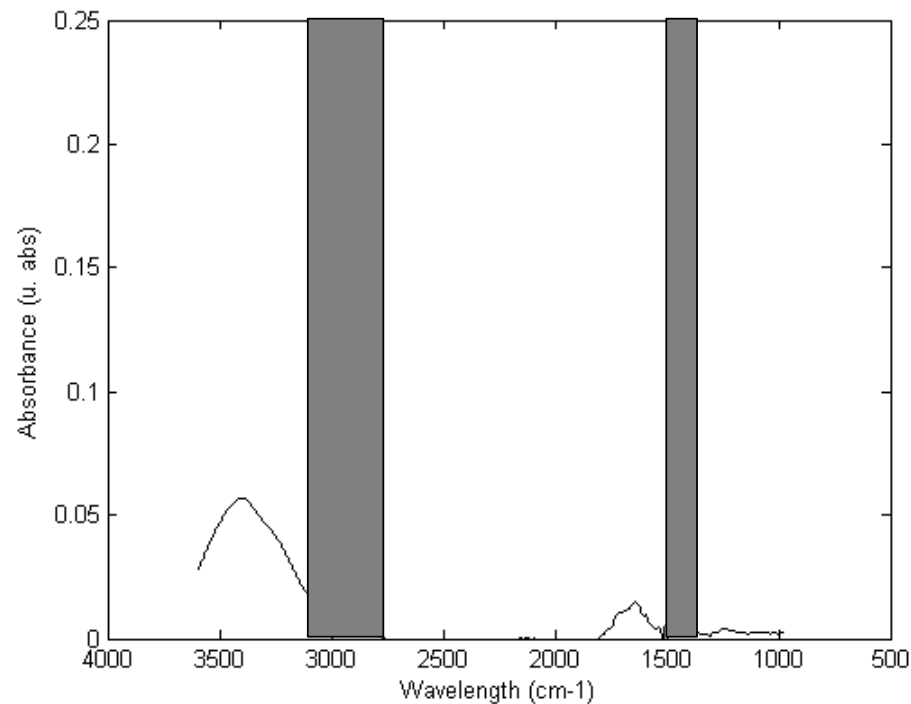
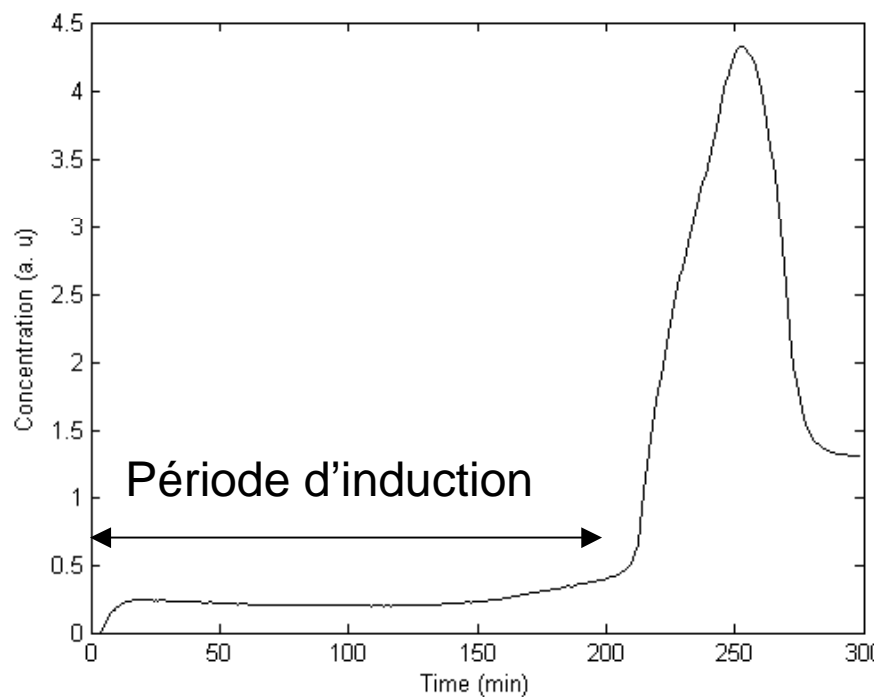


Résultats

2ème famille d'espèces: formation d'alcools/énols

3399 cm^{-1} : $\nu(\text{O-H})$ alcools

1642 cm^{-1} : $\nu(\text{C=C})$



Résultats

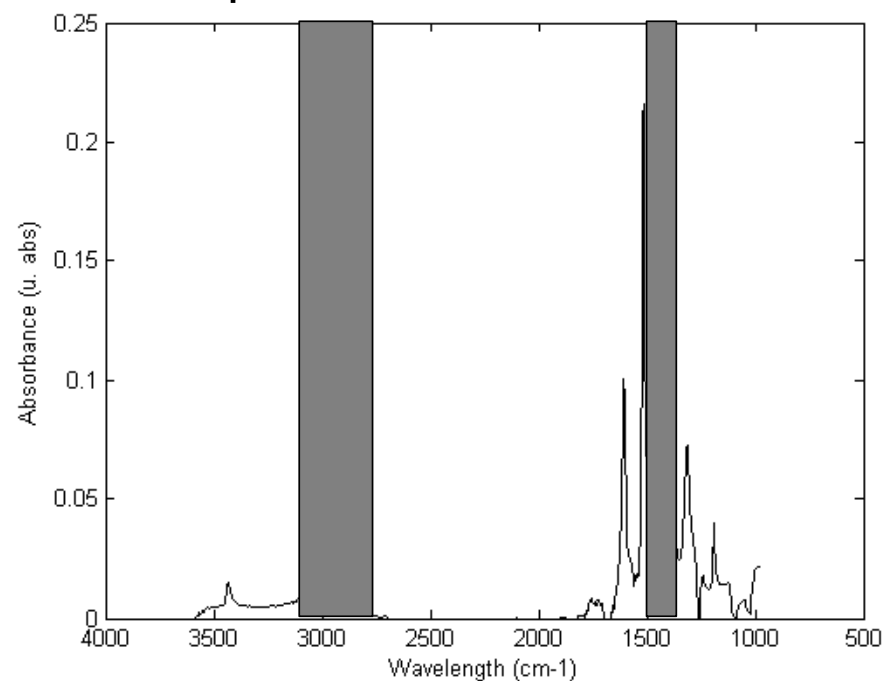
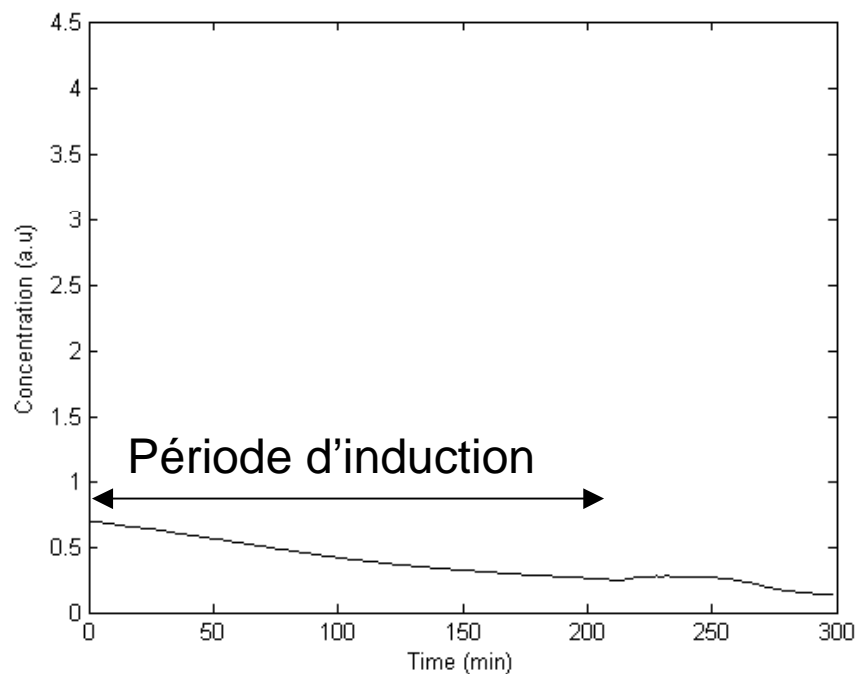
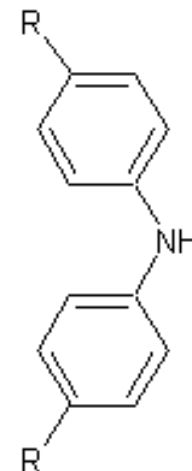
3ème famille d'espèces: disparition de la forme de départ de l'antioxydant ($R=C_9H_{19}$)

3435 cm^{-1} : $\nu(N-H)$

1606 et 1601 cm^{-1} : $\nu(C=C)$ des cycles aromatiques

1516 cm^{-1} : respiration du squelette aromatique

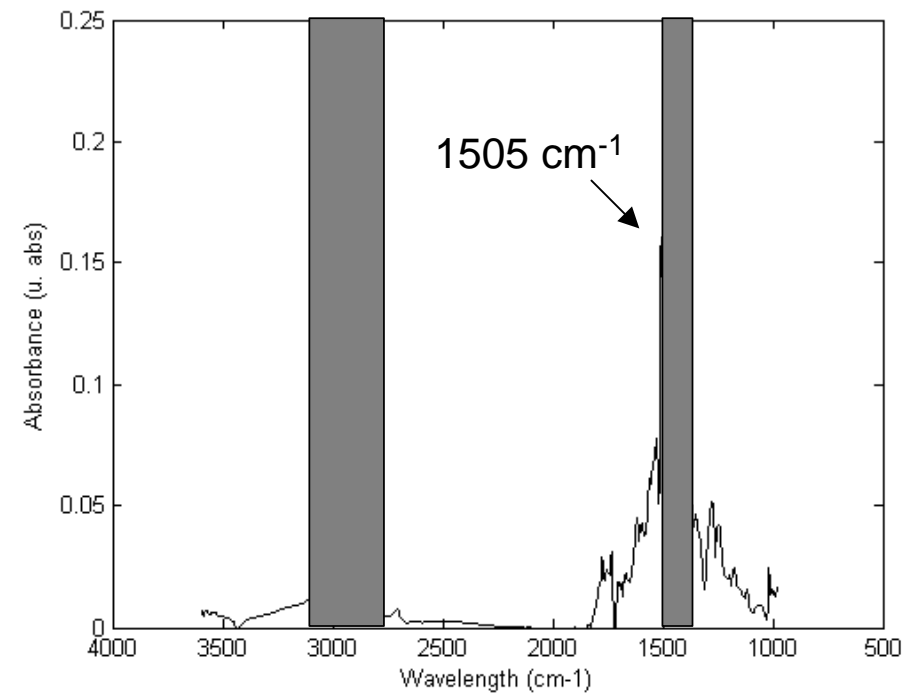
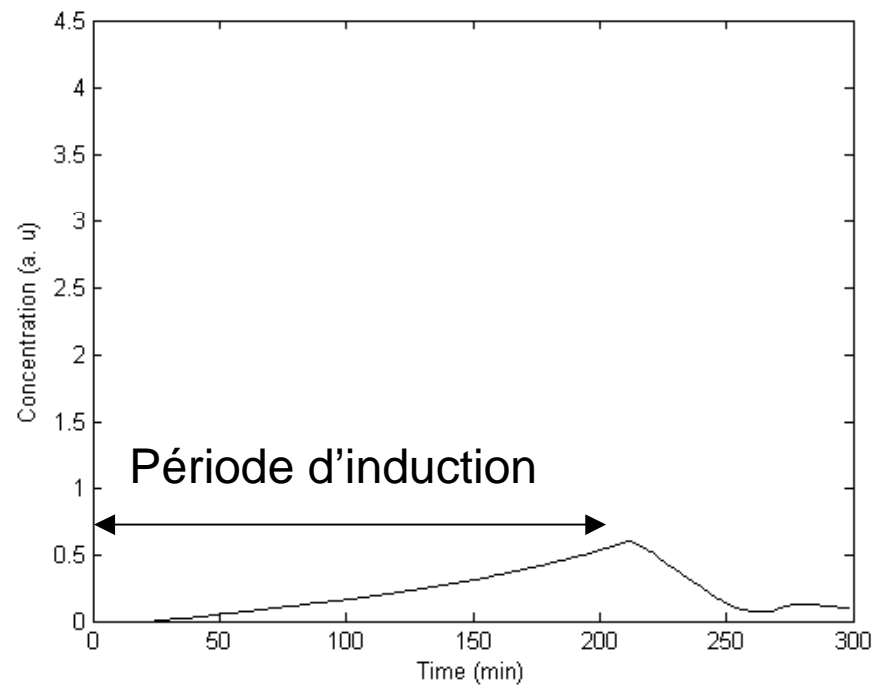
1189 cm^{-1} : $\nu(C-H)$ pour cycles aromatiques substitués



Résultats

4ème famille d'espèces:

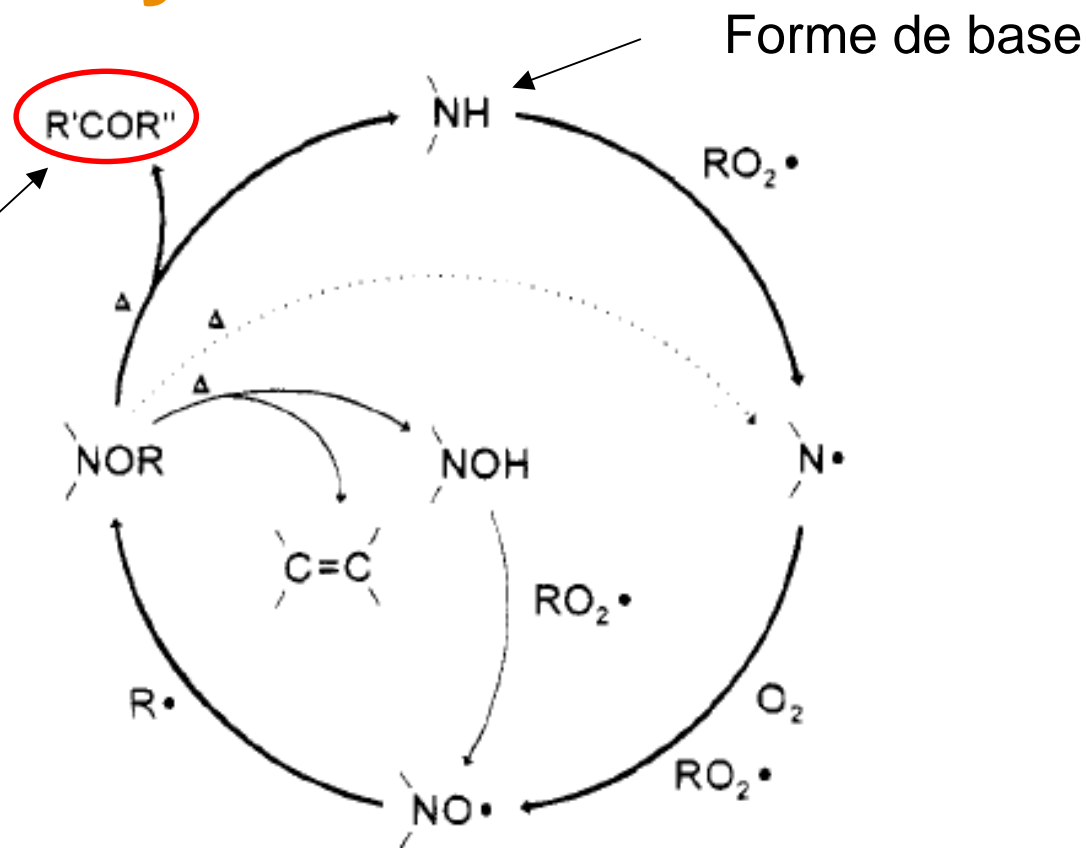
1505 cm^{-1} : un seul pic d'absorbance identifiable



Cycle d'action théorique des diphénylamines

Régénération de l'antioxydant à hautes températures (>120°C)

Formation de cétones



Rupture du cycle:
 $Ar_2NO\cdot + RO_2\cdot = \text{forme stable}$

Interprétation des résultats

- **Formation d'énols:** affinement du mécanisme d'oxydation
- **Disparition de la forme diphenylamine de départ**
- **Formation de nitroxides**
- Prédiction du positionnement pendant la période d'induction
- Amélioration possible de la durée de vie du lubrifiant

Conclusion

- **Objectif:** développement d'une méthode analytique pour une meilleure compréhension de l'oxydation des lubrifiants moteur
- **Spectroscopie IRTF:** richesse de l'information moléculaire, analyse in situ en temps réel
- **Résolution MCR-ALS:** extraction simultanée et sans a priori des informations sur des produits complexes
- **Perspectives:** étude d'huiles de natures différentes avec le même antioxydant, et de la même huile avec d'autres antioxydants; utilisation de MCR-ALS en analyse multivoie