



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DANIELE BARBOSA DE FREITAS

**AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES COMERCIAIS E SINTÉTICO NA
ESTABILIDADE DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO OLEICO E RICINOLEICO**

**FORTALEZA
2024**

DANIELE BARBOSA DE FREITAS

AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES COMERCIAIS E SINTÉTICO NA
ESTABILIDADE DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO OLEICO E RICINOLEICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares Luna.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F936a Freitas, Daniele Barbosa de.

Avaliação de antioxidantes comerciais e sintético na estabilidade de ésteres derivados do ácido oleico e ricinoleico / Daniele Barbosa de Freitas. – 2024.

66 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares Luna.

1. Biolubrificante. 2. Antioxidante. 3. Líquido da casca da castanha de caju. 4. Aditivo. 5. Cardanol. I. Título.

CDD 660

DANIELE BARBOSA DE FREITAS

AVALIAÇÃO DE ANTIOXIDANTES COMERCIAIS E SINTÉTICO NA
ESTABILIDADE DE ÉSTERES DERIVADOS DO ÁCIDO OLEICO E RICINOLEICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Aprovada em: 23/05/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares Luna (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profª. Dra. Maria Aleksandra de Sousa Rios
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Adriano Henrique Soares de Oliveira
Petrobras

*“I think I lost my way
Getting good at starting over [...]
I'm learning to walk again.”*

Foo Fighters

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por Sua inefável graça e proteção ao longo deste desafiador período acadêmico, cuidando de aspectos além do meu alcance.

Expresso minha sincera gratidão aos meus pais, Antonia Edna e Daniel Alves, pelo suporte incondicional, pelo zelo e pelos valiosos conselhos recebidos. De igual modo, agradeço aos meus irmãos, Amanda Barbosa e Clécio Carvalho, cuja fé em meu potencial foi fundamental. Vocês constituem o alicerce de minha vida.

Estendo meus agradecimentos aos amigos que conquistei durante o curso de mestrado. Aos colegas de classe, Simão Neto, Ana Carolina, Victor Sydrião e Paula Freire, e aos amigos de laboratório, Jane Silva, Silvia Shelly, Rosi Arcanjo, Rodolpho Monteiro, Lorena Soares, Isabela Alves, Carol Santos, Jamilly Salustiano, Gabrielly Muniz. Especialmente, Marliete Neta, Maria Luiza e Vitória Natasha, que compartilharam comigo o dia a dia dessa jornada. Agradeço a cada um de vocês, que suavizaram os momentos mais árduos com sua companhia e apoio.

Um agradecimento especial aos meus amigos do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), Joyce Sousa, Maycon Melo e Sara Jéssica, cuja ajuda e momentos de descontração ao redor de um café foram sempre muito apreciados.

Por fim, mas não menos importante, agradeço aos meus orientadores, Murilo Luna e Diego Lomonaco, não só pela inspiração que representam, mas também por sua dedicação e partilha de conhecimento, que foram decisivos para o meu desenvolvimento e sucesso nesta empreitada.

A todos, minha eterna gratidão.

RESUMO

Os lubrificantes desempenham um papel crucial na redução de atrito e desgaste entre peças de máquinas e sistemas de transmissão. Com as crescentes preocupações ambientais e econômicas, observa-se uma preferência por lubrificantes formulados a partir de óleos de fontes renováveis, conhecidos por sua biodegradabilidade e menor toxicidade. Para aprimorar as propriedades dos óleos, independentemente de sua origem, torna-se essencial a inclusão de aditivos. Estes, têm como objetivo otimizar o desempenho do óleo. Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial antioxidante de um aditivo derivado do cardanol (PCDN), principal componente do líquido da casca da castanha do caju (LCC) técnico, bem como de outros dois aditivos comerciais, PDA (di-sec-butil-p-fenilendiamina) e tritolil fosfato, quando aplicados em bioésteres obtidos a partir do ácido oleico e ricinoleico. A confirmação da síntese do aditivo foi realizada por meio de técnicas de caracterização que incluem FTIR, RMN e ATG. O potencial antioxidante do PCDN foi posteriormente comparado aos outros dois aditivos por meio de testes de oxidação, utilizando o método Rancimat. Os resultados indicaram que o aditivo sintetizado aumentou em aproximadamente três vezes o tempo de estabilidade oxidativa (OST) dos bioésteres. O OST passou de 4,25 h para 18,30 h e de 25,64 h para 94,61 h, ambos em concentração de 10.000 ppm do aditivo, superando o desempenho do aditivo comercial fosforado. Este último não apresentou mudanças significativas no OST, variando apenas de 4,25 h para 4,75 h e de 25,64 h para 26,10 h. O aditivo aminado obteve o melhor valor, ultrapassando 100 horas para ambos os bioésteres. Quanto à estabilidade térmica, observou-se um incremento na temperatura inicial de degradação (Tonset) de um dos bioésteres analisados, passando de 155 °C para 205 °C com a adição de 1% de PCDN e atingindo 300 °C com 1% de PDA. Estes resultados evidenciam que ambos os aditivos contribuem para a melhoria da estabilidade térmica dos bioésteres. Portanto, pode-se inferir que o aditivo derivado do cardanol emerge como uma alternativa promissora, dada sua eficácia demonstrada e sua origem sustentável.

Palavras-chaves: Líquido da casca da castanha de caju; Cardanol; Aditivo; Antioxidante; Rancimat.

ABSTRACT

Lubricants play a crucial role in reducing friction and wear between machine parts and transmission systems. With growing environmental and economic concerns, there is a preference for lubricants formulated from renewable oil sources, known for their biodegradability and lower toxicity. To enhance the properties of oils, regardless of their origin, the inclusion of additives becomes essential. These additives aim to optimize the oil's performance. In this context, the present study aimed to evaluate the antioxidant potential of an additive derived from cardanol (PCDN), the main component of cashew nutshell liquid, as well as two other commercial additives, PDA (di-sec-butyl-p-phenylenediamine) and tritolyl phosphate, when applied to bioesters. Confirmation of the synthesis was carried out through characterization techniques including FTIR, NMR, and TGA. The antioxidant potential of the obtained compound was subsequently compared to the other two additives through oxidation tests using the Rancimat method. The results indicated that the synthesized additive increased the oxidative stability time (OST) of bioesters by approximately three times, going from 4.25 to 18.30 hours and 25.64 to 94.61 hours, surpassing the performance of the phosphorus-based commercial additive, which showed no significant changes in OST, going from 4.25 to 4.75 hours and 25.64 to 26.10 hours. The aminated additive achieved the best value, exceeding 100 hours for both bioesters. Regarding thermal stability, there was an increase in the onset temperature of degradation (T_{onset}) for one of the analyzed esters, going from 155°C to 205°C with the addition of 1% PCDN and reaching 300°C with 1% PDA. These results demonstrate that both additives contribute to improving the thermal stability of the oil. Therefore, it can be inferred that the cardanol-derived additive emerges as a promising alternative, given its demonstrated effectiveness and sustainable origin.

Keywords: Cashew nut shell liquid; Additive; Antioxidant; Rancimat.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estimativa de volume do mercado de lubrificantes.....	5
Figura 2 - Reações para a síntese de biolubrificantes.....	10
Figura 3 - Estrutura química do ácido ricinoleico, o componente majoritário do óleo de mamona.....	12
Figura 4 - Di-sec-butil-p-fenilendiamina (PDA).	14
Figura 5 - Tritolil fosfato.	15
Figura 6 - Estruturas químicas dos compostos fenólicos presentes no LCC.	18
Figura 7 - Reação de descarboxilação do ácido anacárdico.....	19
Figura 8 – Reação de fosforilação do cardanol.	20
Figura 9 - Sequência de etapas da metodologia aplicada.....	22
Figura 10 - Reação da síntese do oleato de 2-etilhexila.....	23
Figura 11 - Esquema da síntese do oleato de 2-etilhexila.	24
Figura 12 - Reação da síntese do diricinoleato de neopentila.	25
Figura 13 - Esquema da síntese do diricinoleato de neopentila.	25
Figura 14 – Esquema da síntese do antioxidante.	26
Figura 15 – Espectro no infravermelho do cardanol.	31
Figura 16 – Espectro no infravermelho do P-CDN.....	32
Figura 17 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do cardanol.....	34
Figura 18 – Espectro de RMN de ^1H (300 MHz para o ^1H , CDCl_3) do cardanol e P-CDN.	35
Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do cardanol.	36
Figura 20 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do P-CDN.	37
Figura 21 - Curvas de TGA do cardanol e P-CDN: (a) TGA e (b) DTG	38
Figura 22 - Estabilidade oxidativa das amostras de oleato de 2-etilhexila com PCDN.	41
Figura 23 - Curva de condutividade das amostras de oleato de 2-etilhexila com PCDN.....	41
Figura 24 - Estabilidade oxidativa das amostras de diricinoleato de neopentila com PCDN.....	42
Figura 25 - Curva de condutividade das amostras de diricinoleato de neopentila com PCDN.....	42
Figura 26 – Proposta de mecanismos para substituição nucleofílica de ésteres de	

fosfato.....	43
Figura 27 - Estabilidade oxidativa das amostras de oleato de 2-etilhexila com TF.	44
Figura 28 - Curva de condutividade das amostras de oleato de 2-etilhexila com TF.	45
Figura 29 - Estabilidade oxidativa das amostras de diricinoleato de neopentila com TF.....	45
Figura 30 - Curva de condutividade das amostras de diricinoleato de neopentila com TF.....	46
Figura 31 - Estabilidade oxidativa das amostras de oleato de 2-etilhexila com PDA.	47
Figura 32 - Curva de condutividade do oleato de 2-etyl-1hexanol aditivadas com PDA.....	47
Figura 33 - Estabilidade oxidativa das amostras de diricinoleato de neopentila com PDA.....	48
Figura 34 - Curva de condutividade das amostras de diricinoleato de neopentila com PDA.....	48
Figura 35 – Proposta de mecanismo de ação antioxidante do PDA.....	49
Figura 36 - FTIR dos produtos oxidados do éster de NPG (725 cm^{-1} a 1000 cm^{-1})....	50
Figura 37 FTIR dos produtos oxidados do éster de NPG (2980 cm^{-1} a 3050 cm^{-1}). ..	51
Figura 38 - TGA do oleato de 2-etilhexila com PCDN.	52
Figura 39 - DTG do oleato de 2-etilhexila com PCDN.....	53
Figura 40 - TGA do 2EH aditivado com PDA.	54
Figura 41 - DTG do 2EH aditivado com PDA.....	54
Figura 42 - TGA do NPG aditivado com PCDN.	56
Figura 43 - DTG do NPG aditivado com PCDN.....	56
Figura 44 - TGA do NPG aditivado com PDA.	57
Figura 45 - DTG do NPG aditivado com PDA.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compostos químicos relevantes encontrados em óleos vegetais.....	9
Tabela 2 - Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona.....	12
Tabela 3 - Composição química do LCC natural e técnico.....	19
Tabela 4 — Nomeclatura e composição das amostras.....	28
Tabela 5 – Atribuições das principais bandas observadas no FT-IR do cardanol.....	31
Tabela 6 – Atribuições das principais bandas observadas no FT-IR do cardanol fosforilado.....	33
Tabela 7 - Dados obtidos a partir das curvas de TGA do cardanol e PCDN.....	38
Tabela 8 – Índice de acidez do cardanol e do aditivo antes do tratamento (ácido) após o tratamento (neutralizado).....	39
Tabela 9 - Temperaturas dos eventos obtidos nas curvas de TGA das amostras de 2EH aditivadas com PCDN.....	52
Tabela 10 - Temperaturas dos eventos obtidos nas curvas de TGA das amostras de 2EH aditivadas com PDA.....	55
Tabela 11 - Temperaturas dos eventos obtidos nas curvas de TGA das amostras de NPG aditivadas com PCDN.....	57
Tabela 12 - Temperaturas dos eventos obtidos nas curvas de TGA das amostras de NPG aditivadas com PDA.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CDN	Cardanol
CENAUREMN	Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética
DQOI	Departamento de Química Orgânica e Inorgânica
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
LCC	Líquido da casca da castanha de caju
PDA	Di-sec-butil-p-fenilendiamina
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN- ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C
RMN- ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H
TF	Tritolil fosfato
TGA	Análise Termogravimétrica
IV	Indice de viscosidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1	Óleos lubrificantes	3
2.1.1	<i>Mercado global de lubrificantes.....</i>	4
2.2	Óleos básicos minerais	6
2.2.1	Óleo lubrificante usado ou contaminado.....	6
2.3	Biolubrificantes	8
2.3.1	Óleo de mamona.....	11
2.4	Aditivos para lubrificantes	13
2.4.1	<i>Di-sec-butil-p-fenilendiamina (PDA)</i>	14
2.4.2	<i>Tritolil Fostato.....</i>	15
2.5	Antioxidantes.....	16
2.6	Líquido da casca da castanha de caju (LCC).....	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1	Materiais	21
3.2	Síntese das amostras de ésteres	22
3.3	Síntese do antioxidante derivado do cardanol	25
3.4	Técnicas de caracterização	26
3.4.1	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C (RMN-¹H e RMN-¹³C).....</i>	26
3.4.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho Transformada de Fourier (FT-IR)</i>	26
3.4.3	<i>Análise Termogravimétrica (TGA).....</i>	27
3.4.4	<i>Índice de acidez.....</i>	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1	Síntese do antioxidante	30
4.1.1	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	30
4.1.2	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C (RMN-¹H e RMN-¹³C).....</i>	33
4.1.3	<i>Análise Termogravimétrica (TGA).....</i>	37
4.1.4	<i>Índice de acidez.....</i>	39
4.2	Aplicação	40

4.2.1	<i>Estabilidade oxidativa</i>	40
4.2.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	51
5	CONCLUSÃO	59
	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

Desde o advento dos primeiros motores em funcionamento, os lubrificantes têm sido requisitados devido à sua função primordial de criar uma película que reduz o atrito. Esta película tem a finalidade de prevenir o contato direto entre duas superfícies que se movem de forma relativa, mitigando, assim, o desgaste dos componentes e estendendo a sua durabilidade (Marçal, 2018).

Ao longo do último século, observou-se uma extensa utilização de lubrificantes derivados do petróleo em diversas aplicações, tanto automotiva quanto industriais, marcada por um crescimento contínuo na demanda desse óleo. A predominância de fluidos convencionais constituídos por óleos minerais derivados do petróleo suscita inquietações ambientais concernentes a extração e utilização, destacando, por exemplo, o risco de vazamentos de óleo e emissões de carbono, bem como questões relacionadas à biodegradabilidade e ecotoxicidade (Ho; McAuley; Peppley, 2019; Khan *et al.*, 2022).

Considerando as políticas ambientais e econômicas, observa-se uma busca pela substituição dos óleos derivados do petróleo por lubrificantes fabricados a partir de bases renováveis, apresentando maior biodegradabilidade e menor toxicidade. Nesse contexto, os lubrificantes originados de fontes vegetais ou animais geralmente atendem aos critérios predefinidos de teor de carbono e biodegradabilidade. O mercado global dos biolubrificantes tem experimentado um crescimento significativo e em algumas regiões, estima-se que o referido mercado cresça entre 15% e 20% nos próximos dois anos (Khan *et al.*, 2022; Neta *et al.*, 2023).

Algumas vantagens notáveis dos óleos vegetais incluem uma lubrificação consideravelmente superior à oferecida pelos óleos minerais. Adicionalmente, essas substâncias exibem um índice de viscosidade (IV) elevado quando comparadas à maioria dos óleos minerais, os quais tipicamente apresentam um IV mais baixo. Geralmente, esses óleos têm um ponto de fulgor mais alto, enquanto os óleos minerais têm uma temperatura de fulgor mais baixa. (Chukwunonso Opia *et al.*, 2023).

Embora os óleos biodegradáveis ofereçam várias vantagens em relação aos óleos convencionais, também apresentam algumas desvantagens. A oxidação dos lubrificantes devido aos átomos de hidrogênio nos ésteres os torna suscetíveis, restringindo sua aplicação em temperaturas elevadas. Adicionalmente, estudos conduzidos por diferentes autores sugerem que os biolubrificantes são evitados

como lubrificantes em veículos automotivos devido a sua capacidade limitada de suportar cargas (Zulkifli *et al.*, 2016). A capacidade de suportar carga de um lubrificante desempenha um papel crucial na prevenção do desgaste e na separação de superfícies metálicas sob cargas e pressões elevadas, especialmente em aplicações como engrenagens, rolamentos e outros sistemas mecânicos sujeitos a cargas elevadas (Banavathu *et al.*, 2023).

Com o intuito de aprimorar diversas propriedades dos lubrificantes, seja derivado do petróleo ou provenientes de fontes renováveis, a utilização de aditivos é uma prática comum. Os lubrificantes comerciais, em sua composição predominante, consistem em 80-90% de moléculas de hidrocarbonetos, complementadas por 10-20% de aditivos destinados a otimizar o desempenho. Esses aditivos abrangem uma variedade de substâncias, incluindo agentes antidesgaste, aditivos de extrema pressão, inibidores de corrosão e oxidação, entre outros. Como resultado, observa-se uma busca ativa por fontes alternativas de substituir os aditivos prejudiciais ao meio ambiente (Lai *et al.*, 2024).

Considerando esse contexto, o objeto desta pesquisa consiste na síntese de um aditivo para lubrificante a partir do cardanol, principal componente do líquido da casca da castanha de caju (LCC) técnico, que é o coproduto da indústria de amêndoas. O LCC é um óleo escuro e viscoso obtido do fruto do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*). Já é utilizado em diversas áreas de pesquisa como antioxidante para biodiesel (Lomonaco *et al.*, 2012), resinas fenólicas (Telascrêa *et al.*, 2014), resinas epóxi (Makwana *et al.*, 2022) e surfactantes (Peungjittan *et al.*, 2009). Após a síntese, procedeu-se à realização de análises de caracterização do aditivo. (RMN, FTIR e TGA).

Adicionalmente, foram sintetizados ésteres de ácido oleico e ricinoleico destinados a servir como bioésteres. Esses ésteres foram submetidos à adição de dois aditivos comerciais e do aditivo sintetizado. O conjunto de ésteres aditivados foi então analisados via Rancimat e TGA, visando a avaliação da estabilidade oxidativa e térmica. Essas análises proporcionaram uma abordagem abrangente para compreender as propriedades dos bioésteres e o impacto dos aditivos na sua estabilidade e desempenho térmico.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Óleos lubrificantes

O aumento rápido da industrialização e a busca por um alto padrão de qualidade de produtos impulsionaram a utilização de máquinas e equipamentos avançados. A lubrificação surge como uma necessidade fundamental para garantir o funcionamento suave e a eficiência máxima desses equipamentos. Esse óleo desempenha um papel crucial no funcionamento eficaz de sistemas mecânicos, facilitando o movimento deslizante entre peças móveis (Ijaz Malik *et al.*, 2023; Pawar; Hulwan; Mandale, 2022).

Os lubrificantes podem ser categorizados em três tipos distintos: mineral, sintético e semissintético. O óleo mineral é obtido através do processo de refino do petróleo, e suas propriedades variam de acordo com a procedência do petróleo, podendo ser classificado como naftênico ou parafínico. O parafínico é amplamente empregado em aplicações com amplas flutuações de temperatura, como é comum em lubrificantes automotivos, enquanto o tipo naftênico é recomendado quando a variação de temperatura é mais reduzida (Bezerra, 2020).

Por outro lado, os lubrificantes semissintético e sintético são formulados em laboratório a partir de processos petroquímicos envolvendo hidrocarbonetos, o que permite aprimorar suas estruturas químicas, resultando em produtos com escassos contaminantes e/ou impurezas (Bezerra, 2020).

De maneira geral, os lubrificantes são produzidos para desempenhar as seguintes funções (Teh *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2023):

- i. Lubrificação: tem por finalidade a redução do atrito e dos desgastes, mediante a interposição de uma película lubrificante;
- ii. Resfriamento: comportamento crucial, uma vez que de 5 a 10% da energia gerada no motor é transferida para o lubrificante na forma de calor, tornando essencial a eficácia de sua capacidade de dissipação térmica;
- iii. Vedaçāo: papel fundamental ao impedir a passagem de gases para o cartes, notadamente durante o período de combustão/expansão do combustível;

- iv. Proteção contra corrosão e ferrugem: capacidade de neutralizar os contaminantes ácidos gerados durante a queima de combustível, com o objetivo de prevenir a corrosão e ferrugem nas superfícies metálicas do motor;
- v. Limpeza: função de manter as superfícies metálicas isentas de depósitos carbonosos e outros resíduos provenientes da combustão incompleta do combustível;
- vi. Redução do consumo de combustível: contribui de maneira significativa para otimizar a eficiência energética dos motores e, consequentemente, para a redução de emissões de poluentes através do escapamento.

Os óleos lubrificantes são categorizados de acordo com sua aplicação específica. Em sua maioria, esses lubrificantes encontram uso nos setores de lubrificação industrial e automotiva. O desempenho em serviço está intrinsecamente relacionado à composição química do produto, que é resultado do tipo de óleo base utilizado e dos pacotes de aditivos adicionados. No contexto da lubrificação industrial, podem ser compostos por uma variedade de aditivos, combinados com diversas matérias-primas, tais como: óleos básicos, silicone, poliglicóis, ésteres de organofostatos e silicatos, entre outros. Essa categoria engloba óleos usados em compressores, transformadores, mancais, processos de corte e sistemas hidráulicos, abrangendo uma ampla gama de aplicações. No caso dos produtos automotivos, a composição principal consiste em uma mistura de óleo base, derivada de hidrocarbonetos do petróleo, complementada por aditivos que compreendem de 10% a 15% do volume total (Valle, 2015).

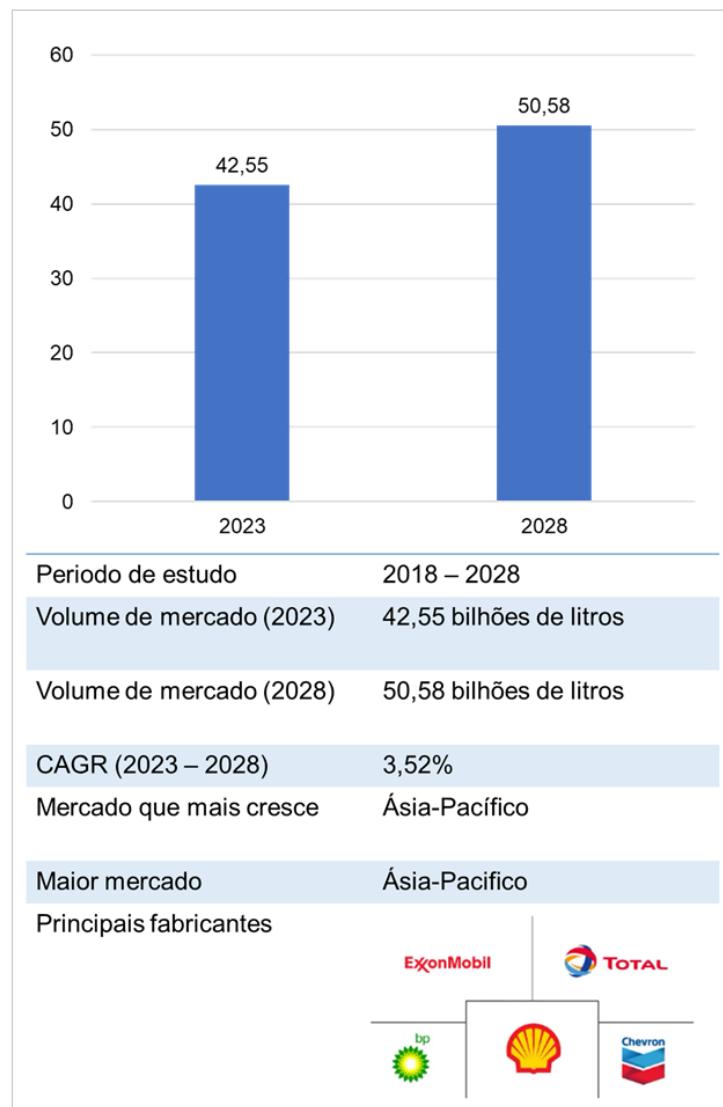
2.1.1 Mercado global de lubrificantes

O mercado de lubrificantes está previsto para expandir de 42,55 bilhões de litros em 2023 para 50,58 bilhões de litros até 2028, com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 3,52% durante o período de previsão (2023 – 2028), conforme apresentado na Figura 1. A crise de COVID-19 teve um impacto substancial na indústria global de fornecimento automotivo, já que a produção e venda de veículos automotores pararam repentinamente na maioria das regiões.

Essas interrupções resultaram na redução de milhões de veículos em todo mundo (Mordor Intelligence, 2023)

Os setores de transporte automotivo e outros, como aeronaves e marítimos, representam os maiores mercados de lubrificantes. De janeiro a setembro de 2022, cerca de 50 milhões de carros de passageiros foram fabricados em todo o mundo, um aumento de quase 9% em comparação ao mesmo período de 2021. No entanto, isso ainda representou uma queda de cerca de 5 milhões de unidades em relação aos níveis pré-pandemia em 2019, de acordo com o relatório da Associação Europeia dos Fabricantes de Automóveis (ACEA) (Mordor Intelligence, 2023).

Figura 1 - Estimativa de volume do mercado de lubrificantes.



Fonte: Mordor Intelligence, 2023 (Adaptado)

2.2 Óleos básicos minerais

Os óleos minerais são obtidos por meio do processo de destilação e refino do petróleo. Estes compostos se distribuem em três categorias distintas, dependendo do tipo predominante de hidrocarboneto encontrado em sua composição: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Em sua estrutura molecular, os óleos minerais são compostos por, aproximadamente, 20 a 50 átomos de carbono em cada molécula, podendo apresentar cadeias parafínicas, que consistem em alcanos lineares ou com ramificações, cadeias naftênicas, que incluem cicloalcanos e suas cadeias laterais, ou cadeias aromáticas, que se caracterizam pela presença de alquilbenzenos (Moura, 2023).

Os lubrificantes minerais representam a escolha predominante devido aos custos reduzidos, fácil disponibilidade e relativa estabilidade que oferecem. No entanto, por serem recursos não renováveis e possuírem características tóxicas para o meio ambiente, há uma cobrança por parte de grupos ambientais sobre as indústrias produtoras para que adotem lubrificantes provenientes de fontes biológicas, como substitutos aos lubrificantes petroquímicos (Valle, 2015).

2.2.1 Óleo lubrificante usado ou contaminado

A sigla OLUC, significa “Óleo lubrificante usado ou contaminado”, é também conhecida como óleo queimado. Trata-se do resíduo resultante do lubrificante após sua utilização em automóveis ou máquinas, quando o óleo perde sua capacidade de desempenhar sua função original. Devido às suas características, o OLUC apresenta um alto teor de poluentes e contaminantes, cujos efeitos prejudicam tanto o meio ambiente quanto os organismos vivos (Geronimo; Guedes, 2023).

Apesar da legislação vigente que estipula a disposição adequada de todo óleo usado, observa-se uma destinação inadequada do OLUC pela sociedade. Isso ocorre devido ao fato de que o OLUC é frequentemente utilizado como combustível. Seja na queima, na adulteração de lubrificantes acabados e óleo diesel, na utilização como desmoldante, na formulação de graxas, na lubrificação de correntes, na impermeabilização e até mesmo com finalidade veterinária. Essa prática ainda persiste, principalmente em áreas rurais, apesar das regulamentações em vigor.

(Geronimo; Guedes, 2023).

O óleo lubrificante usado ou contaminado, além de já carregar uma carga intrínseca de perigosidade, torna-se ainda mais tóxico devido à degradação de seus componentes, resultando na formação de compostos ainda mais prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, como dioxinas, ácidos orgânicos, cetonas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Além disso, o OLUC contém diversos elementos tóxicos, como cromo, cádmio, chumbo e arsênio, que fazem parte de sua composição original ou são absorvidos do motor ou equipamento. A maioria desses contaminantes é bioacumulativo, o que significa que se acumulam no organismo e podem causar sérios problemas de saúde (Sohn, 2020).

Assim como causa danos à saúde das pessoas que têm contato direto com o resíduo, OLUC, quando disperso no meio ambiente, provoca danos significativos afetando um grande número de pessoas, bem como fauna e flora, principalmente quando combinado com outros poluentes comuns em áreas urbanas. Alguns dados ambientais relevantes sobre a má destinação desse resíduo incluem (Sohn, 2020):

- i. Por não ser biodegradável, leva dezenas de anos para se decompor no ambiente;
- ii. Quando vaza ou é despejado no solo, ele torna o solo inútil para agricultura e edificação, causando a morte da vegetação e dos microrganismos, destruindo o húmus e resultando em infertilidade na área, que pode se tornar uma fonte de vapores de hidrocarbonetos;
- iii. Além disso, quando despejado no solo, pode atingir o lençol freático, tornando inutilizáveis os poços na região circundante;
- iv. Apenas 1 litro o óleo lubrificante usado ou contaminado pode contaminar 1 milhão de litros de água, comprometendo sua oxigenação;
- v. Apenas 1 litro de OLUC pode atingir uma superfície aquosa de 1.000 m²;
- vi. Quando despejados no esgoto, prejudica o funcionamento das estações de tratamento de esgoto, em alguns casos, levando à interrupção desse serviço essencial;

- vii. Se queimado (o que é ilegal e constitui crime), os óleos lubrificantes usados ou contaminados causam uma concentração significativa de poluentes em um raio médio de 2 km;
- viii. Quando queimados (o que é ilegal e constitui crime), geram uma grande quantidade de particulados (fuligem), resultando em precipitações de partículas que aderem à pele e penetram no sistema respiratório das pessoas.

2.3 Biolubrificantes

Os biolubrificantes, um tipo de lubrificante sintético, são produzidos principalmente a partir de óleo vegetal ou gordura animal. Ele se destaca por ser biodegradável, não tóxico e ecologicamente amigável. Como uma alternativa significativa aos lubrificantes minerais tradicionais, o biolubrificante está em alta demanda na indústria, sendo amplamente utilizado em diversas áreas (Cui *et al.*, 2023; Valle, 2015).

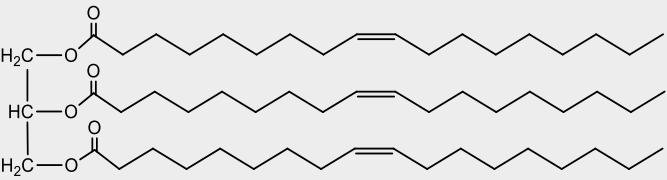
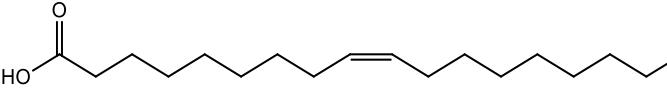
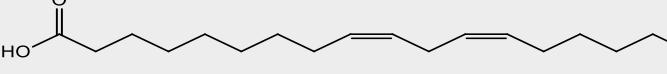
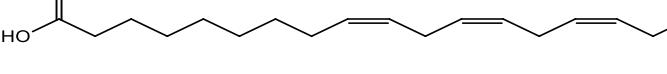
Essa classe de lubrificantes sintéticos representa um avanço notável no desenvolvimento de produtos ecologicamente responsáveis. Sua aplicação é particularmente valiosa em locais onde o risco de contaminação ambiental é elevado, como em atividade agrícolas, marítimas e na indústria alimentícia. Dessa forma, o biolubrificante desempenha um papel crucial na promoção de práticas mais sustentáveis (Cui *et al.*, 2023; Valle, 2015).

Assim sendo, o desenvolvimento de lubrificantes à base de biocombustíveis é uma área de pesquisa emergente motivada pelas oscilações nos preços dos combustíveis fosseis, pela crescente disponibilidade e utilização de materiais renováveis e pelas preocupações ambientais. Diversos países têm regulamentações rigorosas quanto ao uso e descarte de lubrificantes derivados do petróleo, o que tem levado à busca por alternativas ecologicamente amigáveis obtidas a partir de matérias-primas renováveis, em particular os triglicerídeos provenientes de fontes oleaginosas, tais como óleos vegetais e microbianos, gorduras animais e óleos usados (Bolina; Gomes; Mendes, 2021; Ho; McAuley; Peppley, 2019).

Em diferentes nações, as matérias-primas oleaginosas disponíveis como possíveis fontes incluem óleo comestíveis e não comestíveis, como o óleo de palma

(Indonésia, Malásia e Tailândia), soja (Brasil, EUA, Argentina, China e Paraguai), óleo de colza (Canadá, União Europeia e Argentina), óleo de mamona (Brasil e Índia) e óleo de pinhão-manso (México, Tailândia, Índia, Indonésia e Malásia). A Tabela 1 mostra compostos químicos relevantes encontrados em óleos vegetais, assim como suas estruturas (Bolina; Gomes; Mendes, 2021; Ho; McAuley; Peppley, 2019).

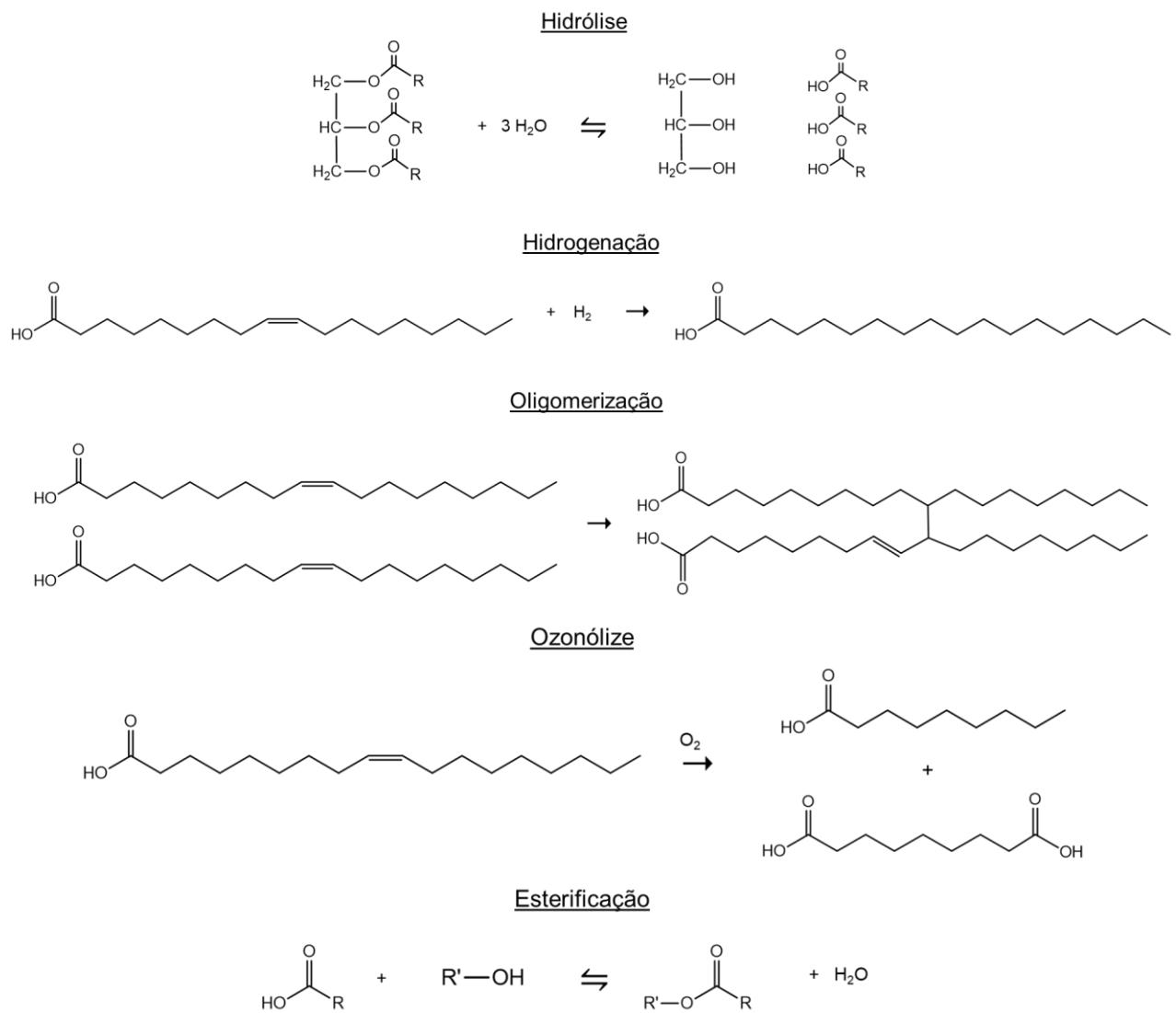
Tabela 1 - Compostos químicos relevantes encontrados em óleos vegetais.

Nome	Estrutura química
Trioleato de glicerila/Trioleína $C_{57}H_{104}O_6$	
1,2,3-tri(cis-9-octadecenoil)glicerol	
Ácido Oleico $C_{18}H_{34}O_2$	
Ácido cis-9-octadecenóico	
Ácido Linoleico $C_{18}H_{32}O_2$	
Ácido cis-9,12-octadecadienóico	
Ácido Linolênico $C_{18}H_{30}O_2$	
Ácido cis-9,12,15-octadecatrienóico	
Ácido esteárico $C_{18}H_{36}O_2$	
Ácido octadecanóico	
Ácido palmítico $C_{16}H_{36}O_2$	
Ácido hexadecanóico	

Fonte: BOLINA; GOMES; MENDES, 2021 (Adaptado)

As moléculas presentes nos óleos vegetais são triglicerídeos, como a trioleína, representada na Tabela 1. Na trioleína, os três componentes de ácidos graxos consistem em ácido oleico. Além disso, os ácidos graxos mencionados na mesma tabela, também são predominantes nos óleos vegetais empregados na produção comercial de biolubrificantes, tais como óleo de palma, óleo de colza e óleo de soja, com as proporções relativas variando de acordo com a espécie e variedade da planta. A Figura 2, mostra algumas das reações para a síntese de biolubrificantes a partir de fontes de triglicerídeos (Ho; McAuley; Peppley, 2019; Hoekman *et al.*, 2012).

Figura 2 - Reações para a síntese de biolubrificantes.



Fonte: Autora.

Outras fontes são as gorduras animais provenientes das indústrias de processamento de peixes e carne (Noruega, México, Irlanda, Irã e Rússia), óleos residuais (China, Brasil, EUA, Irlanda e Noruega) e óleos microbianos (China e Ira). Os perfis de ácidos graxos dessas matérias-primas oleaginosas (considerando aspectos como o comprimento da cadeia de carbono e o grau de insaturações) exercem um impacto significativo sobre as propriedades físico-químicas e tribológicas dos biolubrificantes. Portanto, a escolha das matérias-primas depende da disponibilidade e das características desejadas dos biolubrificantes (Bolina; Gomes; Mendes, 2021; Ho; McAuley; Peppley, 2019).

2.3.1 Óleo de mamona

O óleo de mamona ou rícino tem sido empregado de maneira comercial como uma fonte altamente renovável na indústria química, constituindo-se como um óleo vegetal derivado da prensagem das sementes da planta de mamona (*Ricinus communis L.*). Esta cultura é predominantemente cultivada nas regiões da África, América do Sul e Índia. Entre os principais produtores globais de óleo de rícino, destacam-se o Brasil, China e Índia (Patel *et al.*, 2016).

Este óleo apresenta singularidade na natureza, exibindo propriedades químicas e físicas distintas, tais como densidade, viscosidade, solubilidade em álcool e lubricidade, que superam as características de todos os outros óleos vegetais. Por conta da sua considerável versatilidade química no âmbito industrial, este composto pode ser empregado em diversas rotas de síntese para a produção de uma ampla gama de produtos (Silva, 2012).

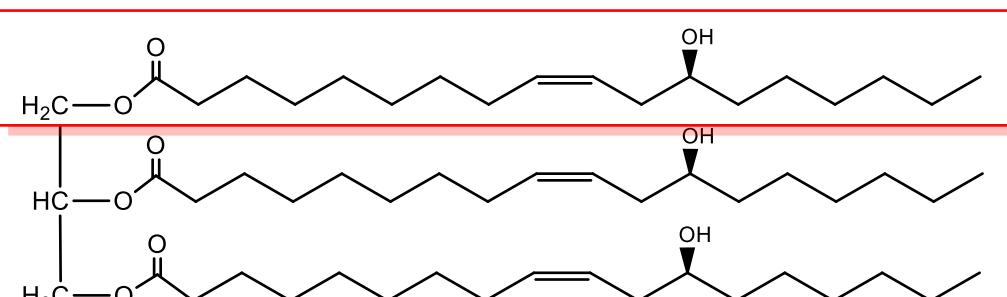
A composição do óleo de mamona é conhecida por conter até 90% de ácido ricinoléico (AR), 4% de ácido linoleico, 3% de ácido oleico, 1% de ácido esteárico e menos de 1% de ácido linolênico. Este óleo possui valor significativo devido ao seu elevado teor de ácido ricinoleico, o qual encontra aplicação em diversas áreas na indústria química. A Tabela 2 apresenta a composição detalhada do óleo de mamona e a Figura 3 ilustra a estrutura química do ácido ricinoleico (Patel *et al.*, 2016).

Tabela 2 - Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona.

Ácidos graxos	%
Ácido ricinoleico	89,5
Ácido linoleico	4,2
Ácido oleico	3,0
Ácido esteárico	1,0
Ácido palmítico	1,0
Ácido dihidroxisteárico	0,7
Ácido licosanóico	0,3
Ácido linolênico	0,3

Fonte: (Silva, 2012)

Figura 3 - Estrutura química do ácido ricinoleico, o componente majoritário do óleo de mamona.



Fonte: Autora.

A presença da funcionalidade da hidroxila no AR confere ao óleo de mamona características de poliol natural, proporcionando estabilidade oxidativa e uma vida útil comparativamente prolongada em relação a outros óleos, ao evitar a formação de peróxidos. A existência do grupo hidroxila no AR e em seus derivados oferece um local propício para a realização de diversas reações químicas, incluindo halogenação, desidratação, alcoxilação, esterificação e sulfatação. Consequentemente, essa singular funcionalidade possibilita a aplicação do óleo de mamona em diversos setores industriais, como em tintas, revestimentos e lubrificantes (Patel *et al.*, 2016).

2.4 Aditivos para lubrificantes

A longevidade de um lubrificante assume uma considerável relevância, sobretudo quando este é utilizado em temperaturas elevadas. Após um determinado período de uso, verifica-se uma diminuição nas propriedades de lubrificação. Após essa etapa, caso não haja a substituição do óleo por um novo, observa-se um aumento no nível de desgaste do motor, particularmente em situações de operação intensa e elevadas temperaturas do motor, nas quais a capacidade do óleo de manter a sua estabilidade sob variações de temperatura elevada se torna fundamental (Karacan; Kök; Karaaslan, 1999; Oshio *et al.*, 2023; Tan *et al.*, 2024).

Independentemente da natureza do lubrificante, geralmente eles são submetidos a um processo de aditivação para conferir propriedades essenciais nas aplicações e uma maior longevidade. Os aditivos desempenham um papel significativo na modificação das propriedades físicas ou químicas do óleo lubrificante. Entre as diversas categorias disponíveis, a seguir, são elencadas aquelas mais frequentemente encontradas no mercado (de Jesus, 2022):

- i. Abaixador do ponto de fluidez: estes aditivos inibem a cristalização do óleo, assegurando a sua fluidez em temperaturas mais baixas;
- ii. Melhorador do índice de viscosidade: são polímeros que mantêm a viscosidade do óleo mais constante face a variação substancial de temperatura;
- iii. Agentes antiespumantes: reduzem a tensão superficial do óleo, minimizando, assim, a formação de bolhas que podem acelerar a oxidação do óleo, prejudicando o seu desempenho;
- iv. Inibidores de corrosão: formam camadas protetoras que previnem a corrosão das superfícies metálicas sujeiras a altas pressões e temperaturas em alguns sistemas;
- v. Inibidores de oxidação: a oxidação é um processo natural que degrada o óleo com o tempo, e esses aditivos atuam para retardar esse processo;
- vi. Agentes detergentes e dispersantes: garantem a limpeza do motor, evitando o acúmulo de partículas nas superfícies metálicas e impedindo a aglomeração das partículas que podem obstruir as

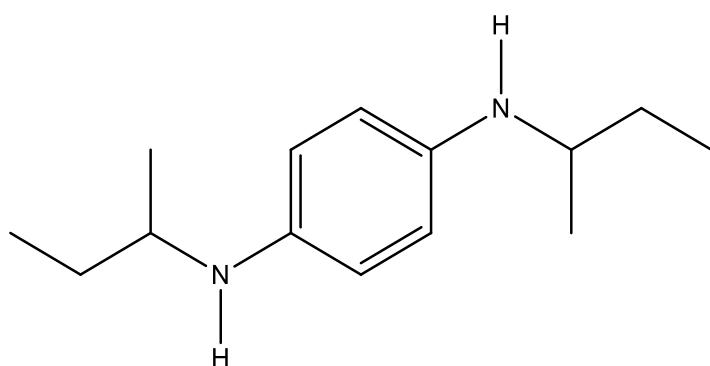
- galerias de óleo;
- vii. Agentes antidesgaste: o desgaste ocorre principalmente em superfícies muito rugosas, resultando na perda de material quando ocorre atrito entre duas superfícies em movimento. Os aditivos antidesgaste formam uma película protetora que reduz esse desgaste.

Nos próximos tópicos, serão abordados dois aditivos: a amina di-sec-butil-p-fenilendiamina (PDA) e o aditivo fosforado tritolil fosfato. Serão discutidas suas funções, estrutura química e algumas características.

2.4.1 Di-sec-butil-p-fenilendiamina (PDA)

A di-sec-butil-p-fenilendiamina (PDA), conhecida comercialmente como Naugalube 403, é um composto químico fabricado pela empresa *Chemtura Industria Quimica do Brasil LTDA*. Esse composto encontra aplicação em diversas áreas, sendo utilizado como agente antioxidante em biolubrificantes. Este produto é caracterizado por sua natureza líquida de coloração vermelho-escuro. É importante ressaltar que o PDA exibe propriedades corrosivas e toxicidade aguda, de acordo com as informações disponíveis no *PubChem* para *N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylenediamine*. O PDA constitui-se como uma diamina secundaria (Figueiredo, 2019). A Figura 4 apresenta a estrutura química desse composto:

Figura 4 - Di-sec-butil-p-fenilendiamina (PDA).

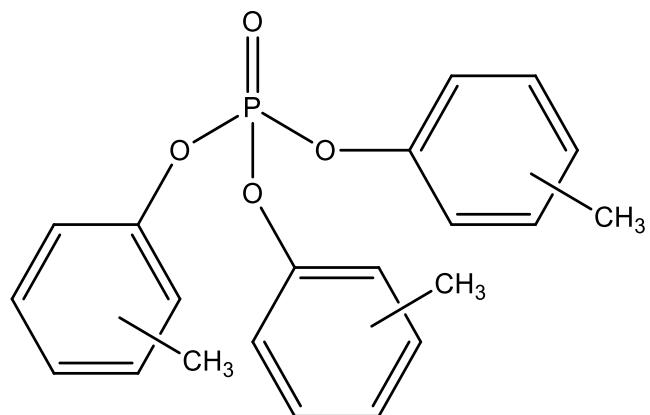


Fonte: Autora.

2.4.2 Tritolil Fostato

Ésteres de fosfato, tanto aromáticos quanto alifáticos, têm sido empregados como aditivos antidesgaste por um período que se estende por mais de seis décadas. Inicialmente desenvolvidos com enfoque em motores de aeronaves, esses aditivos logo se tornaram igualmente essenciais em aplicações automobilísticas. Em estudos iniciais, os triésteres de fosfato, como o tributilfosfato, eram preferidos devido à sua maior reatividade, embora essa mesma reatividade tenha limitado sua aplicação a condições de lubrificação moderada. Já em 1940, a eficácia do fosfato de tricresilo, também chamado de fosfato de tritolil, na redução do atrito e desgaste na região de lubrificação foi estabelecida (Johnson; Hils, 2013). A Figura 5 apresenta a estrutura química do aditivo.

Figura 5 - Tritolil fosfato.



Fonte: Autora.

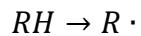
O mecanismo mais comum para a formação de filme com ésteres de fosfato envolve a adsorção inicial do éster de fosfato na superfície de óxido de ferro. Um dos grupos alquil é deslocado pela quebra da ligação P-O para formar um fosfato ligado que reagem para produzir um filme de polifosfato de ferro. Se o oxigênio na superfície metálica for limitado, ocorre a quebra da ligação C-O, produzindo o mesmo fosfato ligado e o grupo arila se liga a outro grupo arila (Johnson; Hils, 2013).

2.5 Antioxidantes

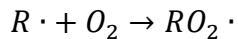
O óleo lubrificante representa um componente de extrema importância e essencial em maquinário, contudo, ele entra em contato com o oxigênio (O_2) presente no ar, resultando frequentemente em um processo significativo de oxidação. Condições adversas, tais como elevadas temperaturas, pressões, atrito intenso e elevada concentração de metais, são os principais catalisadores que aceleram a taxa de oxidação dos óleos lubrificantes. Isso pode acarretar uma série de complicações, incluindo a formação de lodo, depósitos e vernizes, os quais tem um impacto adverso no desempenho do motor e encurtam a vida útil do equipamento (Hu *et al.*, 2021; Huang *et al.*, 2018).

Ao empregar um esquema fundamental de auto oxidação, torna-se possível considerar as seguintes fases para a análise do mecanismo de oxidação: (Wang; Sun; Wang, 2020):

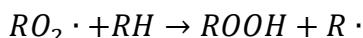
- i. Em condições de elevadas temperaturas, a geração de radicais livres é induzida:



- ii. Posteriormente, em uma atmosfera de oxigênio, o processo de oxidação é iniciado, resultando na rápida formação de radicais peróxido:

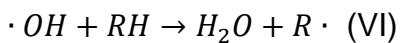
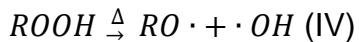


- iii. Esta sequência de reações pode ser sucedida pela geração de hidroperóxidos e pela formação de novos radicais livres:



- iv. Um ponto crítico no processo de oxidação auto acelerada é representado pela Equação (IV). A decomposição de alta temperatura de ROOH (geralmente acima de 150°C) e os produtos resultantes da decomposição reagem novamente com o óleo lubrificante, resultando na formação de álcoois, aldeídos, cetonas e

ácidos, conforme demonstrado na Equações (V) e (VI):



Antioxidantes tem a capacidade de neutralizar radicais livres e decompor peróxidos na etapa inicial. Portanto, a inclusão de antioxidantes nos óleos lubrificantes pode eficazmente retardar o processo de oxidação e inibir a formação de produtos de degradação na segunda etapa, onde os oligômeros são formados como lodo e depósitos (Hu *et al.*, 2021).

2.6 Líquido da casca da castanha de caju (LCC)

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é uma árvore amplamente encontrada nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, especialmente na região litorânea. O caju é considerado um pseudofruto, uma vez que o verdadeiro fruto do cajueiro é a castanha. A cultura do caju no Nordeste desempenha um papel importante na geração de empregos, aumento da renda e na oferta diversificada de produtos alimentícios. Tradicionalmente, a logística industrial da cajucultura foi estruturada em torno da amêndoia que é, efetivamente, o grande produto advindo do caju. Por outro lado, o pedúnculo, embora represente cerca de 90% do fruto, tem sido pouco utilizado pela indústria, sendo geralmente destinado à produção de sucos. (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2022).

De acordo com os dados divulgados em 2022 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção de castanha de caju apresentou um aumento significativo de 33% entre 2021 e 2022, atingindo a marca de 146.000 toneladas. Esse resultado representa o melhor desempenho do setor desde 2018. Entre os estados produtores de castanha de caju, o Ceará se destaca como um dos principais, sendo responsável por 95.758 toneladas. Os outros dois estados de maior produção são o Piauí, com 21.674 toneladas, e o Rio Grande do Norte, com 18.169 toneladas (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária [EMBRAPA], 2022).

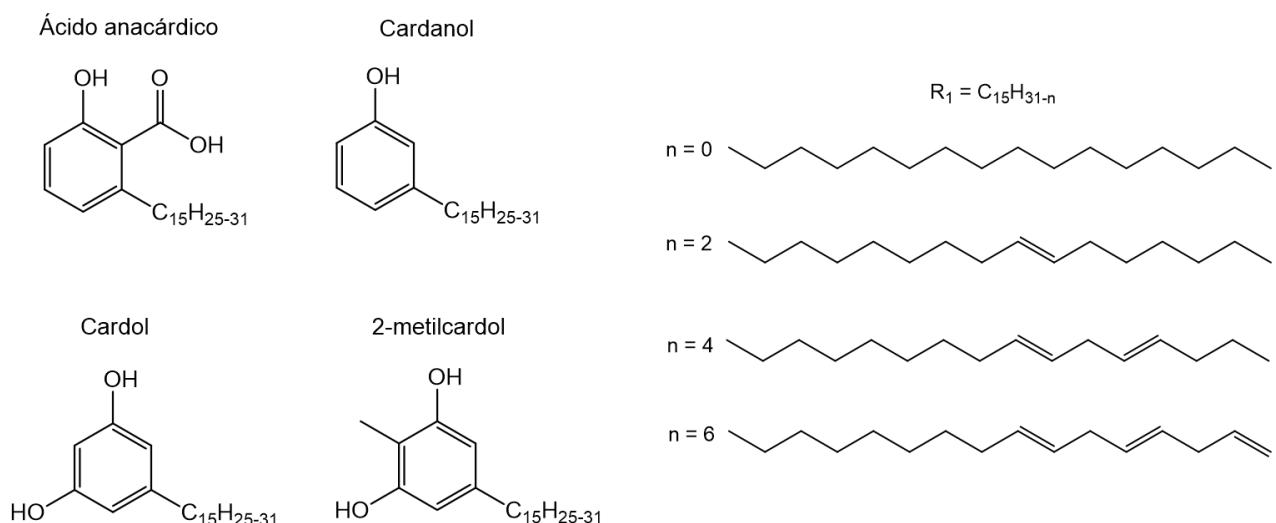
Para o ano de 2023, de acordo com as estimativas atuais, esses três estados continuarão sendo responsáveis por 90,7% da produção total de castanha

de caju no Brasil. Além disso, a região Nordeste, que inclui os estados do Maranhão, Paraíba, Pernambuco, Alagoas e Bahia, representará 99,4% do total a ser produzido no ano. Esses números destacam a relevância e o domínio da região Nordeste na produção nacional de castanha de caju (Fagundes, 2023).

Além disso, a composição e as propriedades químicas do fruto do cajueiro são objeto de extensas pesquisas. Isso inclui a análise do líquido derivado do mesocarpo poroso da castanha de caju, que se trata de uma substância líquida, viscosa e de tonalidade escura, constituída por compostos fenólicos. Ele é chamado de Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) e é utilizado em diferentes setores da pesquisa como antioxidante para biodiesel (Lomonaco *et al.*, 2012), resinas fenólicas (Telascrêa *et al.*, 2014), resinas epóxi (Makwana *et al.*, 2022) e surfactantes (Peungjitton *et al.*, 2009).

Existem duas variantes de LCC: o LCC natural e o LCC técnico. A distinção entre eles está relacionada à sua composição, que por sua vez está diretamente ligada ao método de extração/obtenção (Maia *et al.*, 2015). O LCC natural é extraído da castanha de caju *in natura*, por meio de processos de extração com solventes ou prensagem mecânica. Nessa rota de extração, o LCC obtido é predominantemente composto por ácido anacárdico, cardanol, cardol e 2-metilcardol (Mazzetto; Lomonaco, 2009). A Figura 6 ilustra os principais compostos fenólicos presentes no LCC.

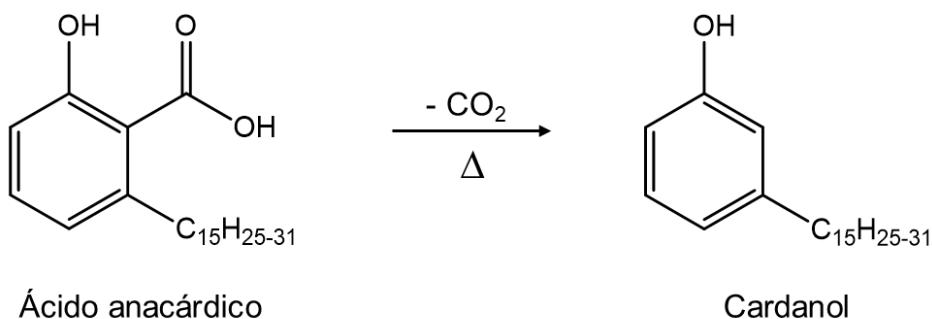
Figura 6 - Estruturas químicas dos compostos fenólicos presentes no LCC.



Fonte: Autora

O LCC técnico, por sua vez, é um subproduto industrial. Na indústria de processamento de castanhas de caju, o aquecimento das amêndoas é realizado para a produção da castanha destinada ao consumo humano. Nessa queima, o ácido anacárdico presente no LCC natural sofre descarboxilação e se converte a cardanol, como mostrado na Figura 7. Dessa forma, o LCC técnico é constituído em grande parte de cardanol e cardol (Mazzetto; Lomonaco, 2009).

Figura 7 - Reação de descarboxilação do ácido anacárdico.



Fonte: Autora

A Tabela 3 mostra o resumo das composições das duas variantes do LCC.

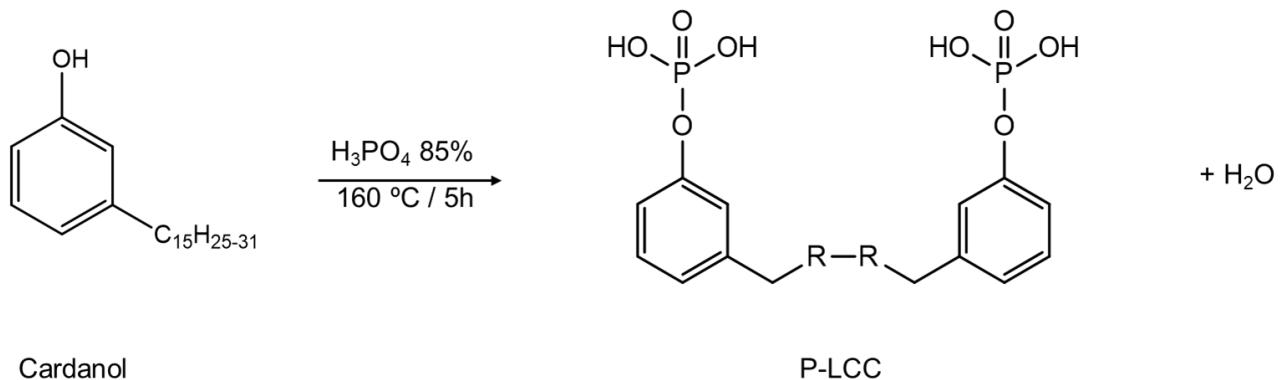
Tabela 3 - Composição química do LCC natural e técnico.

Compostos Fenólicos	LCC Natural (%)	LCC Técnico (%)
Ácido Anacárdico	71,70 – 82,00	1,09 – 1,75
Cardanol	1,60 – 9,20	67,82 – 94,60
Cardol	13,80 – 20,10	3,80 – 18,86
2-Metilcardol	1,65 – 3,90	1,20 – 4,10
Componentes Minoritários	2,20	3,05 – 3,98
Material Polimérico	---	0,34 – 21,63

Fonte: MAZZETTO; LOMONACO, 2009

Uma das modificações químicas mencionadas na literatura é a fosforilação do cardanol. De acordo com a patente Indiana 176069 do CSIR, Pillai et al. (1988) descreveram um processo para a preparação de prepolímeros fosforilados a partir de fenóis alquil/alcenil. (*A process for the preparation of phosphorylated prepolymers from alkyl/alkenyl phenols.*), é viável realizar a fosforilação utilizando ácido fosfórico, resultando na estrutura ilustrada na Figura 8 (Pillai et al., 1988).

Figura 8 – Reação de fosforilação do cardanol.



Fonte: Autora.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

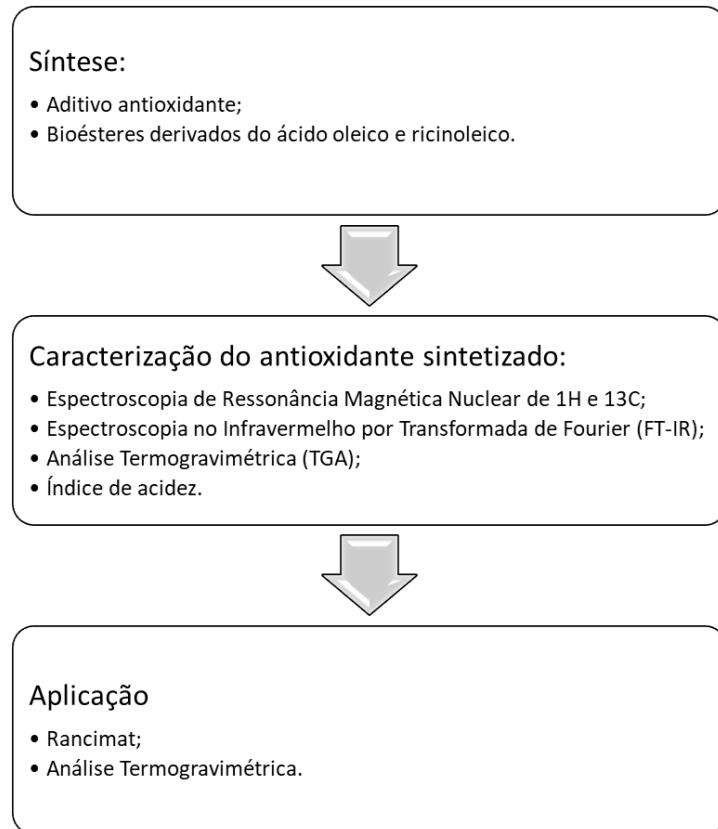
3.1 Materiais

Os ácidos graxos do óleo de mamona foram fornecidos pela Miracema-Nuodex. O ácido oleico foi obtido pela Neon. O cardanol foi fornecido pelo Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT/UFC). Todos os reagentes utilizados nos procedimentos de caracterização e síntese foram de grau analítico. Bicarbonato de sódio (Sigma-Aldrich, 99,7%), 2-etil-1-hexanol (Sigma-Aldrich, 99,6%); Ácido Fosfórico (Neon, 85%); Álcool etílico (Química Moderna, 99%); Tolueno (Neon, 99,5%); Sulfato de sódio anidro (Vetec, 99%); Hidróxido de potássio (Neon, 85,5%) e o gás nitrogênio (White Martins Praxair, 99,999%). O tritolil fosfato foi gentilmente cedido pelo Grupo de Inovações Tecnológicas e Especialidades Químicas GRINTEQUI/UFC. Enquanto o PDA (Di-sec-butil-p-fenilendiamina) foi cedido pela Chemtura (Brasil).

Todos os produtos químicos foram utilizados na forma recebida, sem nenhum processo de purificação ou alteração de suas características originais.

A metodologia deste estudo foi dividida em três etapas: síntese do antioxidante e dos ésteres, caracterização do antioxidante sintetizado e realização de testes para avaliar sua eficácia. Cada uma dessas etapas será detalhada nos tópicos a seguir. O fluxograma representado na Figura 9, resume essas etapas.

Figura 9 - Sequência de etapas da metodologia aplicada.



Fonte: Autora.

3.2 Síntese das amostras de ésteres

3.2.1 Oleato de 2-etilhexila

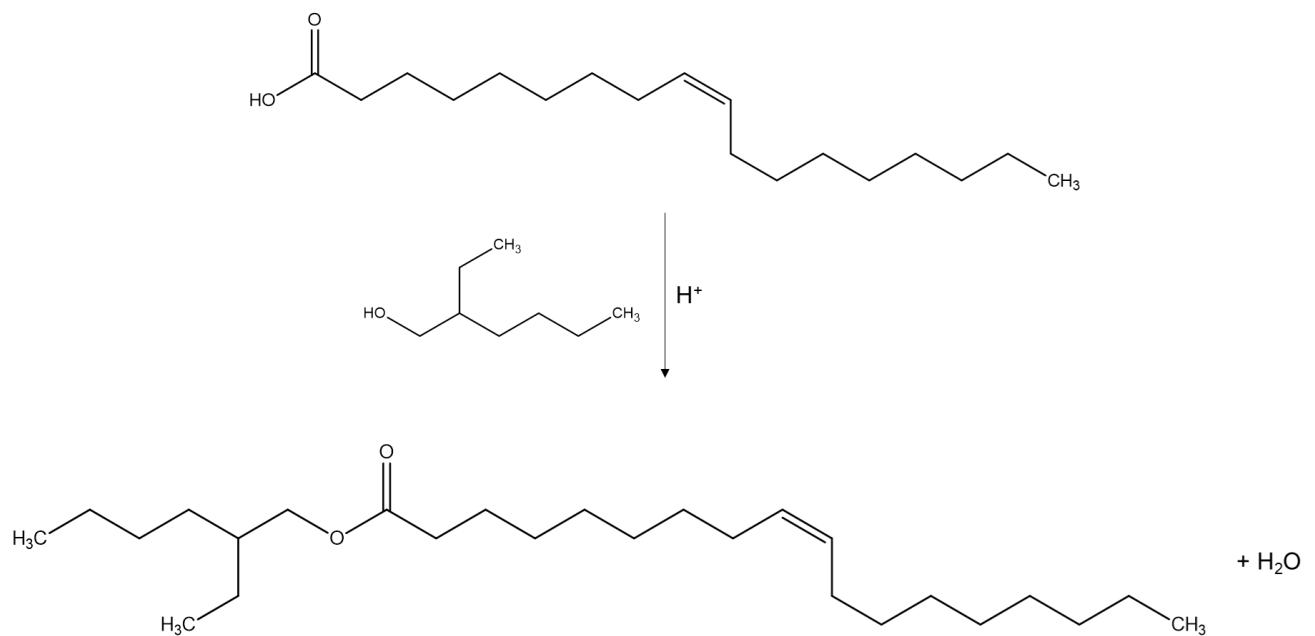
A reação de esterificação foi adaptada da metodologia utilizada por *Rios et al.*. Em um balão de fundo redondo de 1000 mL foram adicionados 200g de ácido oleico (0,707 mol) e 332 mL de 2-etil-1-hexanol (2,12mol), estabelecendo uma proporção molar de 1:3 entre ácido oleico e álcool. A reação foi catalisada mediante o emprego do ácido p-toluenossulfônico (PTSA), com concentração de 5% em peso em relação ao ácido. A mistura reacional foi submetida a agitação constante e refluxo, operando a uma temperatura de 90°C, por um período de 6 horas, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) (*Rios et al.*, 2020).

Após o término da reação, o produto reacional foi transferido para um funil de separação, onde permaneceu até atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi submetida a lavagens sequenciais utilizando uma solução de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) com uma concentração de 5% em

massa, seguida por água destilada, até que o pH atingisse a neutralidade. Este procedimento de lavagem é essencial para neutralizar o catalizador ácido residual, mitigar a formação de emulsões água-em-óleo indesejadas, e efetuar a remoção de impurezas residuais que possam ter se originado durante a reação.

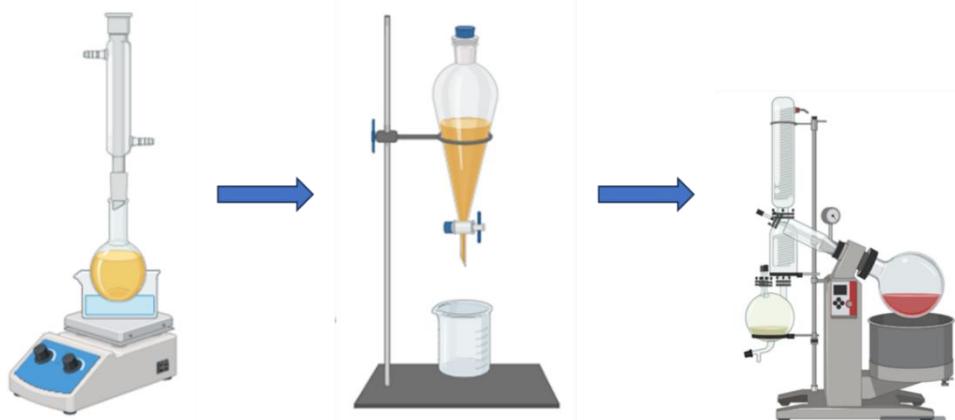
Para concluir, a fase orgânica foi destilada empregando o Kugelrohr (destilador a vácuo). Neste método, a amostra foi submetida a uma pressão reduzida a 90°C por um período de 40 minutos, possibilitando a remoção eficiente de excesso de álcool e resíduos de água. A estrutura molecular do éster e a metodologia estão representados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

Figura 10 - Reação da síntese do oleato de 2-etylhexila.



Fonte: Autora.

Figura 11 - Esquema da síntese do oleato de 2-etylhexila.



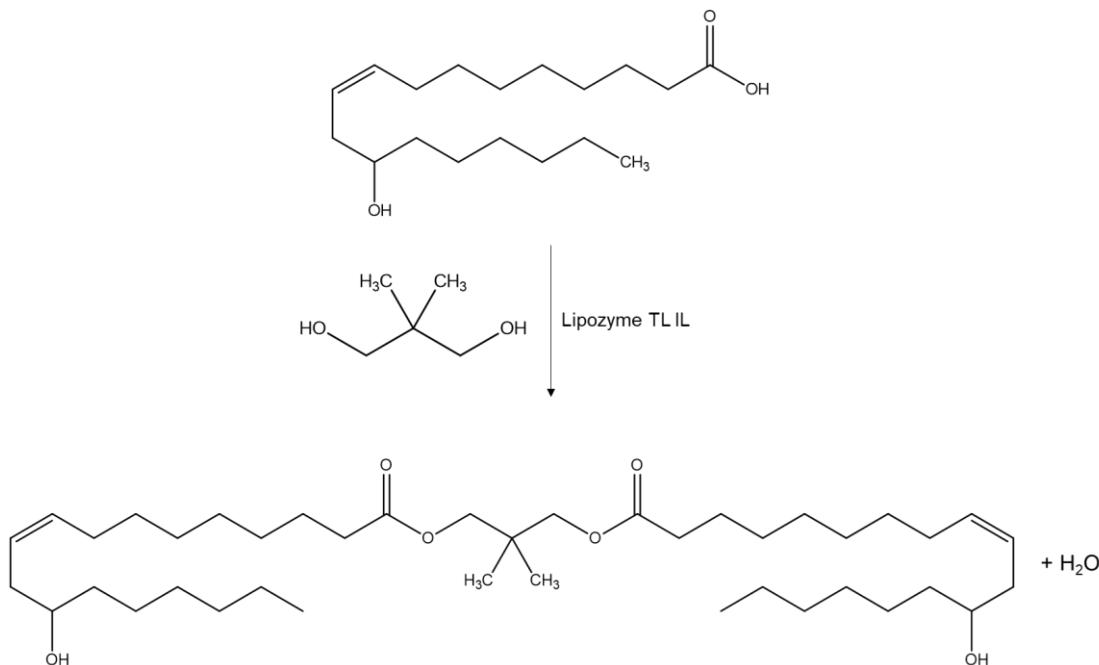
Fonte: Autora.

3.2.2 *Diricinoleato de neopentila*

Em um béquer de 500 mL, foram adicionados 200g gramas e ácido ricinoleico (0,67 mol) e 34,9g g de neopentilglicol (0,33 mol), mantendo uma proporção de 2:1 entre o ácido e o álcool. A reação foi catalisada pela enzima Lipozyme TL IL, com uma concentração de 5% em massa em relação ao ácido. Essa mistura foi conduzida para uma incubadora shaker, onde permaneceu por 24 horas a uma temperatura constante de 60°C, com agitação orbital a 160 rpm.

Após o período específico de reação, o béquer foi removido da incubadora e resfriado à temperatura ambiente. Posteriormente, após o resfriamento, a enzima foi separada da reação por meio de filtração. As Figuras 12 e 13, apresentam, respectivamente, a estrutura molecular do éster obtido e a metodologia da síntese.

Figura 12 - Reação da síntese do diricinoleato de neopentila.



Fonte: Autora.

Figura 13 - Esquema da síntese do diricinoleato de neopentila.



Fonte: Autora.

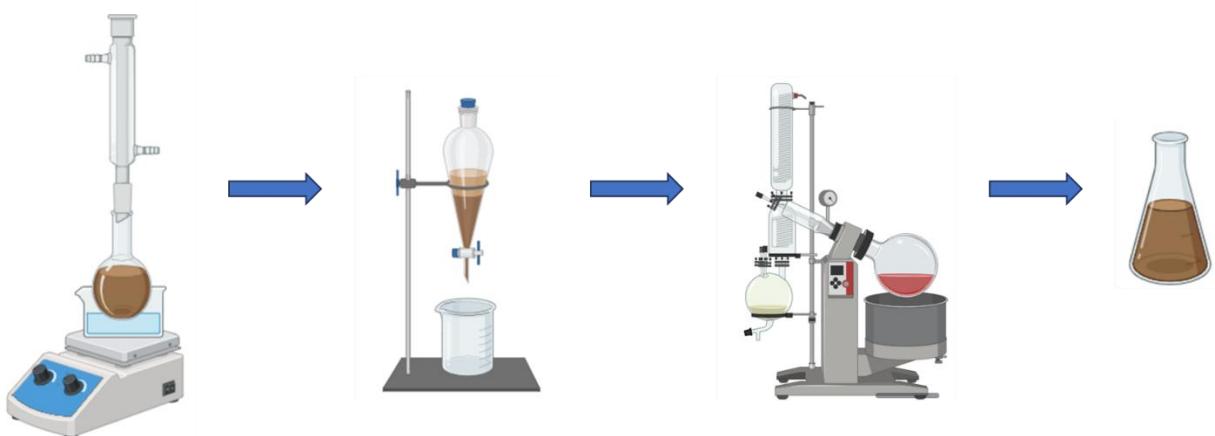
3.3 Síntese do antioxidante derivado do cardanol

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, equipado com um condensador e sob agitação magnética contínua, foram adicionados 5 g de cardanol (16 mmol) e 1,35 mL de ácido fosfórico 85%. O balão foi aquecido em uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 160 °C, onde permaneceu por um período de cinco horas (com temperatura máxima de 165 °C). Após o término do tempo de reação, a mistura foi retirada do sistema de refluxo e resfriada até atingir a

temperatura ambiente (PILLAI et al., 1988).

Em seguida, o produto reacional foi solubilizado em 400 mL de acetato de etila, a solução foi transferida para um funil de separação de 1 L. No funil de separação, a solução orgânica foi lavada com água destilada até que o produto alcançasse neutralidade. A fase orgânica foi coletada, seca com sulfato de sódio, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. A aparência do produto final revelou-se escura e viscosa. A Figura 14 representa as etapas da síntese.

Figura 14 – Esquema da síntese do antioxidante.



Fonte: Autora.

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C (RMN- ^1H e RMN- ^{13}C)

Os espectros de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram obtidos em espetrômetro BRUKER, modelo Avance DPX, pertencente ao CENAUREMN (Centro Nordestino de Aplicação e uso da Ressonância Magnética Nuclear), operado em uma frequência de 300 MHz para o ^1H , e de 75 MHz para ^{13}C . Clorofórmio deuterado (CDCl_3) foi usado para dissolver as amostras.

3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos em espetrômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR/NIR FRONTIER, pertencente ao Laboratório de Produtos e Tecnologia

em Processos (DQOI/UFC), usando acessório de refletância total atenuada (ATR) com superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe), e resolução de 4 cm⁻¹ usando a média aritmética de quatro varreduras, na faixa de número de ondas de 4000-550 cm⁻¹.

3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento da Mettler-Toledo TGA/SDTA 851^e, pertencente ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (DQOI/UFC), usando 10 mg de amostra em cadinhos de alumina. Foram conduzidas sob atmosfera inerte (N₂), com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min em um faixa de temperatura de 30 a 700 °C.

3.4.4 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez do cardanol, P-CDN antes e depois do tratamento, foi conduzida em conformidade com a Norma ASTM D664, onde o índice de acidez corresponde à quantidade de base, expressa em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra, necessária para titular uma amostra até alcançar um ponto final específico (ASTM, 2019).

Para esse fim, uma amostra de 0,05g foi dissolvida em 50 mL de uma solução contendo 50% de tolueno/etanol, e posteriormente titulada com uma solução de hidróxido de potássio, KOH 0,01M, empregando fenolftaleína como indicador. As titulações foram conduzidas até que a mudança de cor fosse observada. O valor do índice de acidez é obtido por meio da Equação 1:

$$\text{Índice de acidez, mg KOH/g} = (A - B) \times M \times \frac{56.1}{W} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

A = volume correspondente a titulação da amostra, mL

B = volume correspondente a titulação do branco, mL

M = concentração da solução básica de KOH, mol/L

W = massa da amostra, g

3.4.5 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa avaliou-se no Rancimat da empresa Metrohm (Herisau, Suíça), conforme um método adaptado da norma EN 14112, que é uma prática padrão para avaliação de biodiesel. Amostras de $3,0 \pm 0,1$ g foram alocadas no recipiente de reação e submetidas a uma temperatura de 110°C, com uma taxa constante de fluxo de ar atmosférico filtrado de 10 L/h, utilizando como acelerador externo de oxidação. Conforme as reações de oxidação avançavam, os produtos voláteis, predominantemente ácidos carboxílicos, eram transferidos para o recipiente de medição. A presença dos produtos resultantes da reação de oxidação aumentava progressivamente a condutividade da água. Posteriormente, a condutividade da água em relação ao tempo foi monitorada até atingir um valor de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nesse ponto, obteve-se o tempo de estabilidade oxidativa (OST) para cada amostra.

Na Tabela 4 e 5 estão apresentadas as composições das misturas.

Tabela 4 — Nomenclatura e composição das amostras de oleato de 2-etilhexila.

Nomenclatura (Álcool/Concentração-Aditivo)	Bioubrificante	Aditivo (%)
2EH		-
2EH/0,05PCDN		0,05% de P-CDN
2EH/0,5PCDN		0,5% de P-CDN
2EH/1,0PCDN	Oleato de 2- etilhexila	1% de P-CDN
2EH/0,05TF		0,05% de Tritolil Fosfato
2EH/0,5TF		0,5% de Tritolil Fosfato
2EH/1,0TF		1,0% de Tritolil Fosfato
2EH/0,05PDA		0,05% de PDA
2EH/0,5PDA		0,5% de PDA
2EH/1,0PDA		1,0% de PDA

Tabela 5 - Nomenclatura e composição das amostras de dirinoleato de neopentila.

Nomenclatura (Álcool/Concentração-Aditivo)	Biourbrificante	Aditivo (%)
NPG		-
NPG/0,05PCDN		0,05% de P-CDN
NPG/0,5PCDN		0,5% de P-CDN
NPG/1,0PCDN		1% de P-CDN
NPG/0,05TF	Diricinoleato de neopentila	0,05% de Tritolil Fosfato
NPG/0,5TF		0,5% de Tritolil Fosfato
NPG/1,0TF		1,0% de Tritolil Fosfato
NPG/0,05PDA		0,05% de PDA
NPG/0,5PDA		0,5% de PDA
NPG/1,0PDA		1,0% de PDA

Fonte: Autora.

Onde:

2EH = Oleato de 2-etylhexila puro.

2EH/XPCDN = Oleato de 2-etylhexila aditivado com X% de P-CDN.

2EH/XTF = Oleato de 2-etylhexila aditivado com X% de Tritolil Fosfato.

2EH/XPDA = Oleato de 2-etylhexila aditivado com X% de Di-sec-butil-p-fenilendiamina.

NPG = Diricinoleato de neopentila.

NPG /XPCDN = Diricinoleato de neopentila aditivado com X% de P-CDN.

NPG /XTF = Diricinoleato de neopentila aditivado com X% de Tritolil Fosfato.

NPG/XPDA = Diricinoleato de neopentila aditivado com X% de Di-sec-butil-p-fenilendiamina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese do antioxidante.

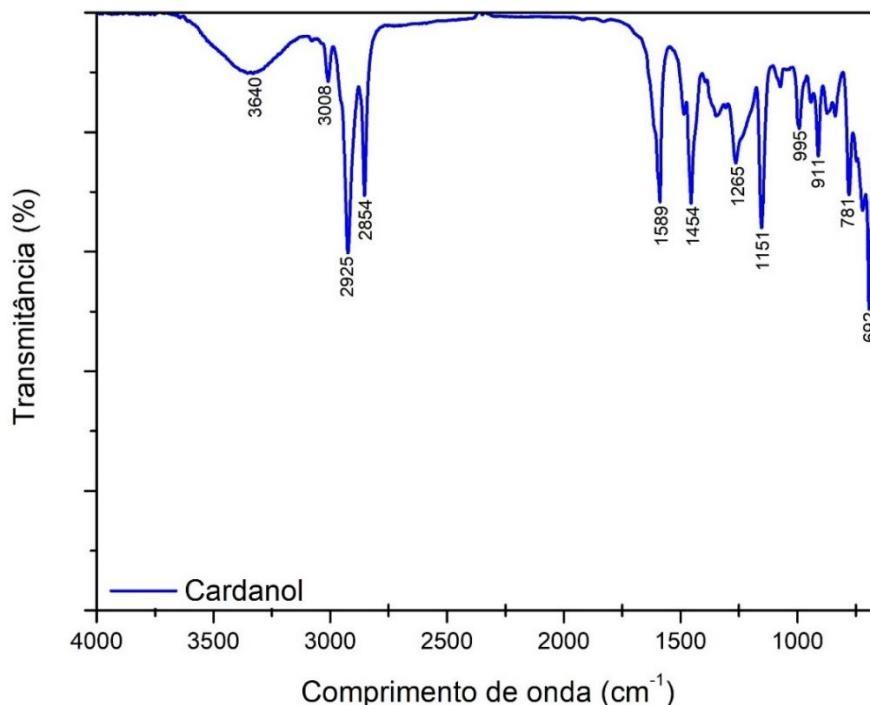
A confirmação da síntese do produto reacional esperado foi possível por meio das técnicas de caracterização espectroscópicas e térmicas.

4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

4.1.1.1 Cardanol

O espectro de FT-IR para o cardanol é apresentado na Figura 15. As bandas mais características são a banda ampla localizada em $\nu = 3640 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à deformação axial da ligação O-H. As três bandas presentes em $\nu = 3008, 2925$ e 2854 cm^{-1} estão associadas à deformação axial da ligação C-H ($[\text{CH}_2, \text{CH}_3]$). A deformação axial da ligação C=C no anel aromático é evidenciada pela banda presente em $\nu = 1589$ e 692 cm^{-1} . As bandas localizadas em $\nu = 1265$ e 1151 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial de C-O (Aguiar *et al.*, 2023; Dos Santos *et al.*, 2015; Figueiredo, 2009).

Figura 15 – Espectro no infravermelho do cardanol.



Fonte: Autora

Tabela 6 – Atribuições das principais bandas observadas no FT-IR do cardanol.

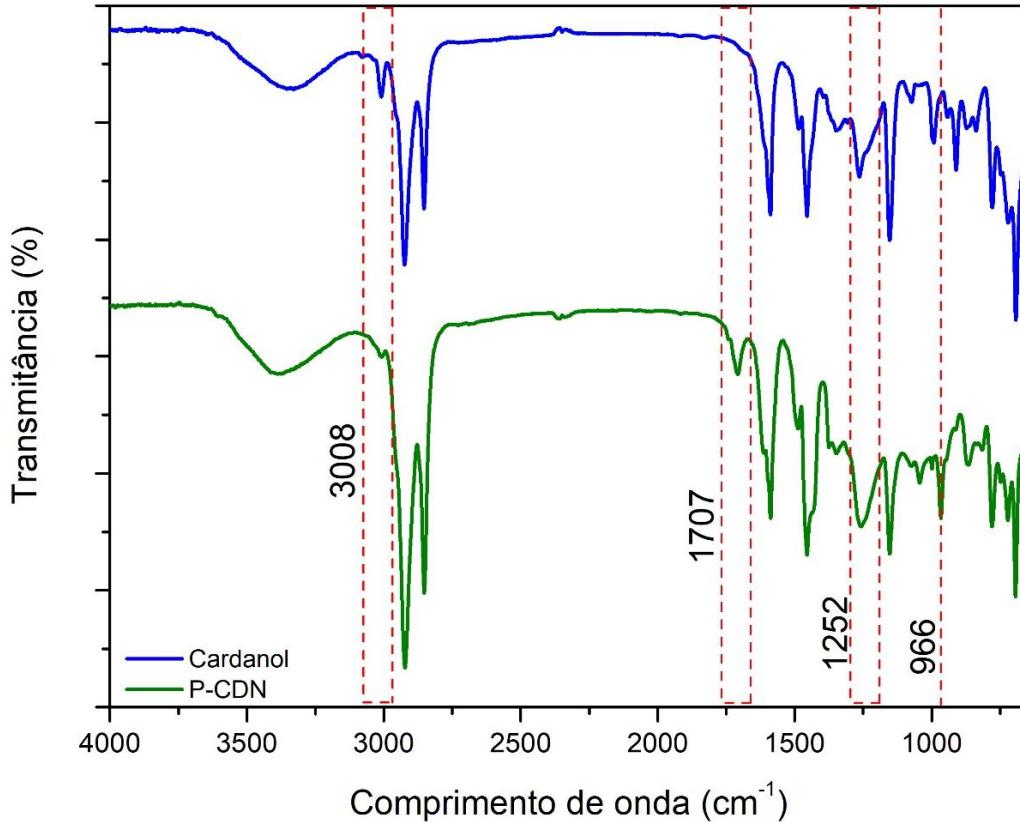
Frequências (cm^{-1})	Atribuições
3640	Deformação axial de O-H*, **
3008	
2925	Deformação axial de C-H, [CH ₂ , CH ₃]*, **
2854	
1589	Deformação axial de C=C do anel*, **
1454	Deformação angular de C-H, [CH ₂ , CH ₃]***
1265	Deformação axial de C-O*, **
1151	
995	
911	Deformação angular C-H do anel*
781	
692	Deformação C=C do anel***

Fonte: Autora. Referencias: *AGUIAR et al., 2023, **DOS SANTOS et al., 2015, ***FIGUEIREDO, 2009.

4.1.1.2 P-CDN

O espectro exibido na Figura 16 para o produto reacional confirma a síntese por meio das observações das alterações. Nota-se a ausência de uma banda no comprimento de onda de 3008 cm^{-1} , correspondente à deformação axial da ligação C-H de alceno, devido à pré-polimerização na insaturação da cadeia aberta do cardanol. Uma nova banda emerge a 1707 cm^{-1} , atribuível à deformação da ligação O-H no grupamento fosfato (Choudhary; Aravamudan; Renganathan, 2022; Wei *et al.*, 2021). Também se nota o alargamento da característica banda de C-O do cardanol em 1252 cm^{-1} , devido à sobreposição da vibração da ligação P=O presente no produto reacional (Svensson *et al.*, 2023). Além disso, identifica-se a aparição de uma banda a 966 cm^{-1} , característica da ligação P-O-C no anel aromático (Afra *et al.*, 2023; Mohammadkhani *et al.*, 2024). A Tabela 6 resume as principais modificações observadas.

Figura 16 – Espectro no infravermelho do P-CDN.



Fonte: Autora.

Tabela 7 – Atribuições das principais bandas observadas no FT-IR do cardanol fosforilado.

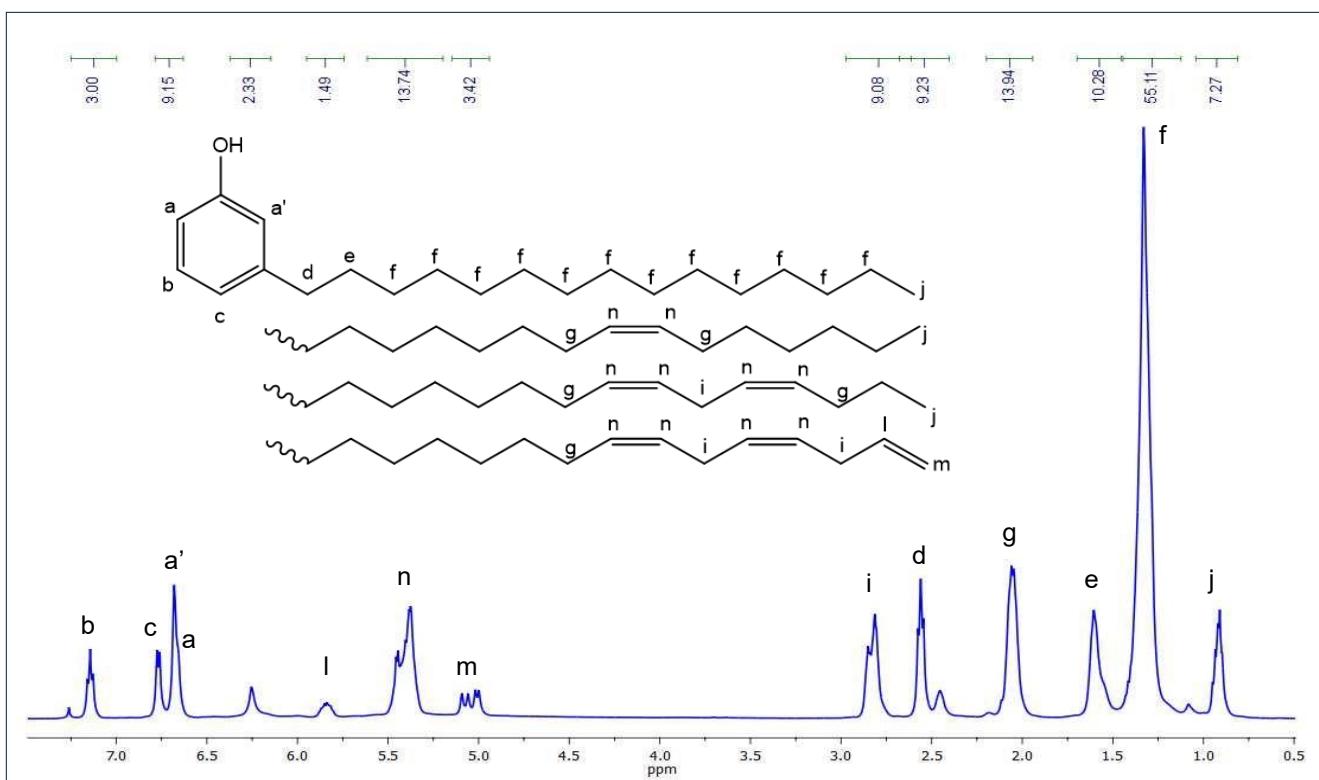
Frequências (cm ⁻¹)	Modificações: Atribuições
3008	Desaparecimento: deformação axial de CH ₂
1707	Aparecimento: deformação O-H*
1252	Alargamento: estiramento P=O**
966	Aparecimento: P-O-C aromático***

Fonte: *CHOWDHARY; ARAVAMUDAN; RENGANATHAN, 2022; WEI et al., 2021, **SVENSSON et al., 2023, ***AFRA et al., 2023; MOHAMMADKHANI et al., 2024.

4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C (RMN-¹H e RMN-¹³C)

A Figura 17, apresentada abaixo, exibe o espectro de RMN ¹H do cardanol, juntamente com suas identificações. É possível observar os sinais referente aos prótons ligados ao anel aromático em posições orto, para e meta entre 6,68 ppm e 7,23 ppm (a, a', b, c); hidrogênios benzílicos ligados ao anel aromático em 1,53 ppm (d); hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia alifática em 1,59 ppm (e); prótons alifáticos da cadeia lateral em 1,32 ppm (f); prótons alílicos em 2,05 ppm (g); prótons de grupos metilênicos bis-alílicos em 2,81 ppm (i); prótons das metilas terminais em 0,91 ppm (j); prótons das olefinas terminais (l); próton de olefina terminal (m); hidrogênios das olefinas não terminais e hidroxila em 5,41 ppm (n) (Renan et al., 2019).

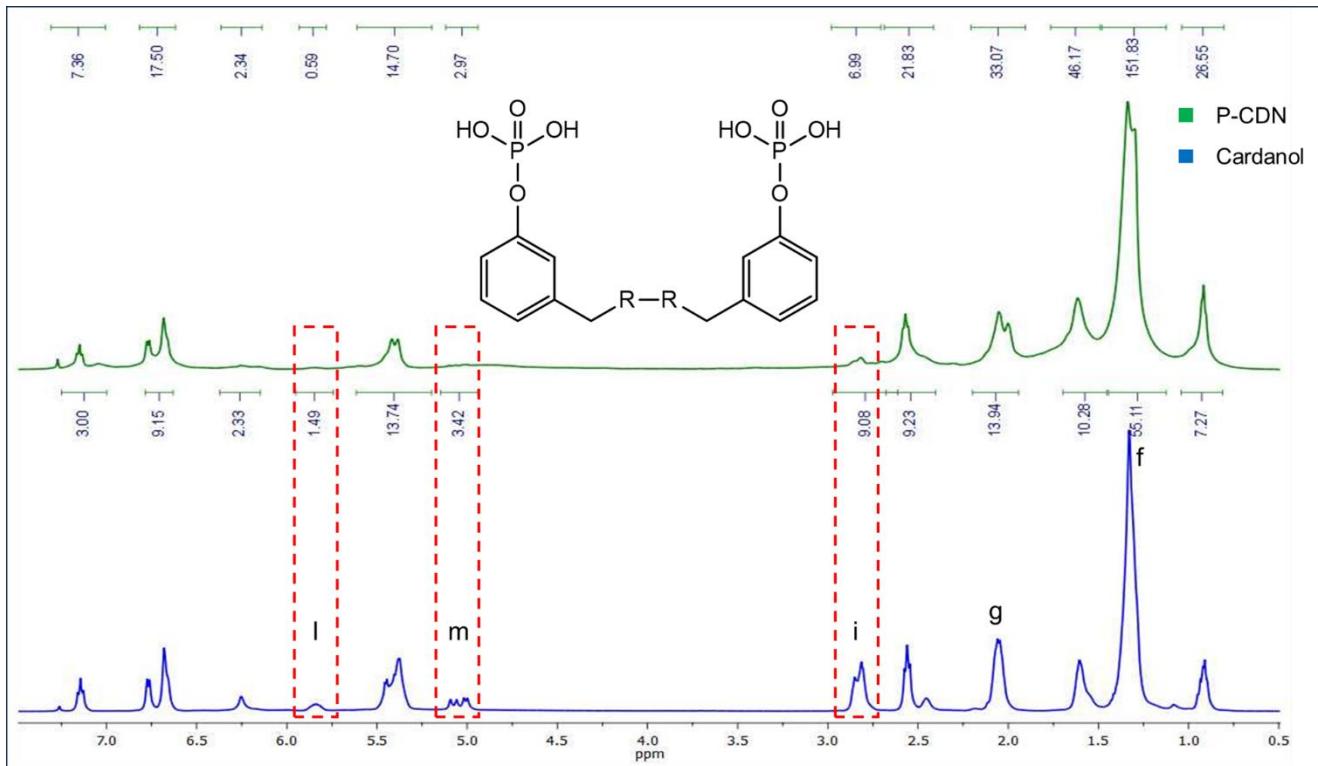
Figura 17 – Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do cardanol.



Fonte: Autora.

A Figura 18 apresenta a comparação entre os espectros. A partir da análise, é possível observar que os sinais presentes em cerca de 5,8 ppm e 5,0 ppm, relacionados aos prótons das insaturações no final da cadeia lateral do cardanol, desaparecem quando comparados ao espectro do aditivo, o que indica a pré-polimerização nas duplas terminais. Outra evidência é a alteração na intensidade do sinal em aproximadamente 2,8 ppm, relacionada aos prótons localizados entre insaturações.

Figura 18 – Espectro de RMN de ^1H (300 MHz para o ^1H , CDCl_3) do cardanol e P-CDN.

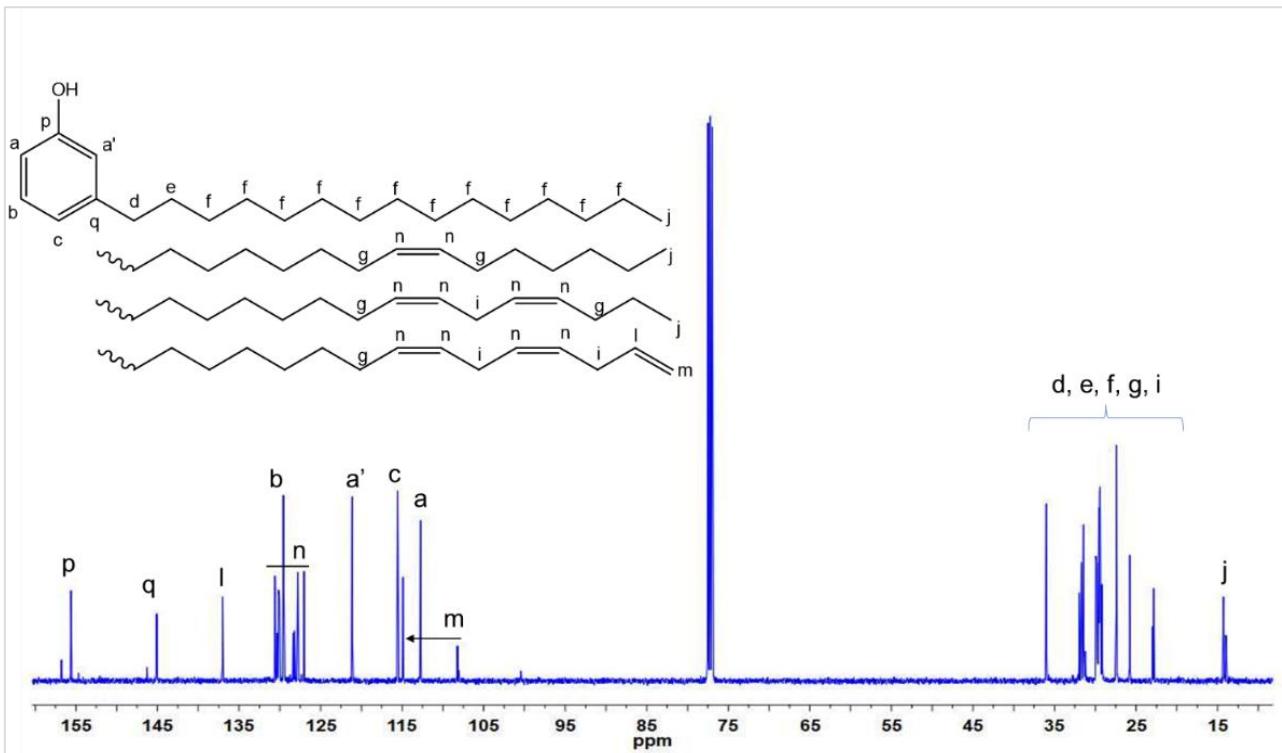


Fonte: Autora.

No espectro de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- ^{13}C) do cardanol, conforme representado na Figura 19, são apresentados os sinais juntamente com suas respectivas referências na estrutura química.

Os carbonos saturados da cadeia lateral são identificados em faixas que variam de aproximadamente 13,98 ppm a 35,97 ppm, abrangendo os átomos (d), (e), (f), (g), (f) e o carbono bis-alilíco (i). Os carbonos das duplas ligações terminais são discernidos a 108,14 ppm e 114,84 ppm (sinalizado como (m)), bem como a 137,07 ppm (indicado como (l)). Os carbonos pertencentes ao anel aromático surgem em 157,75 ppm (p), 145,04 ppm (q), 129,33 ppm (b), 121,13 ppm (a'), 115,55 ppm (c) e 112,69 ppm (a) (Renan *et al.*, 2019).

Figura 19 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do cardanol.

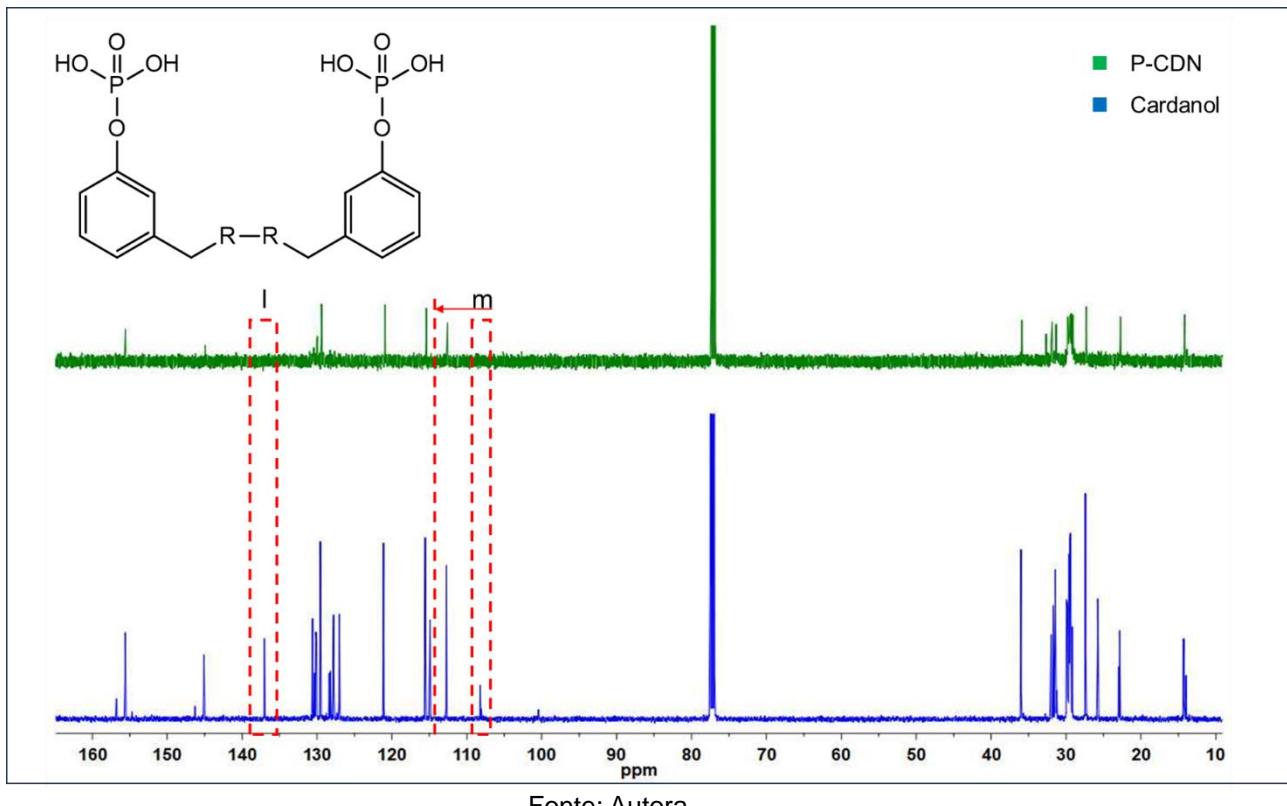


Fonte: Autora.

Ao examinar a estrutura do produto resultante, é notável que a maior discrepância entre os deslocamentos químicos dos átomos de carbono ocorre nos carbonos terminais, em virtude da pré-polimerização nas últimas insaturações. Diante disso, procedeu-se com a análise de ressonância magnética nuclear de carbono do referido produto reacional.

A Figura 20 ilustra a comparação entre os espectros de carbono da resina e do composto cardanol. Um indicativo significativo da ocorrência de uma reação química reside na observação do desaparecimento dos sinais correspondentes aos átomos de carbono associados às insaturações terminais. Esses sinais, identificados como (m) e (l), encontravam-se originalmente a 114,84 ppm e 137,07 ppm, respectivamente.

Figura 20 – Espectro de RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do P-CDN.



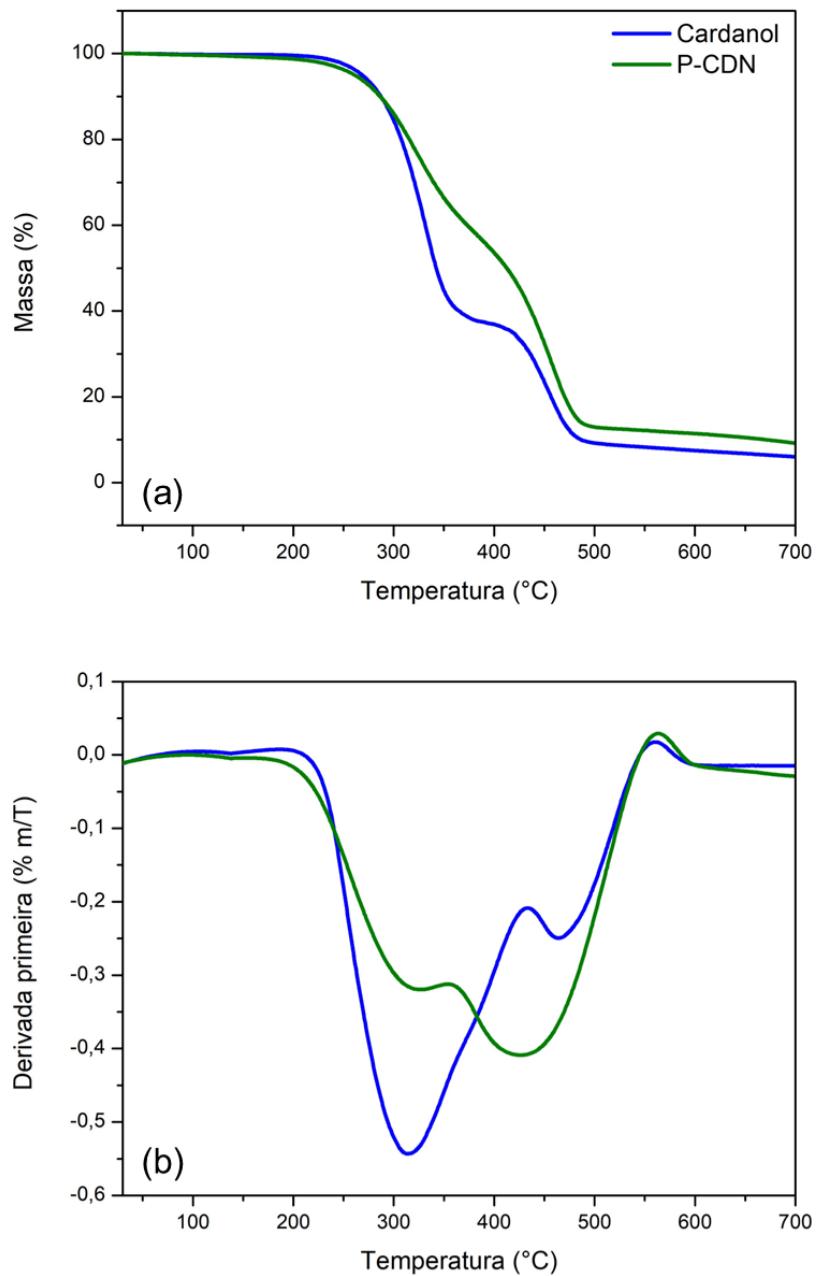
Fonte: Autora.

Houve uma diminuição na intensidade dos sinais no espectro da resina, o que pode ter ocorrido devido a diversas razões, incluindo a superposição de moléculas, a complexidade na mistura de polímeros, o aumento do peso molecular e a presença de interações intramoleculares mais elaboradas.

4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Com base nas curvas de termogravimetria apresentadas na Figura 21, é observada alteração no comportamento térmico do cardanol decorrente da modificação química de sua estrutura. No gráfico (a), observa-se uma T_{onset} de 289°C para o cardanol e 272°C para o PCDN. Apesar da redução na temperatura de degradação do reagente para o produto, há uma diminuição na perda de massa, passando de 60% no primeiro evento do cardanol para 34% para o PCDN. Esse fenômeno resulta em uma degradação mais gradual do material modificado em comparação ao reagente original. A Tabela 7 apresenta as principais informações extraídas das curvas obtidas.

Figura 21 - Curvas de TGA do cardanol e P-CDN: (a) TGA e (b) DTG



Fonte: Autora.

Tabela 8 - Dados obtidos a partir das curvas de TGA do cardanol e PCDN.

Amostra	1º evento		2º evento	
	T_{onset} (°C)	ΔW_1 (wt%)	T_{onset} (°C)	ΔW_2 (wt%)
Cardanol	289	60	430	30
P-CDN	272	34	420	53

Fonte: Autora.

4.1.4 Índice de acidez

A partir das titulações utilizando hidróxido de potássio, foi possível determinar o índice de acidez do produto reacional. A Tabela 8 mostra os valores obtidos. Os testes foram feitos em triplicata e feito uma média dos valores obtidos. A partir dos resultados, observa-se que o tratamento da neutralização do produto reacional foi efetiva, reduzindo o alto índice de acidez, decorrente de resquícios de ácido fosfórico não reagido.

Em relação ao aumento do índice de acidez do aditivo sintetizado, isso pode ser explicado pela adição do grupo funcional fosfato. Ao comparar os átomos de hidrogênio nas estruturas do reagente e do produto, nota-se que, em ambas as estruturas, o hidrogênio está ligado a átomos de oxigênio, entretanto esses oxigênios estão ligados a átomos diferentes. No cardanol, o oxigênio está diretamente ligado a um átomo de carbono (fenol), enquanto no aditivo, ele está ligado a um átomo de fósforo (fosfato).

Ao considerar átomos de tamanhos distintos, o tamanho do átomo torna-se mais significativo do que sua eletronegatividade na determinação de como ele suporta a carga negativa. Os elétrons de valência do carbono estão na camada dois, enquanto os elétrons de valência do fósforo estão na camada três, conferindo a este último um volume maior. A distribuição da carga negativa sobre um volume maior de espaço permite que o fósforo seja mais estável que o carbono, devido à sua menor densidade eletrônica (Bruice, 2006).

Em termos gerais, uma menor densidade eletrônica na base conjugada está associada a uma base mais estável e, consequentemente, a um ácido mais forte.

Tabela 9 – Índice de acidez do cardanol e do aditivo antes do tratamento (ácido) após o tratamento (neutralizado).

Amostra	Índice de acidez (mg de KOH/g de amostra)
Cardanol	13,418
P-CDN neutralizado	17,855
P-CDN ácido	310,327

Fonte: Autora.

4.2 Aplicação

4.2.1 Estabilidade oxidativa

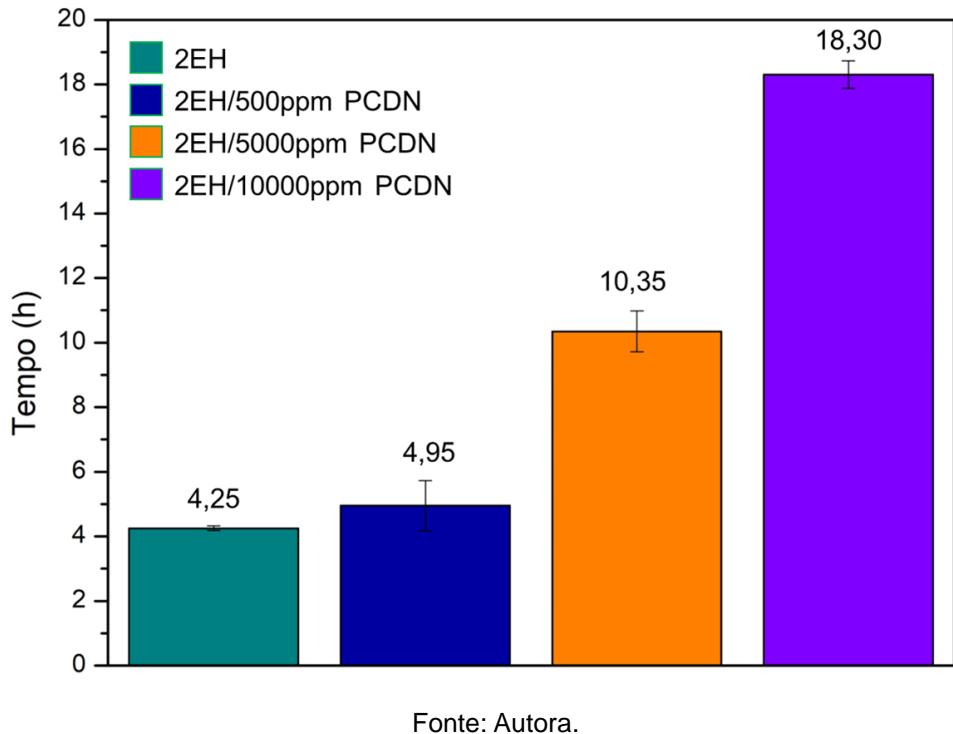
Os principais produtos gerados no processo de oxidação de óleos são descritos na literatura como álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses compostos prejudicam o desempenho do lubrificante e aumentam o desgaste das peças. Lubrificantes com boa estabilidade oxidativa resistem à formação de produtos de oxidação prejudiciais, prolongando a vida útil do lubrificante e protegendo os componentes do maquinário contra a corrosão (El-Naggar *et al.*, 2018; Lacroix-Andrivet *et al.*, 2023).

A partir do método aplicado para as análises de Rancimat, obteve-se o tempo de estabilidade oxidativa (OST) tanto dos bioesteres, quanto das misturas aditivas com o antioxidante obtido do cardanol e comerciais. Os testes foram feitos em duplicata e feito uma média dos valores obtidos. As Figuras 22 e 24 mostram o OST médio das amostras.

É evidente a ampliação do intervalo de estabilidade oxidativa quando se empregou o aditivo derivado do cardanol, observando-se um aumento do OST à medida que a concentração do antioxidante aumentou. O acréscimo registrado foi de aproximadamente três vezes ao se comparar os resultados obtidos para os bioésteres originais (2EH e NPG) em relação as misturas aditivadas com 1% de P-CDN.

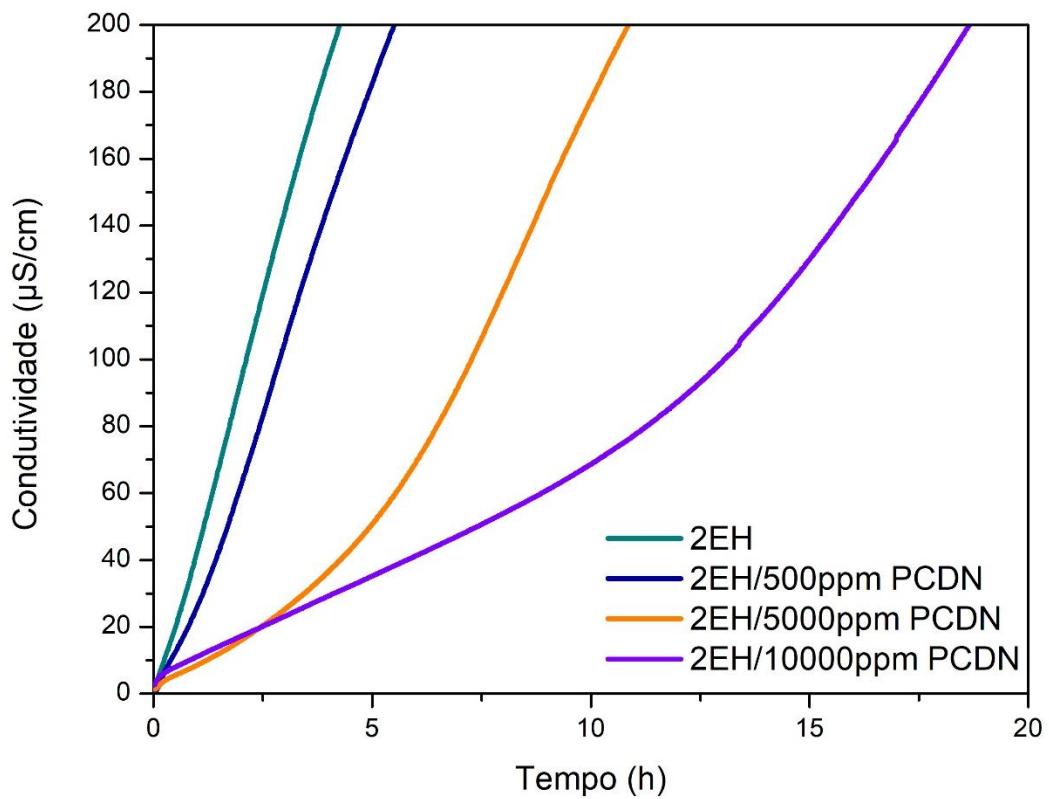
No que concerne às curvas de condutividade obtidas, conforme ilustrado na Figura 23, verifica-se que o bioéster 2EH não apresenta um período de indução. No entanto, com a adição do antioxidante, observa-se a formação de uma resistência à oxidação do material, resultando na criação de um período de indução. Essa característica adquirida pela aditivação pode ser mais claramente observada ao testar um bioéster de melhor qualidade, como o diricinoleato de neopentila (NPG). Conforme evidenciado na Figura 25, o NPG apresenta um período de indução, que, ao ser aditivado, demonstra um aumento gradativo, proporcional ao aumento da concentração do aditivo.

Figura 22 - Estabilidade oxidativa das amostras de oleato de 2-etilhexila com PCDN.



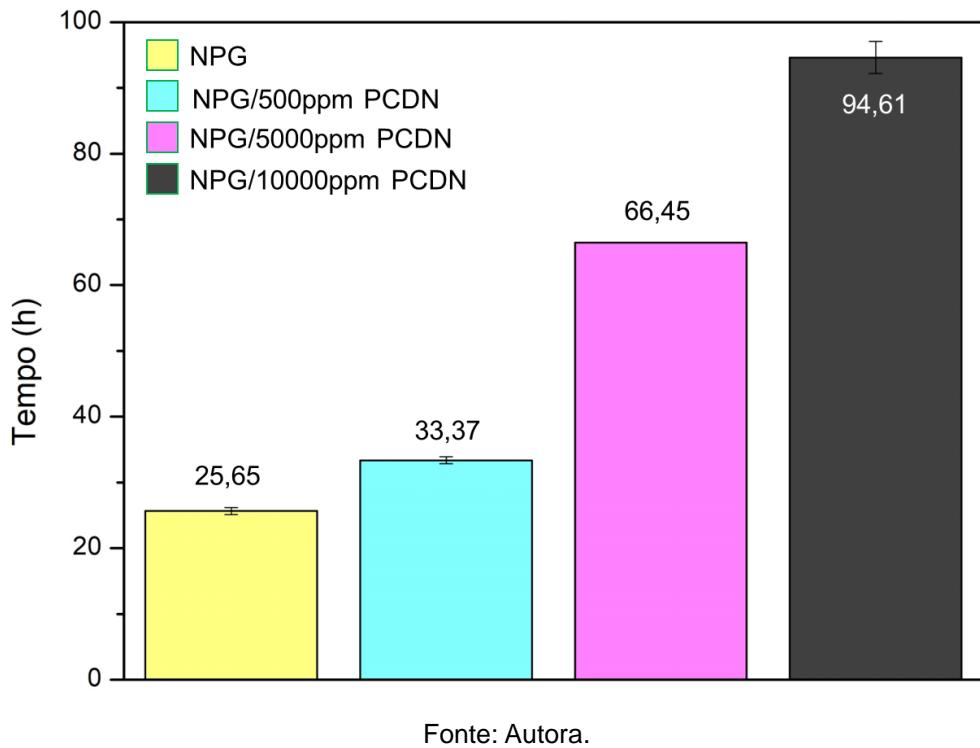
Fonte: Autora.

Figura 23 - Curva de condutividade das amostras de oleato de 2-etilhexila com PCDN.



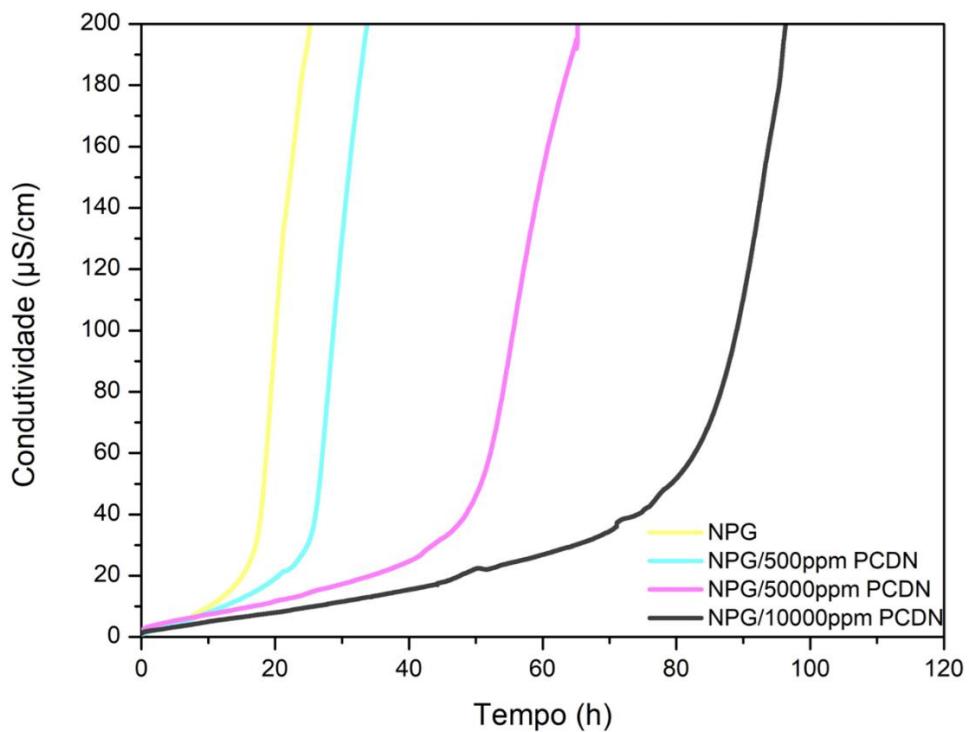
Fonte: Autora.

Figura 24 - Estabilidade oxidativa das amostras de diricinoleato de neopentila com PCDN.



Fonte: Autora.

Figura 25 - Curva de condutividade das amostras de diricinoleato de neopentila com PCDN.

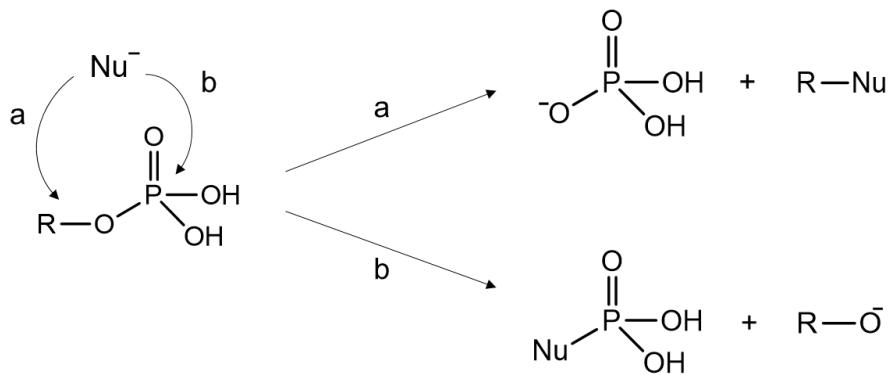


Fonte: Autora.

Essa evidencia pode ser explicada pelo fato de que no decorrer do processo de oxidação, ocorre a formação de hidroperóxidos como produtos intermediários e a decomposição desses hidroperóxidos pode induzir a produção de radicais livres e outros compostos reativos que contribuem para a degradação do lubrificante. Entretanto, na presença de ésteres de fosfato, esses agem como antioxidantes, participando da decomposição dos hidroperóxidos, interrompendo a cadeia de reações de oxidação (Holcik; Koenig; Shelton, 1983).

Uma possível via de mecanismo é a reação de substituição nucleofílica em ésteres de fosfato, podendo ocorrer por ataque no átomo de fósforo (P) ou, alternativamente, por ataque no átomo de carbono (C) aromático, conforme exemplificado na Figura 26. Na reação 'a', observa-se a quebra da ligação C-O, uma vez que nas ligações P-O-C, o carbono atua como eletrófilo, promovendo a substituição do grupo fosfato pelo nucleófilo (peroxila HOO⁻), resultando na formação das espécies R-Nu e ácido fosfórico. Na reação 'b', ocorre a quebra da ligação P-O mediante o ataque nucleofílico no átomo de fosforo, culminando na substituição do grupo R-O⁻ pelo Nu (Demos, 2015).

Figura 26 – Proposta de mecanismos para substituição nucleofílica de ésteres de fosfato.

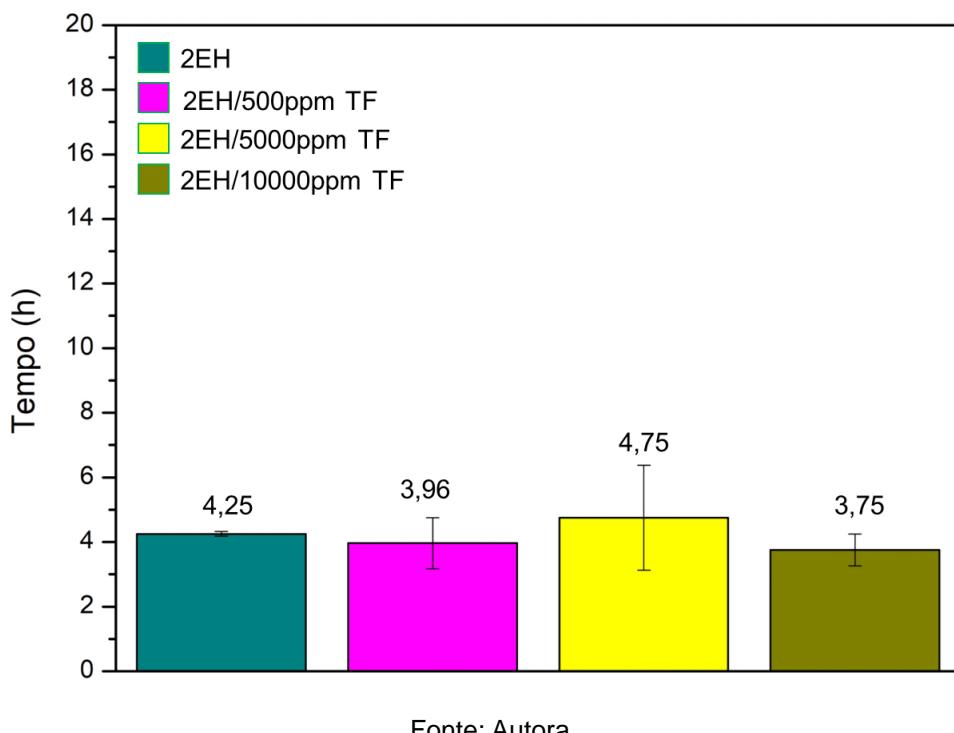


Fonte: Autora.

Levando esses pontos em consideração, é possível inferir que a razão pela qual o tritolil fosfato não demonstra desempenho tão eficaz quanto o P-CDN (Figuras 27-30) reside na presença de grupos éster menos volumosos (um éster em vez de três), o que resulta em uma posição mais acessível e menos impedida estericamente. Em uma molécula de monoéster de fosfato, apenas um grupo éster está ligado ao átomo de fósforo, proporcionando uma região mais exposta. Por outro lado, em triésteres de fosfato, nos quais três grupos éster estão ligados ao átomo de

fósforo, a presença de múltiplos grupos pode ocasionar um maior impedimento estérico, tornando mais desafiadora a aproximação de reagentes nucleofílicos.

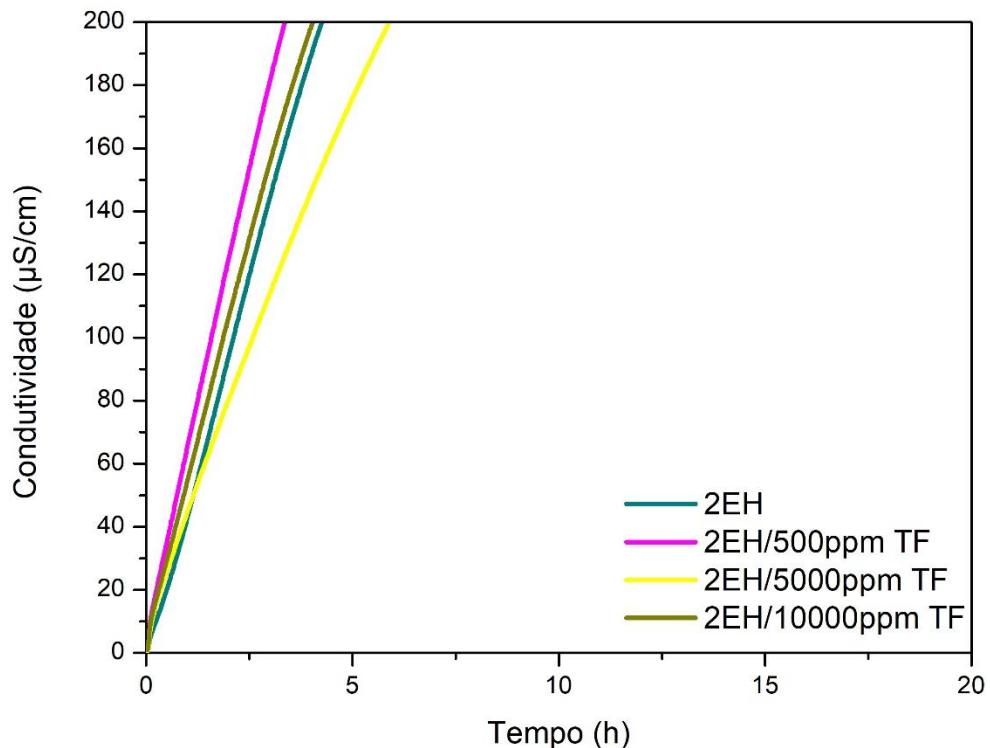
Figura 27 - Estabilidade oxidativa das amostras de oleato de 2-ethylhexila com TF.



Fonte: Autora.

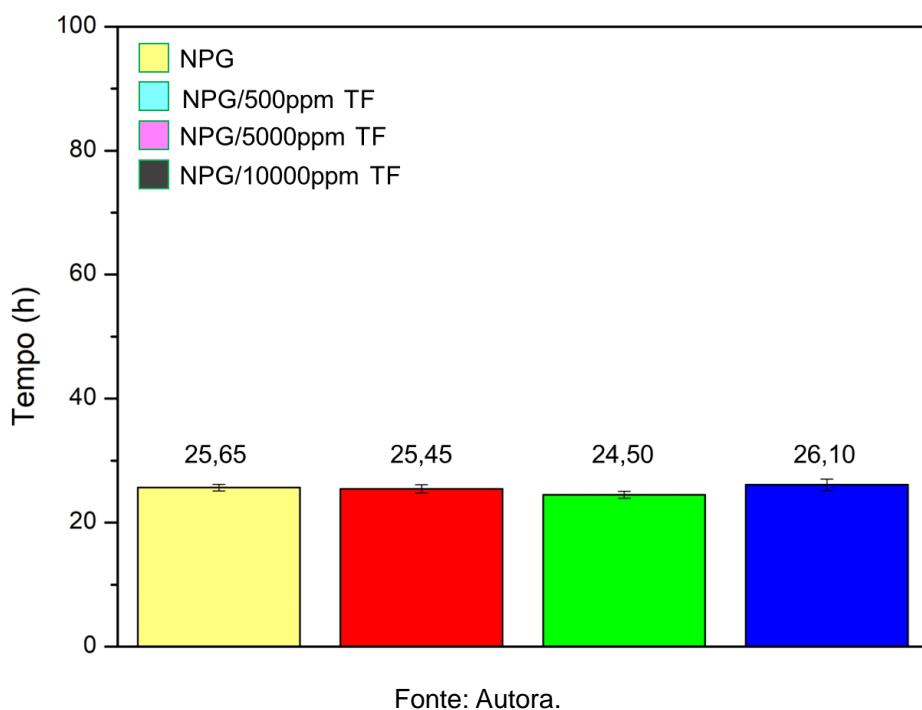
Na análise das curvas de condutividade presentes nas Figuras 28 e 30, é perceptível quase sobreposição dessas curvas. Não se evidencia a formação de um período de indução ou qualquer aumento nesse intervalo, indicando a mínima interferência do tritolil fosfato na estabilidade oxidativa das bioesteres.

Figura 28 - Curva de condutividade das amostras de oleato de 2-ethylhexila com TF.



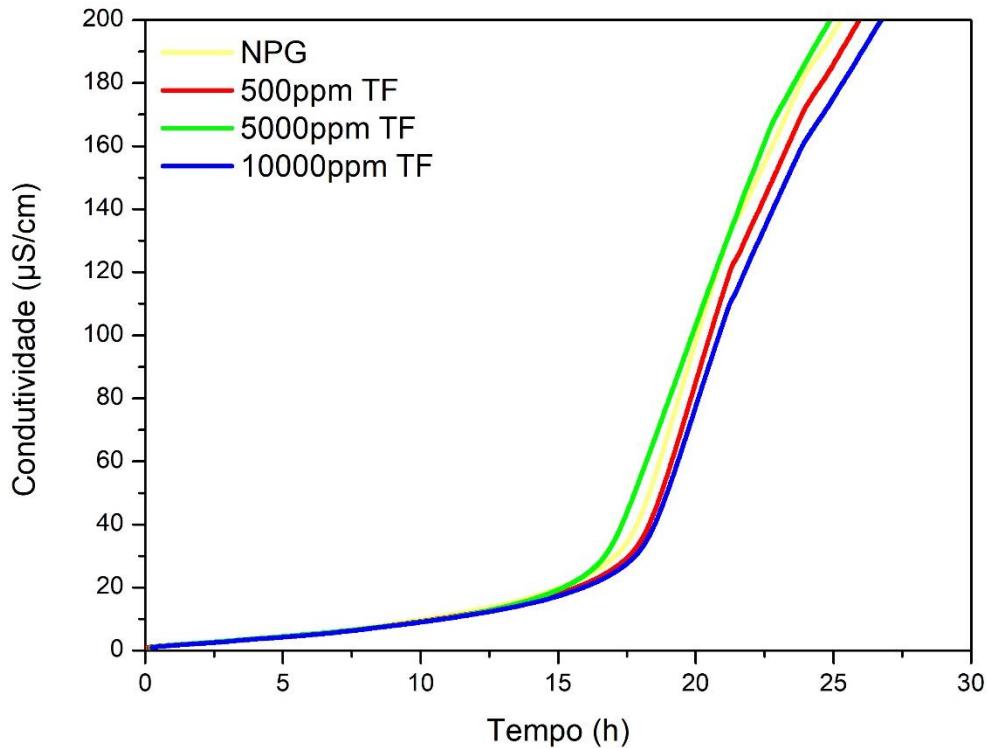
Fonte: Autora.

Figura 29 - Estabilidade oxidativa das amostras de diricinoleato de neopentila com TF.



Fonte: Autora.

Figura 30 - Curva de condutividade das amostras de diricinoleato de neopentila com TF.



Fonte: Autora.

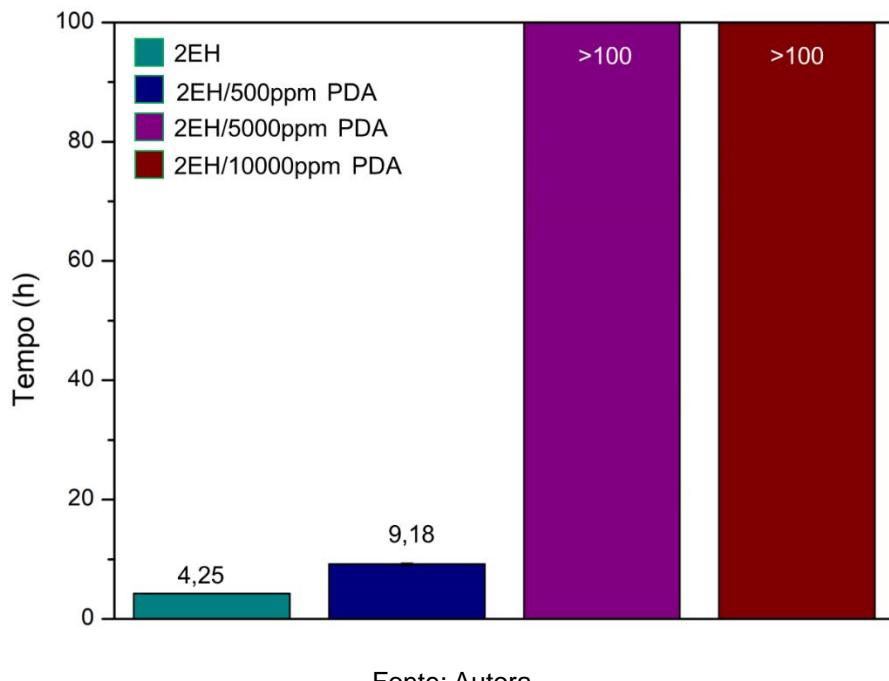
Na análise das amostras aditivadas com PDA, verificou-se que o tempo de estabilidade oxidativa (OST) foi tão prolongado que inviabilizou a continuidade da análise até alcançar o ponto em que a condutividade atingisse 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figuras 31 e 33). Mesmo após 100 horas de exposição no equipamento, a condutividade não ultrapassou 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$. As Figuras 32 e 34 apresentadas abaixo ilustram as curvas de condutividade em relação ao tempo para a amostra que recebeu adição de PDA.

No que se refere às amostras do bioester 2EH, conforme apresentado na Figura 32, observou-se um aumento de duas vezes no valor do OST do éster puro para a adição de 500ppm de PDA. A partir de 5000ppm, foi estabelecida uma condutividade inferior a 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a qual se manteve estável até o término do teste, sem apresentar grandes incrementos.

Em relação as amostras de NPG, conforme ilustrado na Figura 34, o comportamento foi semelhante. Na amostra aditivada com 500ppm, registrou-se um aumento no período de indução, resultando em um aumento de mais de três vezes no valor do OST em comparação ao éster não aditivado. Na presença de 5000ppm

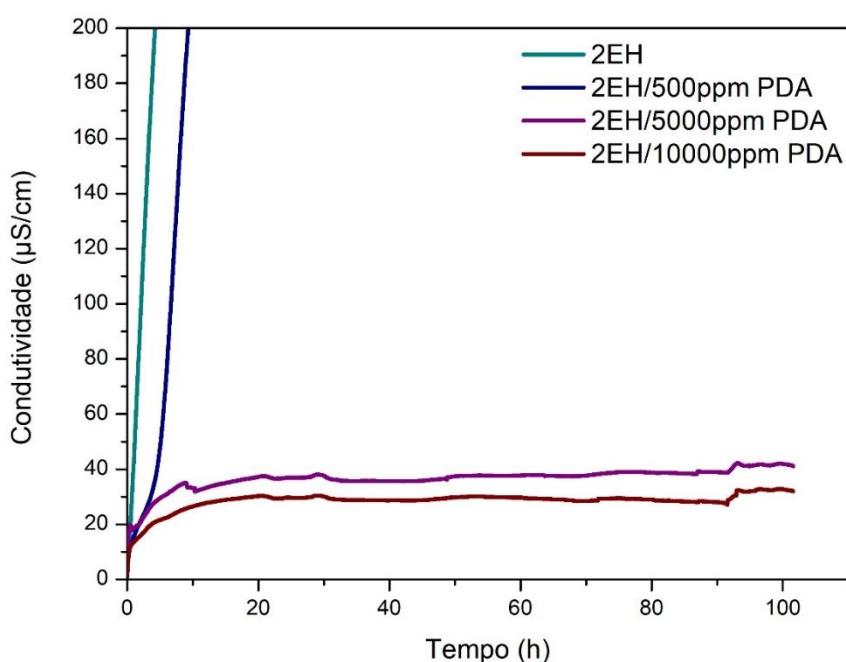
de PDA, observou-se uma estabilização da condutividade, mantendo-se abaixo de 16,37 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para as amostras aditivadas com 10000ppm, nota-se que a curva praticamente sobrepõe do eixo X, alcançando uma condutividade máxima de 1,02 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Figura 31 - Estabilidade oxidativa das amostras de oleato de 2-etilhexila com PDA.



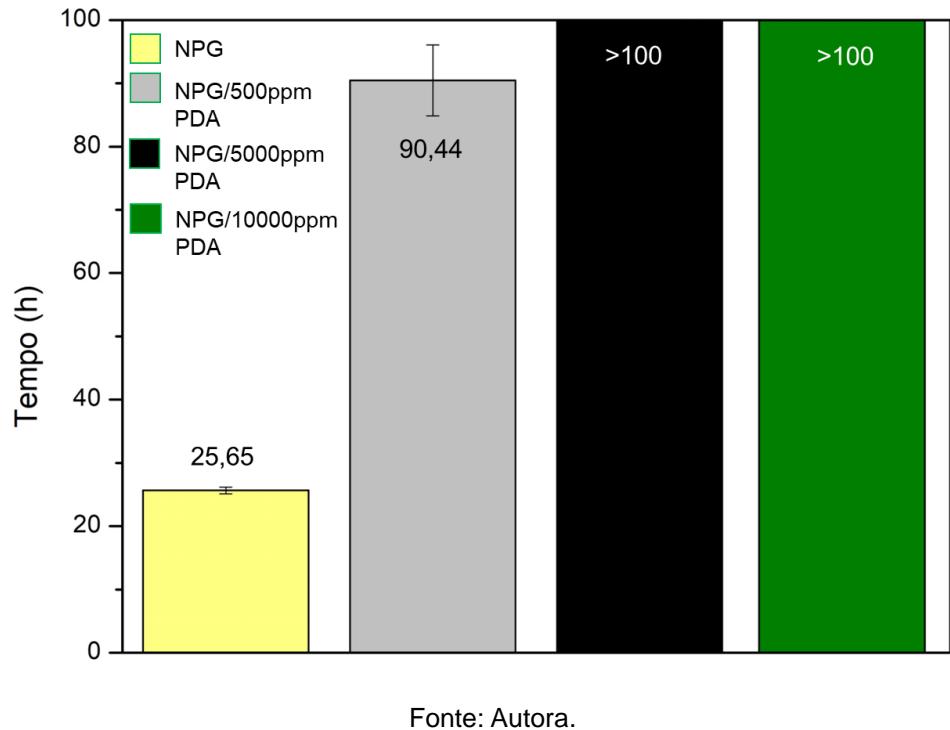
Fonte: Autora.

Figura 32 - Curva de condutividade do oleato de 2-etyl-1hexanol aditivadas com PDA.



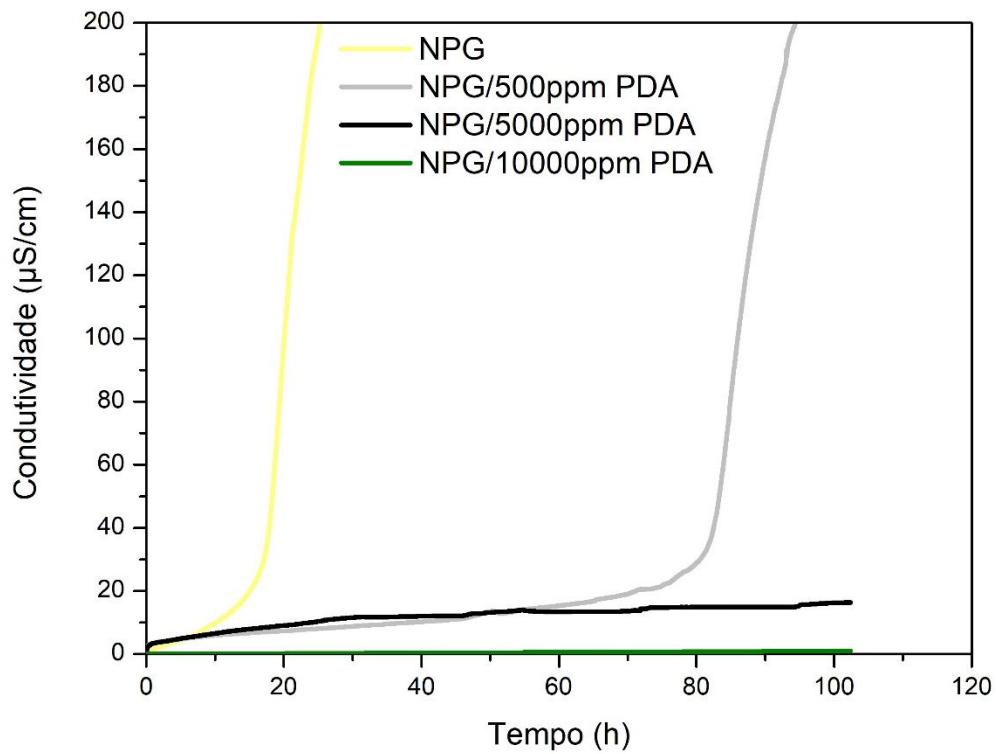
Fonte: Autora.

Figura 33 - Estabilidade oxidativa das amostras de diricinoleato de neopentila com PDA.



Fonte: Autora.

Figura 34 - Curva de condutividade das amostras de diricinoleato de neopentila com PDA.

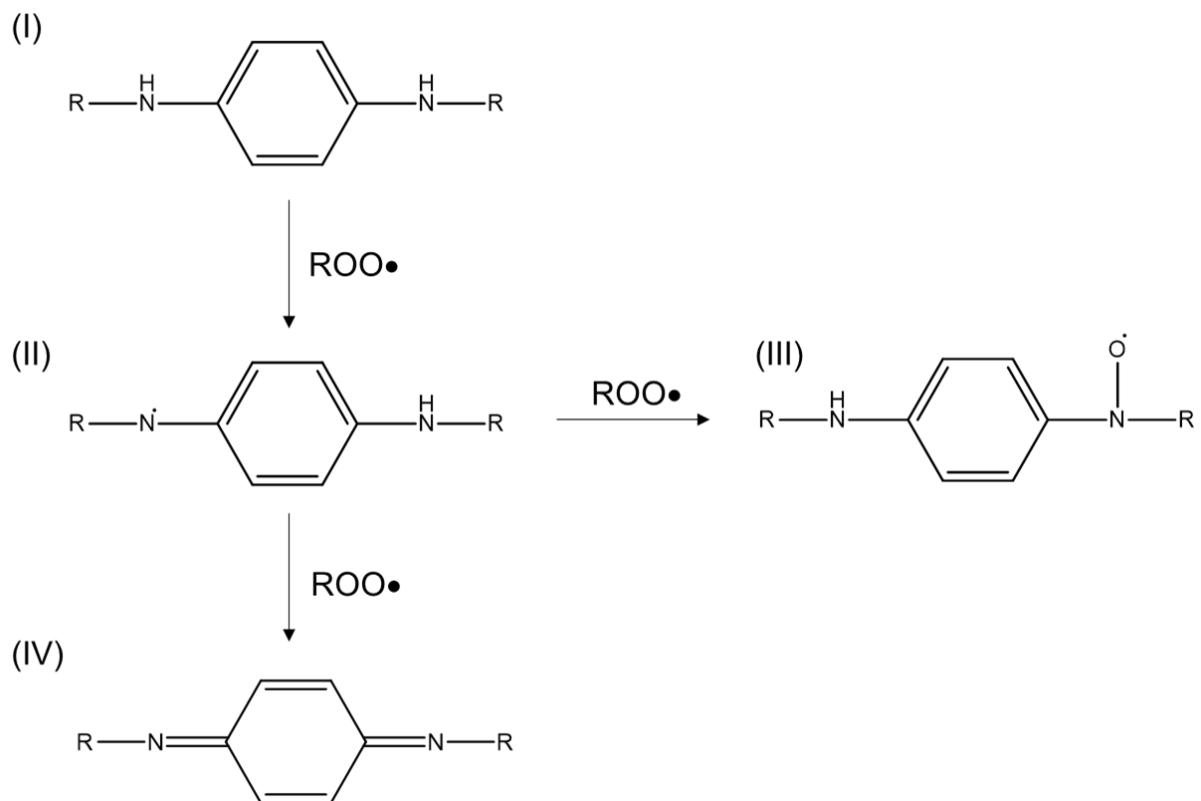


Fonte: Autora

O grupo nitroxila em compostos antioxidantes, como o PDA, realiza

interações cíclicas com múltiplos radicais peroxila, regenerando-se repetidamente no processo. O mecanismo antioxidante do PDA envolve sua capacidade de reagir com radicais peroxila, gerando radicais de aminados (II). Esses radicais de amina, por sua vez, reagem novamente com radicais peroxila, formando nitroxila (III) e benzoquinonedi-imina (IV). Esses grupos adicionais potencializam a capacidade antioxidante do PDA, explicando a eficácia superior de formulações de PDA em comparação com amostras aditivadas com éster de fosfato. O mecanismo apresentado na Figura 35 é genérico para todas as N,N-alquil-fenilenodiamina sendo que, no contexto particular do PDA, o radical R se relaciona com a ramificação C₄H₉. (Cibulková *et al.*, 2005; Figueiredo *et al.*, 2020).

Figura 35 – Proposta de mecanismo de ação antioxidante do PDA.



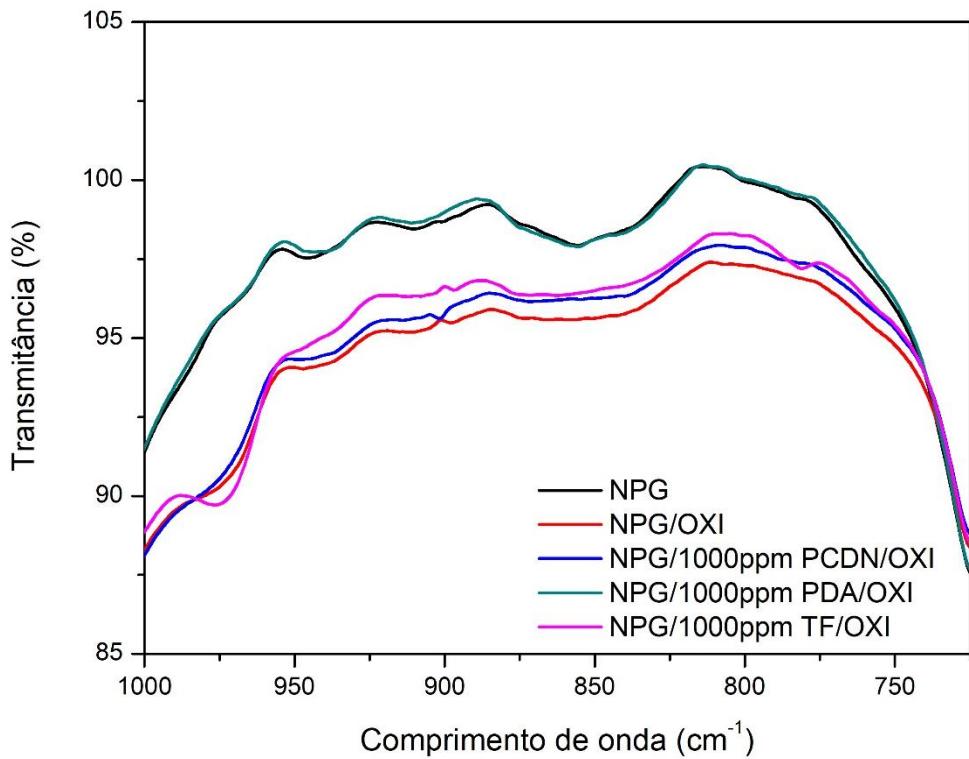
Fonte: (Cibulková *et al.*, 2005) (Adaptado).

Para analisar os produtos resultantes do processo de oxidação realizado por meio do método Rancimat, foram conduzidas análises de espectroscopia de infravermelho nas amostras. Observaram-se alterações nos espectros das amostras aditivadas com PDCN, TF e sem aditivos, pois essas amostras atingiram o limite

estabelecido de oxidação, que é de $200 \mu\text{S}/\text{cm}$. No entanto, a amostra aditivada com PDA não apresentou alterações, uma vez que sua condutividade na análise não ultrapassou $1,02 \mu\text{S}/\text{cm}$.

É possível observar o aparecimento de um leve sinal em 973 cm^{-1} , acompanhado pelo desaparecimento quase completo da banda em 860 cm^{-1} , o que está relacionado à formação de ácido carboxílico dímero no óleo. A presença desse ácido indica claramente que a oxidação continua para formar aldeído e cetona após o processo de ramificação. Posteriormente, o aldeído e a cetona sofrem reações adicionais para se transformarem em ácidos carboxílicos, além de outras espécies de alto peso molecular que aumentam a viscosidade do óleo. Essas modificações são mostradas na Figura 36 (Lubis; Ariwahjoedi; Sudin, 2015).

Figura 36 - FTIR dos produtos oxidados do éster de NPG (725 cm^{-1} a 1000 cm^{-1}).

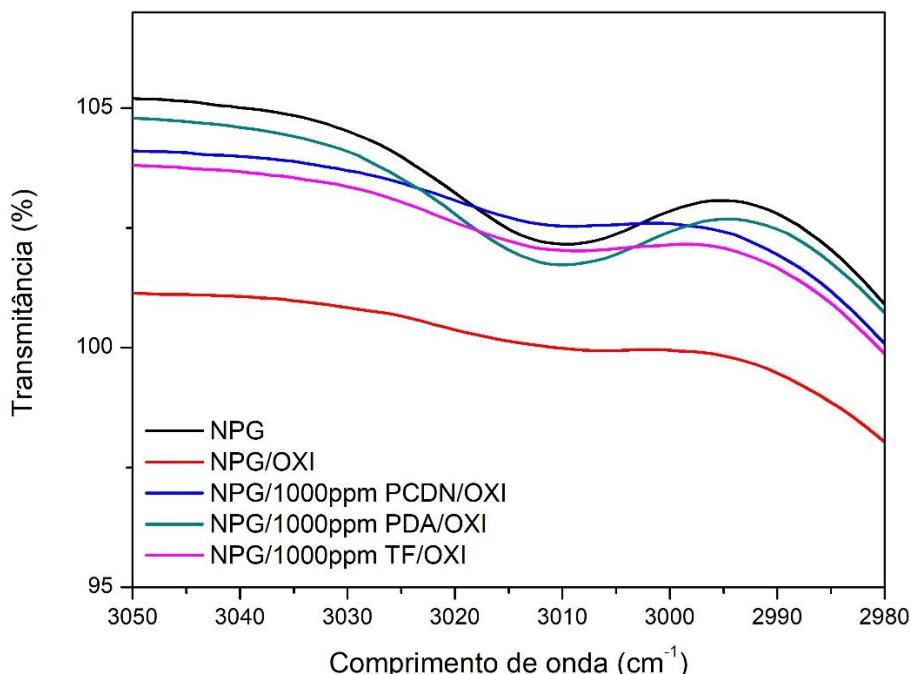


Fonte: Autora.

A intensidade do pico de absorção em 3010 cm^{-1} está correlacionada com o conteúdo de insaturações do éster. Durante o processo de oxidação, ocorre uma redução dessas insaturações devido à ruptura das ligações duplas. Na Figura 37, observa-se que esse sinal quase desaparece nas amostras oxidadas, enquanto as

amostras de PDA permanecem semelhantes ao éster antes do processo de oxidação, indicando que o PDA quase não sofreu oxidação (Guillén, 2015; Zhou et al., 2021).

Figura 37 FTIR dos produtos oxidados do éster de NPG (2980 cm^{-1} a 3050 cm^{-1}).



Fonte: Autora.

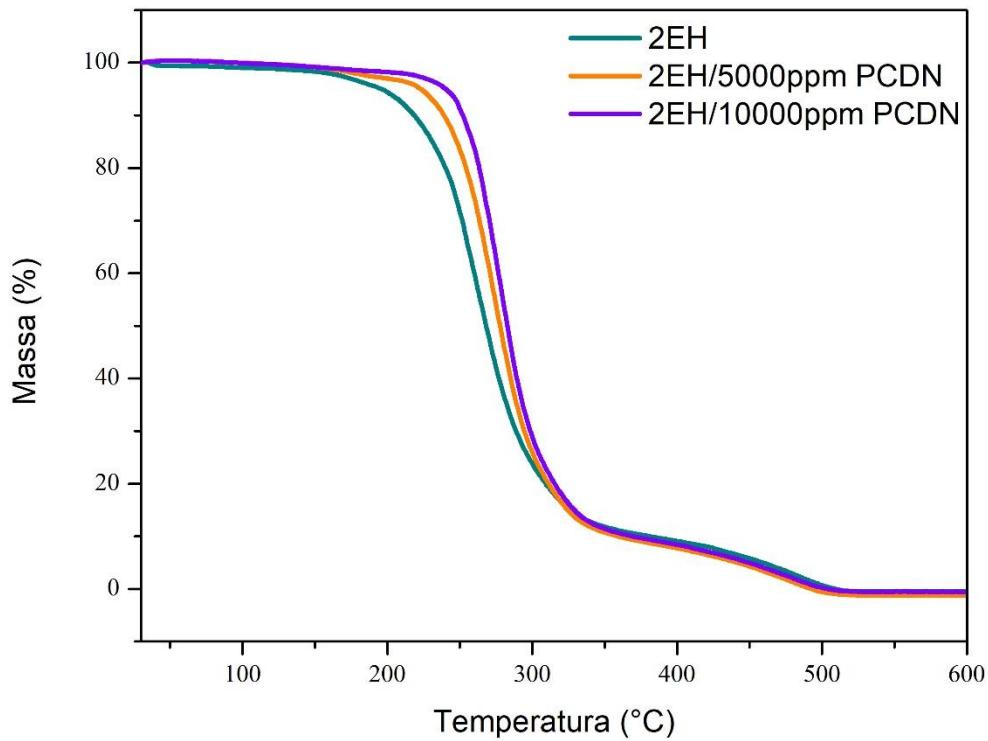
4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi conduzida nas amostras de bioesteres, bem como nas misturas com o aditivo, a fim de observar o comportamento de degradação quando expostas a elevadas temperaturas. Para essas análises consideraram-se apenas as concentrações de 0,5% e 1,0% de aditivo, uma vez que a concentração de 0,05% provavelmente, não exerceria uma interferência significativa a ponto de contribuir de maneira substancial nas análises comparativas.

A análise da curva do percentual de perda de massa em relação à temperatura, representada na Figura 38, revelou, para o éster derivado do ácido oleico, um incremento na temperatura de início de decomposição (Tonset) ao adicionar 5000ppm de PCDN, passando de 226°C para 241°C . Esse aumento foi ainda mais pronunciado, atingindo 250°C , com a adição de 10000ppm de PCDN.

Este resultado sugere que a aditivação contribui para a manutenção da estabilidade do éster em condições de degradação a temperaturas mais elevadas. Essas observações evidenciam a influência do aditivo na estabilidade térmica do óleo.

Figura 38 - TGA do oleato de 2-ethylhexila com PCDN.



Fonte: Autora.

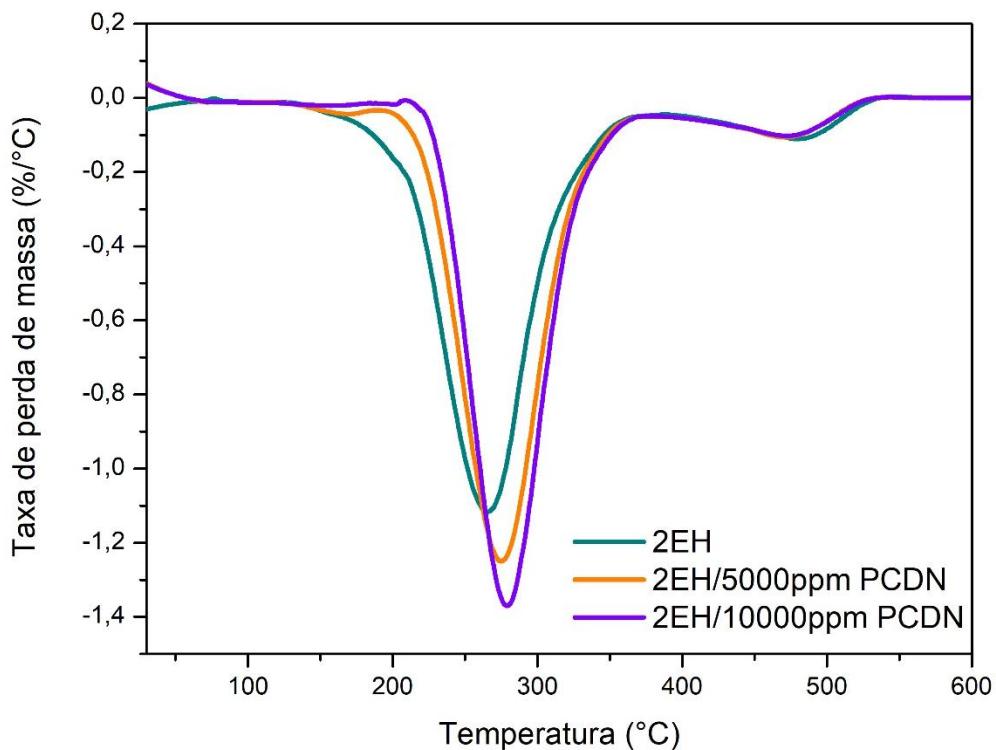
Tabela 10 - Temperaturas dos eventos obtidos nas curvas de TGA das amostras de 2EH aditivadas com PCDN.

Amostra	1º evento		2º evento	
	T_{onset} (°C)	ΔW_1 (wt%)	T_{onset} (°C)	ΔW_1 (wt%)
2EH	226	87	427	13
2EH/5000ppm PCDN	241	87	423	13
2EH/10000ppm PCDN	250	87	433	13

Fonte: Autora.

A análise da curva de derivada termogravimétrica (DTG), conforme ilustrada na Figura 39, corrobora o aumento da estabilidade térmica do éster, evidenciado pelo deslocamento do pico associado ao primeiro evento para valores superiores. Os dados correspondentes aos eventos térmicos estão detalhados na Tabela 9.

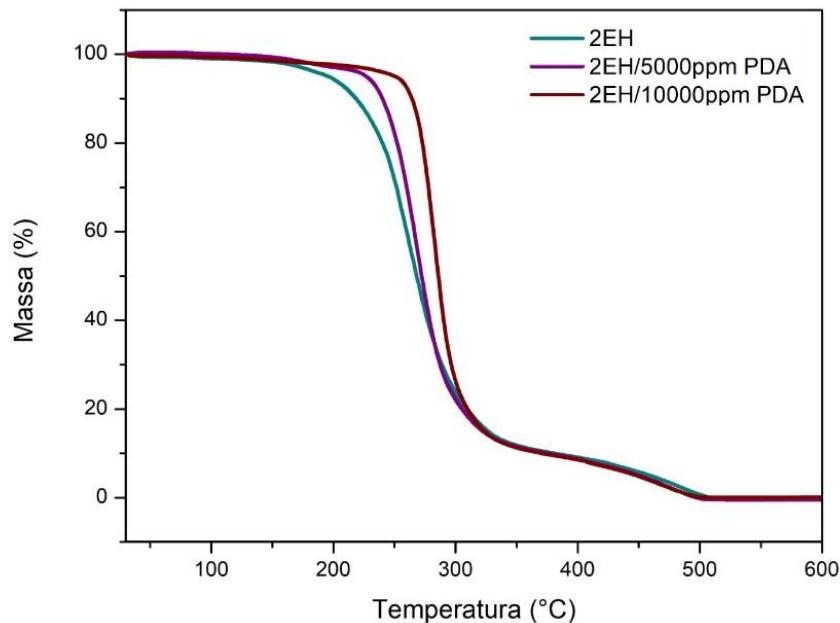
Figura 39 - DTG do oleato de 2-ethylhexila com PCDN.



Fonte: Autora.

Nas amostras aditivadas com PDA, verificou-se um aumento na estabilidade térmica proporcional ao incremento na concentração do aditivo, conforme evidenciado na Figura 40. A elevação da temperatura de início de degradação foi de 226°C para 242°C com a adição de 5000ppm de PDA, alcançando 262°C com 10000ppm de PDA. Portanto, o comportamento do PDA assemelhou-se ao do PCDN, registrando um aumento de 4,8% na temperatura nas concentrações mais elevadas em comparação ao aditivo derivado do cardanol.

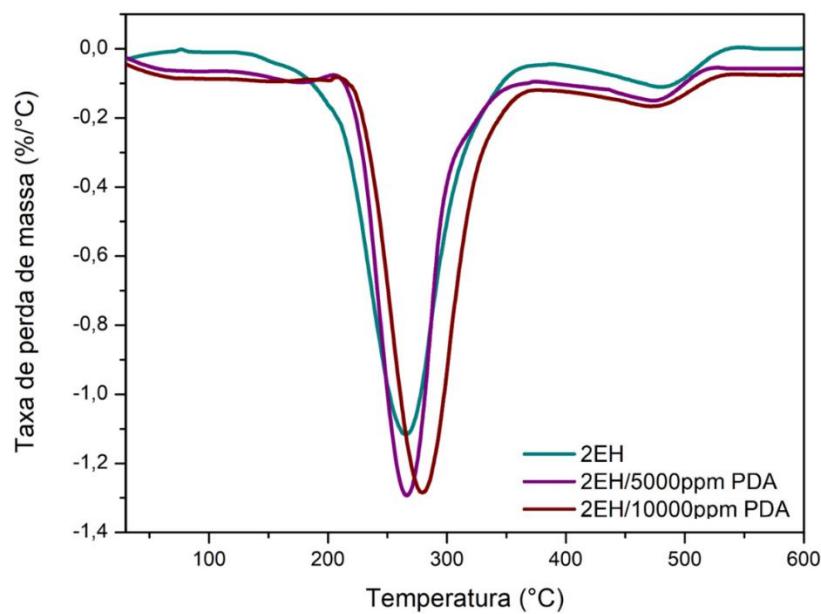
Figura 40 - TGA do 2EH aditivado com PDA.



Fonte: Autora.

A análise da curva de DTG, Figura 41, confirma o aumento na estabilidade térmica do éster. Observa-se um deslocamento para a direita dos picos tanto do primeiro quanto do segundo evento, diferenciando-se, portanto, do comportamento do PCDN, que afetou apenas o primeiro evento.

Figura 41 - DTG do 2EH aditivado com PDA.



Fonte: Autora.

A Tabela 10 exibe alguns eventos juntamente com suas respectivas temperaturas.

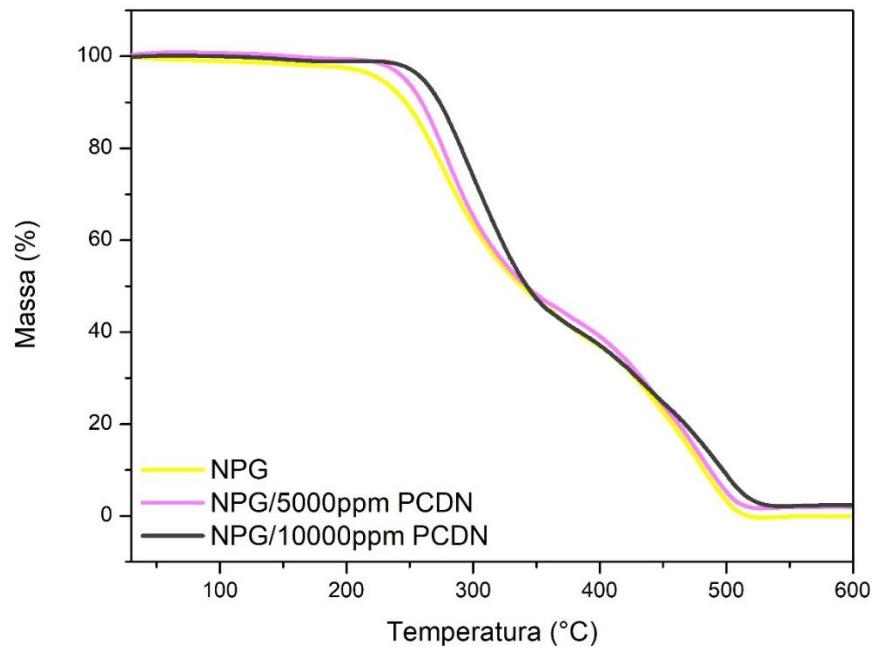
Tabela 11 - Temperaturas dos eventos obtidos nas curvas de TGA das amostras de 2EH aditivadas com PDA.

Amostra	1º evento		2º evento	
	<i>T_{onset}</i> (°C)	ΔW_1 (wt%)	<i>T_{onset}</i> (°C)	ΔW_1 (wt%)
2EH	226	87	427	13
2EH/5000ppm PDA	242	85	430	15
2EH/10000ppm PDA	262	87	419	13

Fonte: Autora.

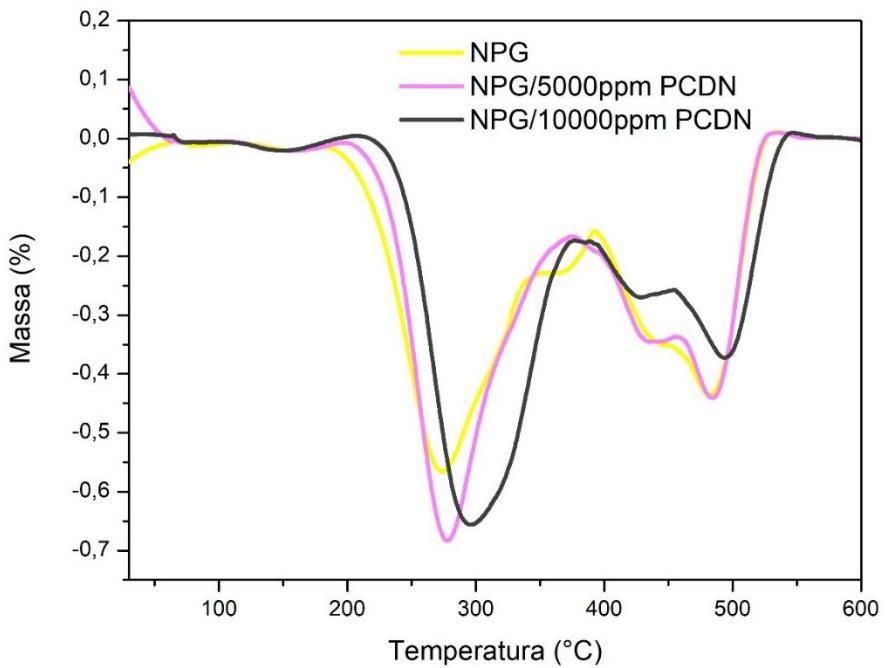
No que concerne às amostras do diricinoleato de neopentila, os resultados foram semelhantes, indicando um acréscimo na temperatura de início da degradação. Na presença do aditivo PCDN, conforme evidenciado na Figura 42, a adição de 5000ppm resultou em um aumento de 233°C para 246°C, e tal aumento foi observado de forma proporcional à concentração, atingindo 258°C com 10000ppm. Esses resultados são corroborados pela análise da DTG, conforme demonstrado na Figura 43, que confirma um deslocamento para a direita tanto do primeiro evento quanto do último, culminando em uma temperatura de degradação máxima superior à do éster puro. A Tabela 11 apresenta os valores de eventos registrados nas curvas.

Figura 42 - TGA do NPG aditivado com PCDN.



Fonte: Autora.

Figura 43 - DTG do NPG aditivado com PCDN.



Fonte: Autora.

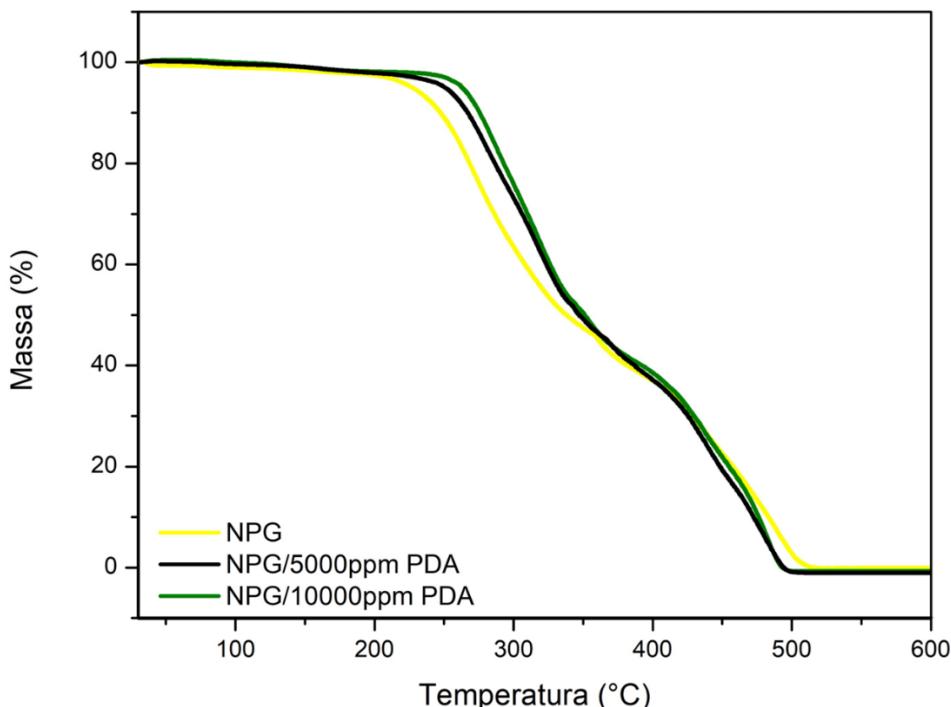
Tabela 12 - Temperaturas dos eventos obtidos nas curvas de TGA das amostras de NPG aditivadas com PCDN.

Amostra	1º evento		2º evento	
	T_{onset} (°C)	ΔW_1 (wt%)	T_{onset} (°C)	ΔW_1 (wt%)
NPG	233	64	430	36
NPG/5000ppm PCDN	246	56	466	44
NPG/10000ppm PCDN	258	61	469	39

Fonte: Autora.

Para as amostras de NPG aditivadas com PDA, Figura 44, observou-se um comportamento semelhante na concentração de 5000 ppm, caracterizado por um aumento na temperatura de início de degradação, que passou de 233°C para 255°C. Essa tendência de aumento na temperatura de início de degradação continuou na concentração de 10000 ppm, atingindo 263°C. No entanto, em relação ao segundo evento principal de perda de massa, verificou-se um aumento maior na temperatura de início da perda de massa na concentração de 5000 ppm em comparação com a de 10000 ppm. Esses valores estão detalhados na Tabela 12.

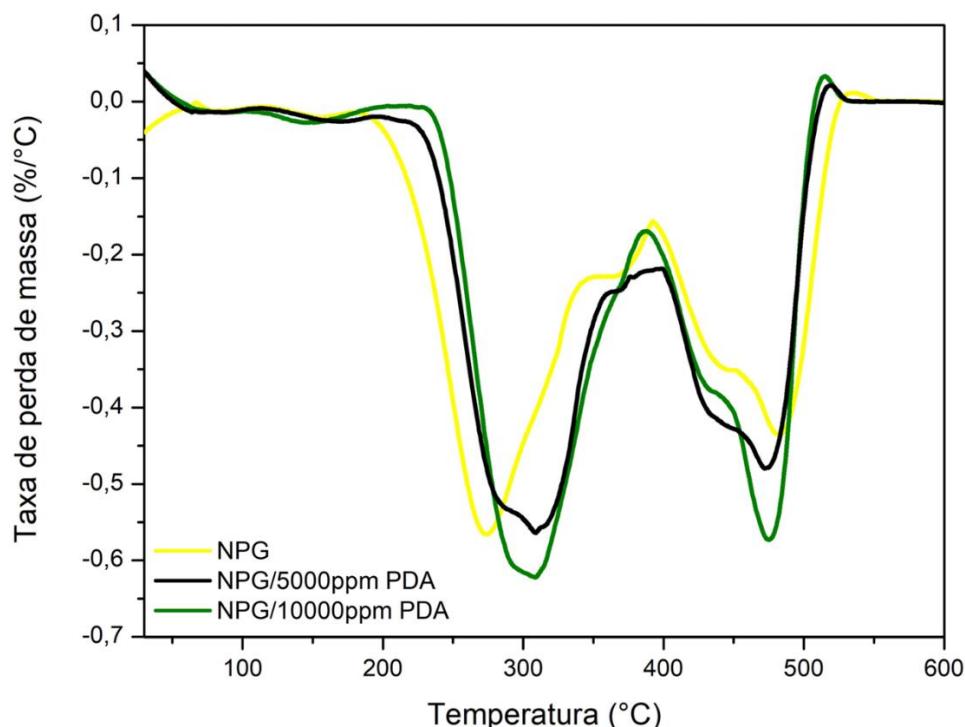
Figura 44 - TGA do NPG aditivado com PDA.



Fonte: Autora.

As curvas do DTG apresentadas na Figura 45 refletem as observações realizadas anteriormente. Para o primeiro evento de perda de massa, foi observado um deslocamento para a esquerda com o aumento da concentração do aditivo. No entanto, para o segundo evento, houve um deslocamento maior para a concentração de 5000 ppm.

Figura 45 - DTG do NPG aditivado com PDA.



Fonte: Autora.

Tabela 13 - Temperaturas dos eventos obtidos nas curvas de TGA das amostras de NPG aditivadas com PDA.

Amostra	1º evento		2º evento	
	T_{onset} (°C)	ΔW_1 (wt%)	T_{onset} (°C)	ΔW_1 (wt%)
NPG	233	64	430	36
NPG/5000ppm PDA	255	51	447	49
NPG/10000ppm PDA	263	56	439	44

Fonte: Autora.

5 CONCLUSÃO

A síntese do aditivo antioxidante a partir do cardanol foi confirmada por meio de análises de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) e RMN (Ressonância Magnética Nuclear). Essas técnicas de caracterização estrutural forneceram evidências robustas da formação do aditivo desejado, destacando a viabilidade da utilização do coproduto da castanha do caju como matéria-prima para a produção sustentável de aditivos para lubrificantes.

Além disso, a eficácia antioxidante do aditivo sintetizado foi avaliada através do método Rancimat, mostrando que a aditivação contribuiu para retardar o processo de oxidação dos estéres analisados. Para o bioester derivado do ácido oleico, ele teve o seu OST aumentado de 4,25 horas para 18,30 horas. Para o bioester derivado do ácido ricinoleico, o aumento foi de 25,64 para 94,61 horas.

As amostras adicionadas com o aditivo comercial fosforado apresentaram um aumento máximo de 20% em relação ao valor original de OST dos bioésteres e que não variou independente da concentração, não demonstrando eficácia significativa no retardo da oxidação em nenhum dos bioésteres analisados. Em contrapartida, o outro aditivo comercial, PDA, exibiu resultados superiores em comparação aos demais aditivos avaliados. O período de análise ultrapassou as 100 horas, resultando em valores máximos de 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para as amostras de 2EH e 1,02 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para o NPG.

Por meio das análises termogravimétricas (TGA), verificou-se que tanto o PDA quanto o PCDN desempenharam eficácia no aumento da estabilidade térmica dos bioésteres. A incorporação de PCDN resultou em um incremento na temperatura inicial de degradação, passando de 226°C para 250°C na concentração de 10000ppm para o éster 2EH e de 233°C para 258°C para o NPG. Já a adição de PDA, na mesma concentração, elevou a temperatura de 226°C para 262°C para o éster 2EH.

Dessa forma, o aditivo derivado do cardanol não apenas apresentou sua síntese confirmada e eficácia antioxidante comprovada, mas também se destaca como uma opção sustentável e promissora para aplicações industriais, contribuindo para a busca por soluções mais amigáveis ao meio ambiente na formulação de lubrificantes.

REFERÊNCIAS

- AFRA, Sahar et al. Synthesis, characterization, photo-polymerization, hydrolytic stability, and etching behavior of new self-etch adhesive monomers. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 139, p. 105693, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616123000462>. Acesso em: 5 dez. 2023.
- AGUIAR, Francílio Vieira et al. Characterization of Eco-Friendly Self-Standing Films Based on Cashew Nut Shell Liquid and Polyaniline. **Brazilian Journal of Physics**, [s. l.], v. 53, n. 4, p. 1–11, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13538-023-01306-9>. Acesso em: 4 mar. 2024.
- ASTM. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.** [S. l.], 2019. Disponível em: <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM%7CD0664-18E02%7Cen-US&proxycl=https%3A%2F%2Fsecure.astm.org&fromLogin=true>. Acesso em: 18 jul. 2023.
- BANAVATHU, Koteswara Rao et al. Physico-chemical and tribological properties of commercial oil – bio-lubricant mixtures dispersed with graphene nanoplatelets. **RSC Advances**, [s. l.], v. 13, n. 26, p. 17575–17586, 2023. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/ra/d3ra02689b>. Acesso em: 13 nov. 2023.
- BEZERRA, Andressa Cristina de Mattos. **Análise da degradação de óleos lubrificantes em função da temperatura através da espectroscopia RAMAN**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Santa Cecília, Santos, 2020.
- BOLINA, Iara C.A.; GOMES, Raphael A.B.; MENDES, Adriano A. Biolubricant Production from Several Oleaginous Feedstocks Using Lipases as Catalysts: Current Scenario and Future Perspectives. **BioEnergy Research** 2021 14:4, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 1039–1057, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12155-020-10242-4>. Acesso em: 31 out. 2023.
- BRUICE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica** v. 1. 4. ed. São Paulo: Pearson, 2006.
- CHOUDHARY, Rajesh; ARAVAMUDAN, Kannan; RENGANATHAN, T. From wild thornbush to high-performance activated carbon using a novel integrated furnace-microwave activation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], v. 1, p. 1–20, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-022-03392-2>. Acesso em: 5 dez. 2023.
- CHUKWUNONSO OPIA, Anthony et al. **A Review on Bio-Lubricants as an Alternative Green Product: Tribological Performance, Mechanism, Challenges and Future Opportunities**. [s. l.], v. 18, n. 2, p. 18–33, 2023. Disponível em:

<https://www.tribology.jp/>. Acesso em: 13 nov. 2023.

CIBULKOVÁ, Z. et al. Antioxidant activity of p-phenylenediamines studied by DSC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 3, p. 479-486, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004003465>. Acesso em: 16 jan. 2024.

CUI, Xin et al. Comparative assessment of force, temperature, and wheel wear in sustainable grinding aerospace alloy using biolubricant. **Frontiers of Mechanical Engineering**, v. 18, n. 1, p. 3, 2023.

DE JESUS, Ailma Pereira. **Desafios e Oportunidades da Transição Energética no Mercado de Lubrificantes**. Rio de Janeiro, 2022. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/20252>. Acesso em: 29 out. 2023.

DEMOS, Willian. **Estudo cinético das reações do triéster dietil 2,4-dinitrofenil fosfato com oxinas**. 2015. Relatório – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

DOS SANTOS, Raimunda Cardoso et al. Development of an electrolytic method to obtain antioxidant for biodiesel from cashew nut shell liquid. **Fuel**, v. 144, p. 415-422, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114011934>. Acesso em: 4 mar. 2024.

EL-NAGGAR, A. Y. et al. Oxidation stability of lubricating base oils. **Petroleum Science and Technology**, [s. l.], v. 36, n. 3, p. 179–185, 2018. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916466.2017.1403450>. Acesso em: 21 fev. 2024.

FAGUNDES, Maria Helena. **Castanha de Caju - Analise Mensal Maio - 2023 (CONAB)**. [S. l.], 2023.

FIGUEIREDO, Francisco Cardoso. **Obtenção de polímeros de LCC para aplicação como antioxidante de biodiesel de soja**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

FIGUEREDO, Igor de Mesquita. **Atividade antioxidante de compostos fenólicos e aminado no biodiesel de babaçu: avaliação por Rancimat e calorimetria exploratória diferencial**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

FIGUEREDO, Igor De M. et al. Effects of Amine and Phenolic Based Antioxidants on the Stability of Babassu Biodiesel Using Rancimat and Differential Scanning Calorimetry Techniques. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 59, n. 1, p. 18–24, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.9b05209>. Acesso em: 8 jan. 2024.

GUILLÉN, Mauro F. The Global System. **The Architecture of Collapse**, [s. l.], p. 1–

18, 2015. Disponível em: <https://academic.oup.com/book/6846/chapter/151029953>. Acesso em: 25 mar. 2024.

HO, Calvin K.; MCAULEY, Kimberley B.; PEPPLEY, Brant A. Biolubricants through renewable hydrocarbons: A perspective for new opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, p. 109261, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032119304691>. Acesso em: 31 out. 2023.

HOEKMAN, S. Kent et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 16, n. 1, p. 143-169, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211100390X>. Acesso em: 4 nov. 2023.

HOLCIK, J.; KOENIG, J. L.; SHELTON, J. R. The antioxidant activity of phosphorus compounds—Part I: Decomposition of hydroperoxides by pentaerythritol diphosphites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 5, n. 5, p. 373-397, 1983. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391083900435>. Acesso em: 21 nov. 2023.

HU, Changlong et al. Study on the mechanisms of the lubricating oil antioxidants: Experimental and molecular simulation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 324, p. 115099, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732220373414>. Acesso em: 30 out. 2023.

HUANG, Lina et al. Mesoporous silica nanoparticles-loaded methyl 3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propanoate as a smart antioxidant of synthetic ester oil. **Tribology international**, v. 121, p. 114-120, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X18300422>. Acesso em: 30 out. 2023.

MALIK, Muhammad Ali Ijaz et al. A review of recent advances in the synthesis of environmentally friendly, sustainable, and nontoxic bio-lubricants: Recommendations for the future implementations. **Environmental Technology & Innovation**, p. 103366, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186423003620>. Acesso em: 18 fev. 2024.

JOHNSON, David W.; HILS, John E. Phosphate Esters, Thiophosphate Esters and Metal Thiophosphates as Lubricant Additives. **Lubricants**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 132–148, 2013. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4442/1/4/132/htm>. Acesso em: 6 nov. 2023.

KARACAN, Ö; KÖK, M. V.; KARAASLAN, U. Dependence of thermal stability of an engine lubricating oil on usage period. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 55, n. 1, p. 109–114, 1999. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1010136222719>. Acesso em: 30 out. 2023.

KHAN, Shoyeb et al. A comparative physicochemical property assessment and techno-economic analysis of biolubricants produced using chemical modification and additive-based routes. **Science of the Total Environment**, v. 847, p. 157648, 2022. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722047465>. Acesso em: 13 nov. 2023.

LACROIX-ANDRIVET, Oscar et al. Characterization of Base Oil and Additive Oxidation Products from Formulated Lubricant by Ultra-High Resolution Mass Spectrometry. **Lubricants**, [s. l.], v. 11, n. 8, p. 345, 2023. Disponível em:
<https://www.mdpi.com/2075-4442/11/8/345/htm>. Acesso em: 21 fev. 2024.

LAI, Ching-Ming et al. Tribological characterisation of graphene hybrid nanolubricants in biofuel engines. **Fuel**, v. 357, p. 129654, 2024. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236123022688>. Acesso em: 13 nov. 2023.

LOMONACO, Diego et al. Thermal studies of new biodiesel antioxidants synthesized from a natural occurring phenolic lipid. **Fuel**, [s. l.], v. 97, p. 552–559, 2012.

LUBIS, Abdul Munir Hidayat Syah; ARIWAHJOEDI, Bambang; SUDIN, Mustafar Bin. Investigation on oxidation and thermal stability of jatropha oil. **Jurnal Teknologi**, [s. l.], v. 77, n. 21, p. 79–83, 2015. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/287158344_Investigation_on_oxidation_and_thermal_stability_of_jatropha_oil. Acesso em: 25 mar. 2024.

MAIA, Francisco Jonas Nogueira et al. Evaluation of antioxidant action by electrochemical and accelerated oxidation experiments of phenolic compounds derived from cashew nut shell liquid. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 281–286, 2015. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669015000369>. Acesso em: 3 dez. 2022.

MAKWANA, Ketan et al. Cardol: Cashew nut shell liquid (CNSL)-derived starting material for the preparation of partially bio-based epoxy resins. **European Polymer Journal**, v. 166, p. 111029, 2022. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305722000337>. Acesso em 25 mar. 2024.

MARÇAL, Laura Duarte. **Estudo da copolimerização de aditivos melhoradores do índice de viscosidade de óleos lubrificantes automotivos**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São João Del-Rei, Ouro Branco, 2018.

MAZZETTO, Selma Elaine; LOMONACO, Diego. **Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial**, **Quim. Nova**. [s. l.: s. n.], 2009.

MOHAMMADKHANI, Arezoo et al. Novel nanocomposite zinc phosphate/polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose: Synthesis, characterization and investigation of

antibacterial and anticorrosive properties. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, p. 100591, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666016423002967>. Acesso em: 4 mar. 2024.

MOURA, Erickson. **Desenvolvimento de lubrificantes verdes: adição de nanopartículas a óleos vegetais e estudo dos desempenhos**. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2023.

MELO NETA, Maria Marliete F. et al. Thermo-Oxidative Stability and Tribological Properties of Biolubricants Obtained from Castor Oil Fatty Acids and Isoamyl Alcohol. **Lubricants**, [s. l.], v. 11, n. 11, p. 490, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4442/11/11/490/htm>. Acesso em: 13 nov. 2023.

OSHIO, Tadashi et al. Dialkyl phosphonate with carboxylic acid as antiwear additives for ester-base lubricants. **Wear**, v. 530, p. 205042, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164823004258>. Acesso em: 29 set. 2024.

PATEL, Vinay R. et al. Castor oil: properties, uses, and optimization of processing parameters in commercial production. **Lipid Insights**, v. 9, p. LPI. S40233, 2016. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.4137/LPI.S40233>. Acesso em: 7 jan. 2024.

PAWAR, Rajendra V.; HULWAN, Dattatray B.; MANDALE, Maruti B. Recent advancements in synthesis, rheological characterization, and tribological performance of vegetable oil-based lubricants enhanced with nanoparticles for sustainable lubrication. **Journal of Cleaner Production**, v. 378, p. 134454, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652622040264>. Acesso em: 18 fev. 2024.

PEUNGJITTON, Passapan et al. Sodium cardanol sulfonate surfactant from cashew nut shell liquid. **Journal of Surfactants and Detergents**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 85–89, 2009.

PILLAI, C.K.S. et al. **A process for the preparation of phosphorylated prepolymers from alkyl/alkenyl phenols**. Indian Patent 176069 to CSIR, 1988.

RENAN, Lucas. **Desenvolvimento de resina epóxi a partir de resíduo agroindustrial para aplicação em revestimentos anticorrosivos**. [s. l.], 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/56829>. Acesso em: 13 set. 2023.

RIOS, Ítalo C. et al. Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market. **Industrial crops and products**, v. 145, p. 112000, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669019310106>. Acesso em: 18 fev. 2024.

SILVA, José André Cavalcanti da. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudo de estabilidades oxidativa e térmica.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SOHN, Hassan. **Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados.** Cianorte: APROMAC, 2020. Disponível em: https://www.mprs.mp.br/media/areas/ambiente/arquivos/oleos_lubrificantes/manuais/gestao_oleos_lubrificantes.pdf. Acesso em: 5 nov. 2023.

SVENSSON, Ingemar et al. Bio-Based Phosphate-Containing Polyester for Improvement of Fire Reaction in Wooden Particleboard. **Polymers**, [s. l.], v. 15, n. 5, p. 1093, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/5/1093/htm>. Acesso em: 5 dez. 2023.

TAN, Pi-qiang et al. Characteristics of ash formed by different lubricant additives and its effect on DPF performance. **Fuel**, v. 358, p. 130287, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236123029010>. Acesso em: 29 set. 2024.

TEH, Jia Leang et al. A review on the properties and tribological performance of recent non-aqueous miscible lubricants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 366, p. 120274, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773222201813X>. Acesso em: 29 set. 2024.

TELASCRÊA, M. et al. Use of a Cashew Nut Shell Liquid resin as a potential replacement for phenolic resins in the preparation of panels - A review. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, [s. l.], v. 604, n. 1, p. 222–232, 2014.

VALLE, Camila Peixoto. **Síntese e caracterização de ésteres lubrificantes a partir da modificação do óleo da mamona (*Ricinus communis*) e óleo das vísceras da tilápia (*Oreochromis niloticus*).** 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

WANG, Yuexing; SUN, Yuanyuan; WANG, Pujian. Thermal oxidation mechanism and test method of lubricating oil. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2020. p. 042035. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/558/4/042035/meta>. Acesso em: 30 out. 2023.

WEI, Yuezhou et al. Synthesis of a new phosphonate-based sorbent and characterization of its interactions with lanthanum (iii) and terbium (iii). **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 9, p. 1513, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/9/1513/htm>. Acesso em: 4 mar. 2024.

ZHOU, Shan-shan et al. A review on tribology, characterization and lubricants for water-based drilling fluids. **Geoenergy Science and Engineering**, p. 212074, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949891023006619>. Acesso em:

18 fev. 2024.

ZHOU, Yanyu et al. Rapid and accurate monitoring and modeling analysis of eight kinds of nut oils during oil oxidation process based on Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Control**, v. 130, p. 108294, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713521004321>. Acesso em: 25 mar. 2024.

ZULKIFLI, Nurin Wahidah Mohd et al. Lubricity of bio-based lubricant derived from different chemically modified fatty acid methyl ester. **Tribology International**, v. 93, p. 555-562, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X15001140>. Acesso em: 18 fev. 2024.