

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OBTENÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NOVAS FORMULAÇÕES DE FLUIDOS DE CORTE MICROEMULSIONADOS

AUTORES:

Ana Paula Justino Soares¹, Cláudia Alves de Sousa Muniz², Tereza Neuma de Castro Dantas², Afonso Avelino Dantas Neto³.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), ^{1,3}Departamento de Engenharia Química (DEQ), ²Departamento de Química, Campus Universitário, Lagoa Nova – 59078-970 – Natal/RN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

OBTENÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE NOVAS FORMULAÇÕES DE FLUIDOS DE CORTE MICROEMULSIONADOS

Abstract

Cutting fluids are lubricating liquids used in industries metal-mechanics. The Northeast Brazil is considered one of the largest producers of basic oils for lubricants, especially naphthenic oils. The cutting fluids are used in metal-mechanical industries in the form of emulsions which leads to stability problems. The microemulsion are dispersions fine, whose main characteristics are related to the low interfacial tension, high solubilization power of both aqueous and oily substances and high stability. Based on this context, this paper proposes the preparation of microemulsion cutting fluids, using as the oil phase the naphthenic oil, order a better use of oil as well as the decrease of the additives used in the formulation and study of some physicochemical properties such as: density, accelerated stability, corrosion and viscosity. The first part of this study involved determining the best regions of microemulsion. Six points were selected within these regions, then analyzed for physico-chemical properties. The results were satisfactory and are consistent with the standards required for commercial cutting fluids.

1. Introdução

Fluidos de corte são lubrificantes usados nas indústrias metal-mecânicas que possuem composições complexas, contendo agentes químicos que variam de acordo com o tipo de operação a ser realizada e os metais a serem trabalhados. Os óleos lubrificantes são largamente utilizados como resfriadores, lubrificantes para melhorar o acabamento das superfícies metálicas, reduzir o desgaste de ferramentas e protegê-las contra a corrosão.

Os óleos básicos naftênicos produzidos na região nordeste não têm sido muito utilizados de acordo com a sua produção. A indústria metal-mecânica na região é forte, o que garante um mercado significativo de óleos de engrenagens, de corte e de compressores. A utilização desses óleos naftênicos na obtenção de novas formulações de óleos de corte é uma vantagem devido ao fato de que na formulação destes tipos de lubrificantes não são exigidos necessariamente óleos de base parafínica. Os fluidos de corte são utilizados nas indústrias metal-mecânica na forma de emulsões o que leva a problemas de estabilidade, pois estas são consideradas como sistemas termodinamicamente instáveis.

Microemulsões se formam a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis (água, óleo) na presença de um tensoativo e, se necessário, um cotensoativo, sendo caracteristicamente sistemas dispersos (microgotículas dispersas), monofásicos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, com baixíssima tensão interfacial e com capacidade de combinar grandes quantidades de dois líquidos imiscíveis em uma única fase homogênea.

As microemulsões diferem das emulsões devido o seu aspecto transparente e pelo fato de possuírem grande estabilidade termodinâmica. Baseado neste contexto, este trabalho propõe a preparação de fluidos de corte microemulsionados, utilizando como fase oleosa o óleo naftênico, visando um melhor aproveitamento desse óleo, bem como a diminuição dos aditivos utilizados na formulação.

2. Metodologia

2.1. Materiais e métodos

Os reagentes e solventes utilizados nas caracterizações físico-químicas das microemulsões são apresentados a seguir:

Tabela1. Reagentes e solventes utilizados

Nome	Origem	Pureza (%)
Acetona	Vetec	99,5
Álcool Isopropílico	Dinâmica	99,5
Biftalato de Potássio	Vetec	99,9
Hidróxido de Potássio	Synth	85
Hidróxido de Cálcio	Vetec	95
p-naftolbenzeína	Acros	90
Sulfato de Sódio Anidro	Vetec	99
Tolueno	Vetec	99,5

- Fase aquosa: água destilada
- Fase oleosa: óleo mineral naftênico (NH -20), fornecido pela Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (LUBNOR PETROBRAS).

2.2. Aditivos utilizados

Os aditivos utilizados neste trabalho foram o emulsificante (Miracema), anticorrosivo (Miracema) e biocida (Miracema). As classes e propriedades dos aditivos estão descritas a seguir.

- **Emulsificante**

É um sulfonato de sódio de massa molar médio associado a estabilizantes de emulsões. Aspecto: líquido transparente, Densidade a 25°C: 0,97 g/cm³ – 1,05 g/cm³, Viscosidade a 40° C: 500 – 600 cSt, índice de acidez.: 1,0 mgKOH/g, ponto de Fulgor: 175 °C.

- **Anticorrosivo**

É um oleato de trihidroxietilamina que apresenta propriedades tensoativas e tem propriedades anticorrosivas. Aspecto: líquido viscoso, Densidade a 25°C: 0,99 g/cm³ – 1,01 g/cm³, Viscosidade a 100° C: 160 – 200 cSt, Índice de acidez: 25 – 34 mgKOH/g, Ponto de Fulgor: 180 °C.

- **Biocida**

É um composto derivado de triazina, não contém metais pesados, fenóis, nem compostos arsênicos ou de mercúrio, tem odor leve e não irrita a pele humana. Aspecto: líquido transparente, Densidade a 25°C: 1,14 g/cm³ – 1,16 g/cm³, Índice de Refração, 25 °C: 1,460 – 1,465, pH Solução aquosa, 0,1%: 9,5 – 10,5, Ponto de Fulgor: 70 °C.

2.3. Determinação das regiões de microemulsão

A representação das fases dos sistemas microemulsionados é feita através de diagramas ternários, quaternários e pseudoternários, de acordo com o número de constituintes. Em cada vértice do triângulo encontra-se um dos constituintes. As regiões de microemulsão foram obtidas a partir da titulação das seguintes composições conhecidas como: anticorrosivo/emulsificante - fase aquosa (FA) com a fase oleosa e anticorrosivo/ emulsificante - fase oleosa com a fase aquosa. Nas transições dos equilíbrios de WI→ WII → WII→ WIV, o ponto de viragem foi determinado deixando-se o sistema em repouso a cada gota da solução de origem adicionada, até que ocorresse a formação ou desaparecimento de uma fase. Os pontos determinados são convertidos em frações mássicas e plotadas com o auxílio de um editor gráfico (Origin 6.0).

2.4. Escolha dos pontos nas regiões de microemulsão

Foram escolhidos seis pontos dentro do domínio das regiões de microemulsão, tendo como critérios: os percentuais de óleo utilizado no fluido de corte na forma de emulsão e a menor quantidade de aditivos possíveis. Os pontos têm as seguintes características com relação à concentração do óleo: M1 – 5% de óleo, microemulsão rica em água, M2 – 10% de óleo, microemulsão rica em água, M3 – 15% de óleo, microemulsão rica em água, M4 – 20% de óleo, microemulsão rica em água, M5 – 25% de óleo, microemulsão parcialmente rica em óleo e M6 – 30% de óleo, microemulsão parcialmente rica em óleo.

2.5. Caracterizações físico-químicas

2.5.1. Corrosão (ASTM D 130)

O ensaio de corrosão da lâmina de cobre foi desenvolvido para avaliar o grau relativo de corrosividade dos fluidos microemulsionados. O equipamento utilizado para realização deste ensaio foi o Corrosividade (Modelo K39395 – Kaehler).

2.5.2. Densidade (ASTM D 1298)

As medidas de densidade foram realizadas no Tensiômetro Krüss (Modelo K100), através do método de anel, durante 5/min, à temperatura ambiente. A medida utiliza o fato que, como resultado da fluatibilidade de um sólido em um líquido, o peso medido em um líquido é menor que aquele medido no ar. A massa do volume de líquido deslocado pela sonda de medição corresponde exatamente a diferença de peso. Se a densidade da sonda de medição é então conhecida, a densidade do líquido pode ser obtida através da pesagem diferencial.

2.5.3. Viscosidade (ASTM D 2983)

Os estudos de viscosidade foram realizados no equipamento da Haake Mars, onde a faixa de trabalho utilizada para a taxa de cisalhamento foi de 0 a 500 s⁻¹ durante 90 segundos a temperatura de 40°C, visto que é a temperatura utilizada nos fluidos de corte comerciais.

2.5.4. Estabilidade acelerada

O estudo da estabilidade acelerada foi realizado no equipamento de sedimentação (Modelo L.U.M – Lumisizer). O procedimento constituiu-se da adição de 0,5 mL da microemulsão, nas seguintes concentrações de óleo: 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%, com agitação, durante 4 horas, à velocidade de 4000 RPM, na temperatura de 25°C.

3. Resultados e Discussão

3.1. Determinação das regiões de microemulsão

Inicialmente, realizou-se um estudo de solubilidade dos aditivos na fase aquosa (água) e na fase oleosa (NH₂O). Em seguida variou-se a razão anticorrosivo/emulsificante nos seguintes valores (0,5, 1 e 1,5). O diagrama que apresentou a maior região de microemulsão foi quando utilizou-se a razão no valor de 0,5. A Figura 1 apresenta o diagrama obtido para o sistema anticorrosivo/emulsificante igual a 0,5, fase aquosa (água destilada) e fase oleosa (NH₂O), denominado Diagram 1.

Posteriormente, estudou-se a determinação das regiões de microemulsão através da mudança da fase aquosa e a utilização do emulsificante puro. Esta variação da fase aquosa objetivou-se simular as quantidades de aditivos utilizados em novas formulações de fluidos de corte que são utilizados na

forma microemulsionada. A Figura 2 apresenta o diagrama obtido para o sistema: emulsificante como tensoativo, fase aquosa a solução 2 de conteúdo (1% biocida, 2% anticorrosivo e 97% água destilada) e fase oleosa (NH20), denominado Diagrama 2.

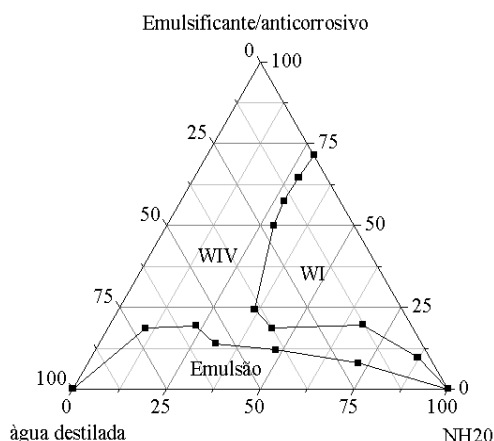


Figura 1. Representação do Diagrama 1.

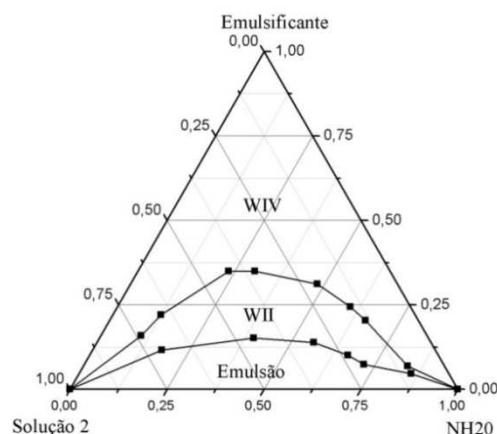


Figura 2. Representação do Diagrama 2.

A análise dos diagramas mostra que foram obtidos quatro equilíbrios diferentes. Para o Diagrama 1 foram: Winsor I (WI) onde há um equilíbrio entre a fase microemulsionada e a fase oleosa, a região de emulsão e uma significativa região de Winsor IV (WIV) ou microemulsão, que é a região de interesse para este trabalho. Para o Diagrama 2 foram obtidas: Winsor II (WII) onde há um equilíbrio entre a fase microemulsionada e a fase aquosa, a região de emulsão e uma significativa região de Winsor IV (WIV) ou microemulsão.

3.2. Escolha dos pontos para caracterização físico-química

Foram escolhidos seis pontos dentro do domínio das regiões de microemulsão, descritos a seguir:

- Diagrama 1:**

	ME – 1	ME – 2	ME – 3	ME – 4	ME – 5	ME – 6
Razão A/E	22%	22%	20%	22%	23%	22%
FA	73%	68%	65%	58%	52%	48%
FO	5%	10%	15%	20%	25%	30%

- Diagrama 2:**

	ME – 1*	ME – 2	ME – 3	ME – 4	ME – 5	ME – 6
Tensoativo	12,5%	18,5%	26%	28%	31%	32,5%
FA	82,5%	71,8%	59%	42%	44%	32,5%
FO	5%	10%	15%	20%	25%	30%

A microemulsão 1 (ME – 1*) foi descartada posteriormente porque apresentou baixa estabilidade para realização das análises físico-químicas, pois com o aumento da temperatura ocorria o aparecimento da região de Winsor I. Isso pode ser explicado pela quantidade de tensoativo ser baixa e também pelo fato de o tensoativo contido no meio, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica elevada.

3.3. Caracterizações físico-químicas das microemulsões para cada sistema

3.3.1. Corrosão

O ensaio de corrosão foi desenvolvido para avaliar o grau relativo de corrosividade dos fluidos de corte microemulsionados obtidos nesse estudo.

Tabela 2. Corrosão (Diagrama 1)

Amostra	Grau de corrosão
ME1	1A
ME 2	1A
ME 3	1A
ME 4	1A
ME 5	1A
ME 6	1A

Tabela 3 – Corrosão (Diagrama 2)

Amostra	Grau de corrosão
ME 2	1B
ME 3	1B
ME 4	1B
ME 5	2B
ME 6	2B

As Tabela 2 e 3 mostram que as microemulsões apresentaram valores de corrosão baixo em todas as amostras. O Diagrama 2 apresentou valores um pouco maiores, isso se deve a quantidade de anticorrosivo utilizado ser menor, no entanto esse valores são aceitáveis para fluidos de corte.

3.3.2. Viscosidade

Os estudos de viscosidade foram realizados no equipamento da Haake Mars, a faixa utilizada para a taxa de cisalhamento foi de 0 a 500 s⁻¹ durante 90 segundos a temperatura de 40°C.

Tabela 4. Viscosidade (Diagrama 1)

Amostra	Viscosidade (Pa.s)
ME1	0,107
ME 2	0,064
ME 3	0,667
ME 4	0,551
ME 5	0,539
ME 6	0,365

Tabela 5 – Viscosidade (Diagrama 2)

Amostra	Viscosidade (Pa.s)
ME 2	0,0632
ME 3	0,1222
ME 4	0,1228
ME 5	0,2805
ME 6	0,2712

As Tabelas 4 e 5 mostram que os resultados viscosidade apresentaram valores um pouco alto comparado com viscosidade do óleo base (NH20). Em alguns casos, porém, a viscosidade do fluido deve ser relativamente alta para que o mesmo possa exercer a sua função de lubrificante.

3.3.3. Densidade

As medidas de densidade foram realizadas no Tensiômetro Krüss (Modelo K100), através do método de anel, durante 5/min, à temperatura ambiente.

Tabela 6. Densidade (Diagrama 1)

Amostra	Densidade (g/cm ³)
ME1	1,00327
ME 2	0,9975
ME 3	0,99113
ME 4	0,98584
ME 5	0,98153
ME 6	0,97509

Tabela 7 – Densidade (Diagrama 2)

Amostra	Densidade (g/cm ³)
ME 2	0,99826
ME 3	0,99519
ME 4	0,99052
ME 5	0,98382
ME 6	0,97814

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 6 e 7, é possível observar que não houve muita variação nos valores da densidade quando se compara uma microemulsão com a outra, para os dois diagramas, ou seja, a variação das concentrações dos componentes não influencia significativamente na densidade da mistura.

3.3.4. Estabilidade Acelerada

O estudo da estabilidade acelerada foi realizado de acordo com o procedimento descrito na metodologia.

- Diagrama 1

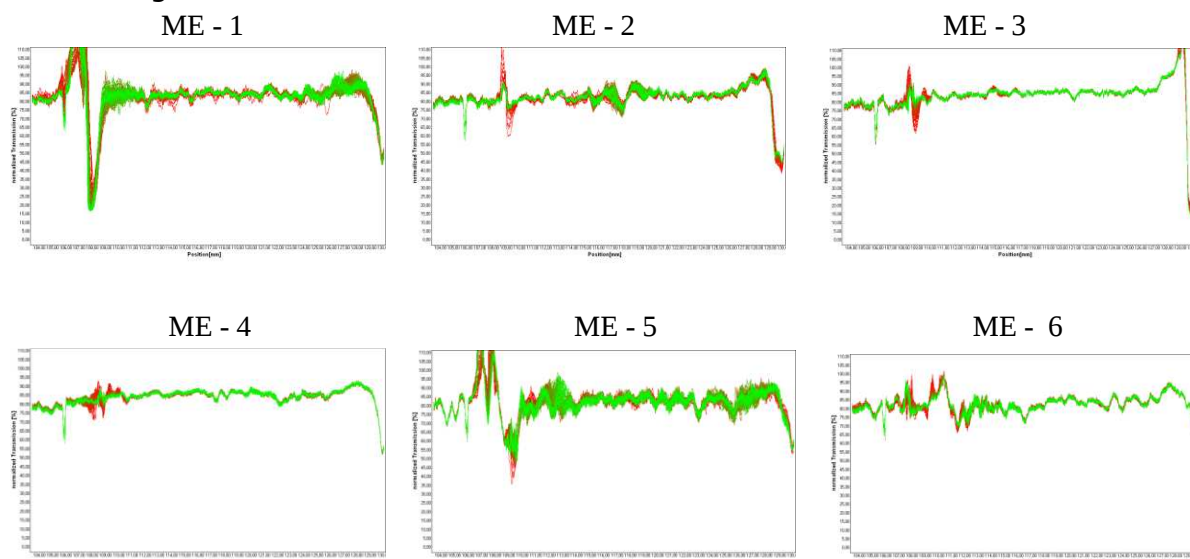


Figura 3 - Curvas de porcentagem de transmissão em função da posição das microemulsões do diagrama 1.

- Diagrama 2

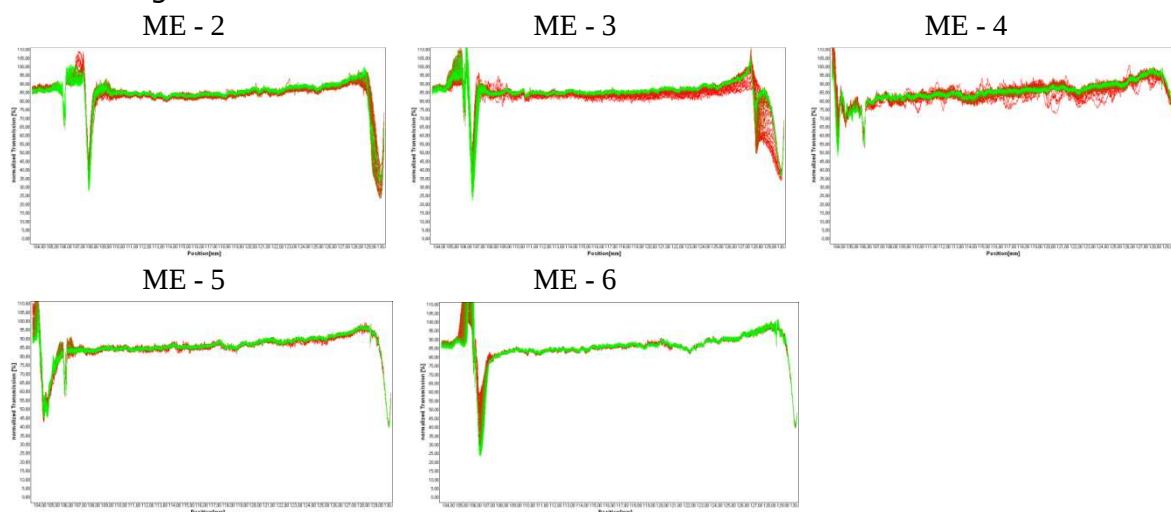


Figura 4 - Curvas de porcentagem de transmissão em função da posição das microemulsões do diagrama 2.

A análise das Figuras 3 e 4 permitem observar que as microemulsões foram resistentes ao processo de centrifugação mostrando-se estáveis. Todas as microemulsões apresentaram comportamento semelhante da posição com a porcentagem de transmitância.

A estabilidade dessas microemulsões é favorecida pela melhor interação dos seus constituintes fornecendo partículas de tamanhos menores que dão origem a sistemas de elevada estabilidade termodinâmica.

4. Conclusões

A obtenção dos diagramas dos sistemas microemulsionados visando a obtenção de fluidos de corte e o estudo de suas propriedades levaram as seguintes conclusões: ambos os diagramas apresentaram grandes regiões de Winsor IV (microemulsão), que é a região de interesse para este trabalho; Os pontos escolhidos para a análise físico-química apresentaram valores de corrosão baixos. Então pode-se afirmar que o anticorrosivo mostrou-se eficiente como inibidor de corrosão. Sendo essa propriedade necessária para proteger a peça, a ferramenta e os componentes da máquina operatriz contra a corrosão; Com relação a viscosidade os pontos escolhidos apresentaram valores um pouco alto. Em alguns casos, porém, a viscosidade do fluido deve ser relativamente alta para que o mesmo possa exercer a sua função de lubrificante; A análise da estabilidade acelerada permite observar que as microemulsões foram resistentes ao processo de centrifugação mostrando-se estável.

5. Agradecimentos

Laboratório de Tecnologia de Tensoativo da UFRN e PRH-14/ANP.

6. Referências Bibliográficas

ASTM D 1298. Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. Annual Book of ASTM Standards. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

ASTM D 2983. Test Method for Low-Temperature Viscosity of Lubricants Measured by Brookfield Viscometer, 2004.

ASTM D 130. Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test, 2000.

GRADZIELSK, M. Recent developments in the characterisation of microemulsions. *Current Opinion in Colloid e Interface Science*. Berlim, v. 13, n. 4, p.263-269, 2007.

MUNIZ, C. A. S.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, E. F.; DANTAS NETO, A. A.; GURGEL, A. Novel Formulations of Cutting Fluids Using Naphtenic Basic Oil. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. Natal, v. 2, n. 4, p. 143-153, 2008.