

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OBTENÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DAS EMULSÕES DE UM FLUIDO DE CORTE
A BASE DE ÓLEO DE MORINGA EPOXIDADO

AUTORES:

Julliana da Silva Moraes¹, Quíssila Gois Antunes¹, Gabriel Silva Santos¹, Fernanda Rocha Moraes
França², Gabriel Francisco da Silva¹ e Maria Susana Silva³

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

OBTENÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DAS EMULSÕES DE UM FLUIDO DE CORTE A BASE DE ÓLEO DE MORINGA EPOXIDADO

Abstract

Due to growing concern about environmental issues, the development of new technologies coupled with environmental awareness has been the focus of several researches, such as that of the work, cutting fluids based on a biolubricant. Biodegradable lubricants promote the reduction of the sulfur, ash and phosphorus content of this type of product. They are produced from the epoxidation reaction of vegetable oils, since the oils in natura do not have the necessary characteristics to be used directly as lubricants. The cutting fluids are of fundamental importance for the cutting and machining activities. The objective of this work was to develop a cutting fluid based on epoxidized moringa oil, with the addition of different concentrations of additives and to verify its behavior with different oil-in-water emulsions (5, 15 and 30%). First the oil was epoxidized in situ with performic acid and then added with bactericidal, anticorrosive, antifoaming and emulsifying agent. (ASTM D-445), oxidative stability (EN 14112), total acidity index (ASTM D 974), density at 20°C (NIE DIMEL 039), emulsion fluids were characterized by their viscosity at 40°C (ASTM D-445) Foam formation (SELUB 09) and microbiological resistance study. Through the tests it was possible to classify the tests, in their various compositions, in paraffinic basic lubricating oils. The emulsions with the minimum of additives (FCM 01) with 15% and 30% of oil presented the best results and proved the potential use of the epoxidized moringa oil as base oil for cutting fluids. In addition, the developed fluid (FCM 01) when compared to two commercial cutting fluids presented superior results.

Introdução

Denomina-se fluido de corte os líquidos e gases utilizados em atividades de corte e usinagem. O termo usinagem é aplicado a todos os processos de fabricação onde ocorre a retirada de material – cavaco – pela ferramenta, conferindo à peça: forma, dimensão e acabamento. Com a usinagem, uma grande quantidade de calor é gerada através do atrito entre as ferramentas de corte e a peça, e cavaco-ferramenta. Este calor geralmente desgasta e deforma tanto a ferramenta quanto a peça, e, visando amenizar esses efeitos, tem-se os fluidos de corte como lubrificantes e/ou refrigerantes (LISBOA, MORAES, HIRASHITA, 2013), de modo a servir de interface entre os objetos e extrair o calor gerado na atividade desenvolvida.

Normalmente os fluidos utilizados para a produção deste tipo de material são o que denominamos “lubrificantes especiais”. A sua composição é geralmente complexa e irá variar de acordo com as especificidades dos materiais a serem utilizados (MUNIZ, 2005).

Processos biotecnológicos possibilitam a utilização de óleos vegetais como matéria-prima eficaz na fabricação dos biolubrificantes. Para tornar viável – ambientalmente e economicamente - a utilização de óleos vegetais como biolubrificantes, é necessário que sejam feitas algumas modificações nas suas propriedades visando melhorá-las, otimizando assim o seu desempenho. Como exemplo dessas modificações temos as reações de epoxidação e utilização de aditivos – principalmente em regimes de atrito severo, altas temperaturas, cargas e velocidade de deslizamento. (SILVA, 2015). A composição dos fluidos de corte contém aditivos como bactericidas, antiespumantes, anticorrosivos, entre outros.

Este trabalho utiliza como base para o desenvolvimento dos fluidos de o biolubrificante à base do óleo da Moringa *Oleífera Lam.* Em cerca de 85% dos casos ocorre a utilização de óleos minerais na formulação dos fluidos de corte, sendo assim, a busca por novas bases vegetais são altamente atraentes já que são menos impactantes que os óleos derivados do petróleo, pois os ésteres são superiores como

lubrificantes. Esse fato demonstra que as plantas oleaginosas possuem grande potencial para tal substituição. A *moringa oleífera* possui cerca de 35% a 40% de óleo em sua semente, sendo uma grande fonte promissora para o desenvolvimento de produtos lubrificantes (LUTIF, SOUZA, GONÇALVES, CARDOSO, GOMES, 2015)

Os fluidos de corte podem ser do tipo aquosos, oleosos ou formulados através de emulsões do tipo óleo/água (as mesmas possuem textura levemente cremosa e baixa condutividade elétrica, quando comparadas as emulsões água/óleo). Denomina-se emulsão uma dispersão coloidal de um líquido em outro, onde estes apresentam certo grau de imiscibilidade entre si. Tal sistema é composto por uma fase apolar, geralmente composta por hidrocarbonetos - também chamada de “óleo” ou fase oleosa - e uma fase polar, geralmente composta por água - chamada de fase aquosa (ALMEIDA, 2014). Para que uma emulsão se forme é necessário fornecer energia ao sistema.

Metodologia

Epoxidação do óleo de moringa

A metodologia utilizada na produção do epóxido de moringa foi escolhida a partir do estudo preliminar realizado por Silva (2015). Onde, para base de cálculo para epoxidação do óleo de moringa aplicou-se a razão molar (1: 1,5 :1) de instauração de óleo, peróxido de hidrogênio e ácido fórmico, respectivamente. Em um balão, sob agitação constante e à temperatura ambiente, adicionou-se o óleo de moringa, acrescido do peróxido de hidrogênio e ácido fórmico. Após três horas consecutivas a 30°C, os produtos foram transferidos para um funil de separação e a fase aquosa foi descartada como resíduo de fundo. O epóxido foi lavado com a solução de bicarbonato de sódio até o momento em que o pH do meio atingiu a marca 7,0. A umidade residual foi removida com sulfato de sódio anidro e o produto foi devidamente armazenado em um recipiente de vidro, ausente de incidências luminosas que comprometessem a sua estabilidade oxidativa.

Obtenção das formulações e aditivação do óleo epoxidado

Para a preparação das formulações, adicionou-se previamente aditivos ao óleo epoxidado, e a mistura foi submetida à agitação de 30 minutos com velocidade constante. A escolha das amostras que seriam emulsionadas foi feita a partir de um estudo preliminar, onde diversas porcentagens de aditivos foram testadas no óleo epoxidado, e suas características foram estudadas. As formulações escolhidas, bem como os aditivos e seus percentuais, estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração de aditivos para as formulações escolhidas

Aditivos	Símbolos	Formulação	
		FCM 01	FCM 08
Bactericida (%)	A	8	12
Antiespumante (%)	B	1	2
Emulsificante (%)	C	0,5	1
Anticorrosivo (%)	D	0,5	0,5

As emulsões desenvolvidas foram do tipo óleo/água, com concentrações de 5%, 15% e 30% da formulação em água destilada, como sugeriu Muniz, 2005. O procedimento para a obtenção das mesmas segue abaixo. Realizou-se uma base de cálculo para 20 ml de mistura total, como mostra a tabela 2. Em seguida a mistura foi submetida a agitação constante por 40 minutos, até que a emulsão fosse gerada.

Tabela 2 – Quantidade de água e formulação na emulsão

Emulsão	Água (ml)	Fluido (ml)
5%	19	01
15%	17	03
30%	14	06

Foram realizadas caracterização físico-química das amostras FCM 01 e FCM 08, antes de serem emulsionadas, bem como dos fluidos de corte comerciais (Dromus e OP38), que serviram de parâmetro de comparação da qualidade para as amostras desenvolvidas, e do epóxido puro. Utilizando os seguintes métodos:

- **Índice de acidez total (IAT) (ASTM D 974):** Teve como objetivo medir a quantidade de ácido presente no óleo além de representar a quantidade de hidróxido de potássio por grama de amostra necessária para titulação, utilizando p-naftolbenzeína como indicador.
- **Viscosidade cinemática (ASTM D445):** A viscosidade cinemática foi obtida utilizando a ASTM D445 no viscosímetro capilar Schott, modelo CT 52.
- **Estabilidade oxidativa (EN 14112):** Para a realização do teste de estabilidade oxidativa utilizou-se o equipamento 873 Biodiesel Rancimat – Metrohm. Ele acelera o processo de envelhecimento da amostra por exposição ao calor e elevado volume de ar, medindo o tempo que decorre até que a oxidação ocorre a uma taxa (METROHM, 2016). Os dados são tratados a partir da utilização de um software em computador de mesa conjugado ao equipamento. Para a realização do procedimento 3g de amostra dos produtos devem ser envelhecidas por um fluxo de ar (10 L/h a 110 °C) em célula de medição abastecida por água bidestilada e deionizada.
- **Estudo da resistência microbiológica:** Para determinar a resistência das emulsões utilizou-se o seguinte procedimento: pesou-se 6g de fluido de corte e adicionou-se 194 mL de água destilada e agitou-se até formar uma emulsão por aproximadamente 30 minutos. Em seguida pesou-se 50 g de amido de milho e transferiu emulsão sobre o amido, sem agitar, e mediu-se o pH em função do tempo em número de dias até o pH ficar igual ou maior que 6 (Método da Miracema – Nuodex Industrias Químicas Ltda).
- **Teste de formação de espuma (SELUB 09):** Para verificar o percentual de espuma formado, o procedimento realizado foi o proposto pela PETROBRAS, método Selub 09. Em uma proveta colocou-se 58,5 ml de água destilada e em seguida completou-se até 60 ml com a substância que se desejava descobrir o percentual de formação de espuma, no nosso caso as emulsões. Feito isso, tampou-se a proveta e fez-se 30 inversões de 180° à temperatura ambiente (25°C). Passados 20 minutos, foi lido percentual de espuma formada.
- **Densidade (NIE-DIMEL-039):** O teste de densidade foi realizado em um picnômetro.

Resultados e Discussão

Na tabela 3 temos o resultado final da caracterização físico-química das amostras FCM 01 e FCM 08, antes de serem emulsionadas, bem como dos fluidos de corte comerciais, que serviram de parâmetro de comparação da qualidade para as amostras desenvolvidas, e do óleo de moringa epoxidado puro.

Tabela 3 – Caracterização dos biolubrificantes à base do óleo epoxidado de moringa e lubrificantes comerciais.

Parâmetro	Amostra				
	Óleo de moringa epoxidado (OME)	FCM 01	FCM 08	Comercial Dromus	Comercial OP38
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	48,5	71,8	48,79	39,8	42,5
Índice de Acidez Total (mg de KOH/g de amostra)	0,49	0,46	0,49	2,52	4,47
Estabilidade oxidativa (h)	0,77	17,7	0,75	-	-
Atividade Microbiologia (dias)	0	0	8	2	2
Teste de formação de espuma (mL)	0	0	0	8	15

Observa-se que ocorreu o aumento da viscosidade em todas as formulações quando comparamos com o epóxido puro. Para a formulação FCM 01 o aumento foi de 48%, menos significativo do que pra FCM 08 (0,59%), pois na primeira a adição de aditivo foi menor (diferença de 4% de bactericida, 1% de espumante e 0,5% de emulsificante), com o mínimo para todos. Portanto, pode-se confirmar que os aditivos agem como redutores de viscosidade.

No teste de atividade microbiológica, o valor de pH para os dois fluidos comerciais foi inferior à 6 a partir do terceiro dia de estudo. Sendo assim, a formulação FCM 08 demonstrou um resultado melhor do que a dos fluidos comerciais no quesito resistência microbiológica. Na estabilidade oxidativa, a amostra que obteve o melhor resultado foi a FCM 01 (17,7 h), com uma estabilidade oxidativa quase 23 vezes maior que a do epóxido puro (0,77 h).

Note que há formação de espuma nos fluidos comerciais e, mais uma vez, o fluido de corte desenvolvido a partir do óleo de moringa obteve um resultado melhor do que para os fluidos comerciais. Não havendo formação de espuma em nenhuma amostra. Vale salientar que a formação da espuma no fluido de corte pode gerar problemas no desempenho do mesmo para o operador, que teria a visão do fluido comprometida pela formação mesma.

A tabela 5 é possível verificar o resultado das mesma análises para as emulsões tipo óleo/água, com concentrações de 5%, 15% e 30%.

Tabela 5 - Resultados dos testes realizados nas emulsões

Emulsão	IAT (mg de KOH/g de amostra)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (mm ² /s)	Estabilidade
				oxidativa (horas)
FCM 01-5%	0,15	1,0013	1,059	0,54
FCM 01- 5%	0,12	0,9824	1,008	2,87
FCM 01-30%	0,2	0,9856	5,197	4,89
FCM 08-5%	0,22	0,978	1,187	3,16
FCM 08-15%	0,26	0,984	1,266	2,59
FCM 08-30%	0,32	0,9924	1,345	0,035
Epóxido puro-5%	0,12	0,9994	1,184	25,51
Epóxido puro-15%	0,22	0,9784	1,082	41,31

Epóxido puro-30%	0,13	0,9736	1,621	0,13
Óleo de moringa <i>in natura</i>	-	-	-	4,0

Em relação às emulsões, o melhor resultado para o IAT foi para a FCM 01 15% (0,12 mg de KOH/g de amostra), que obteve o mesmo resultado da emulsão de epóxido puro 5% e um resultado bem menor do que a emulsão de epóxido puro 15% (0,22 mg de KOH/g de amostra).

A viscosidade das emulsões foi inferior em relação ao epóxido puro e às respectivas formulações, o que era de se esperar para uma emulsão óleo em água, com baixas porcentagens de óleo. A viscosidade da água a 40°C é de 0,658 mm²/s, e o valor desta propriedade para as emulsões beirou 1 mm²/s para quase todos os ensaios. A formulação FCM 01, antes de ser emulsionada, possuía uma viscosidade superior à FCM 08, como pode ser observado na tabela 3. Contudo, depois de diluída, a formulação FCM 01 obteve uma viscosidade menor do que a FCM 08 para as concentrações de 5% e 15%.

Observa-se que a estabilidade oxidativa caiu para todas as emulsões, quando comparado ao epóxido puro. Contudo, pode-se afirmar que o resultado da FCM 01 30% (4,89 h) pode ser considerado positivo em relação as outras amostras emulsionadas. Porém, é importante notar que houve a redução de 78,4% em relação à estabilidade oxidativa do epóxido puro a 30% (22, 65 h). O resultado menos satisfatório foi para a amostra FCM 08 30%, com estabilidade pouco significativa de 0,035 h. O epóxido puro emulsionado a 15% apresentou a maior estabilidade oxidativa, 41,31 h, porém, foi observado que a ausência de aditivos torna a emulsão menos estável.

As densidades de todas as emulsões ficaram muito próximas da densidade da água (1 g/cm³), o que era de se esperar para uma emulsão O/A nas porcentagens realizadas, mostrando que a água age como agente dominante no quesito densidade. Os resultados não variaram muito entre si, e, sendo assim, nenhuma amostra se sobrepôs muito em relação às outras neste caso. A densidade foi realizada em temperatura ambiente (25° C). Segue a tabela 6, contendo os valores de densidade para fluidos comerciais.

Tabela 6 – Densidade dos fluidos comerciais

Formulações	Densidade g/cm ³
OP38	0,92
Dromus	0,9149

As densidades das emulsões são um pouco superiores às dos fluidos de corte comerciais, todavia, essa propriedade não é limitante para a escolha do melhor lubrificante ou emulsão.

Conclusões

O objetivo deste trabalho de desenvolver um fluido de corte feito a partir da reação de epoxidação do óleo de moringa, foi alcançado. Como principais conclusões temos:

- Após a aditivação houve redução do IAT em relação ao epóxido puro para a formulação FCM 01, e manutenção do valor para a FCM 08, o que mostra que os aditivos funcionam como redutores do índice de acidez total. Quando comparados com fluidos comerciais, as formulações FCM 01 e FCM 08 se mostraram bastante eficientes, com índices muito menores de IAT.
- Utilizar a menor quantidade de aditivos proporciona melhores resultados de viscosidade, visto que os mesmos agem como redutores de viscosidade. A formulação FCM 01 possuía a menor quantidade

de todos os aditivos e viscosidade acima de 70 mm²/s. Houve aumento da viscosidade para todas as formulações de óleo epoxidado em comparação com o óleo *in natura*, sendo o aumento menos significativo o que aconteceu na FCM 08 (0,59%). De acordo com a portaria ANP Nº 129/99 a faixa de viscosidade das emulsões investigadas as classificam como potenciais óleos lubrificantes básicos parafínicos, estando entre PNL 30 e PNM 55.

- Na estabilidade oxidativa, a quantidade mínima de aditivos agiu como potencializador da propriedade, como na FCM 01, onde houve um resultado quase 23 vezes maior de estabilidade do que a do epóxido puro não emulsionado (0,77 h).
- As formulações apresentaram boa resistência microbiológica de maneira geral. Para fluidos de corte, o ideal é que tenhamos um pH acima de 6 no máximo de dias possíveis, o que não aconteceu com a formulação FCM 01, mas aconteceu para a FCM 08 (8 dias), um resultado já esperado, já que a mesma possui o máximo de bactericida na sua mistura (12%).
- Não houve formação de espuma em nenhuma das formulações desenvolvidas nem em suas respectivas emulsões.
- A estabilidade oxidativa caiu para todas as emulsões, quando comparado ao epóxido puro. O melhor resultado, contudo, se deu para a FCM 01-30% (4,89 h)
- Houve redução do IAT para todas as emulsões em relação ao epóxido puro e às respectivas formulações. O melhor resultado dentre as formulações emulsionadas foi para a FCM 01-15% (0,12 mg de KOH/g de amostra).
- Quando comparados com características físico-químicas de dois fluidos comerciais, os fluidos de corte desenvolvidos a base do óleo de moringa apresentaram melhor IAT, resistência microbiológica e %formação de espuma.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal de Sergipe, o Laboratório de Tecnologias Alternativas, Fundação de Apoio à Pesquisa Tecnológica do Estado de Sergipe (Fapitec/SE) e a Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo suporte para realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, M. L. **Estabilidade de emulsão água-em-óleo na presença de campo elétrico externo**. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ASTM D974, **Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration**, 1997.

ASTM D445, **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**, 2003.

EN 14112, **Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)**. European Committee for Standardization. Berlin, 2003.

INMETRO: Norma nº NIE-DIMEL-039: **Determinação de massa específica utilizando o picnômetro no exame de mercadorias pré-medidas**. Inmetro. Rio de Janeiro, p.01- 03, 2011.

LISBOA, F. C.; MORAES, J. J. B.; HIRASHITA, M. A. **Fluidos de corte: uma abordagem geral e novas tendências**. Salvador, 2013.

LUTIF, S. I. Y. S. et al. **Comportamento do óleo de moringa em análises de lubrificação utilizando tribometro reichert test**.

MÉTODO DA MIRACEMA. **Teste de Resistência Microbiológica**, Nuodex Indústrias Químicas Ltda, 2003.

MÉTODO SELUB 09. **Teste de Espuma em Óleos Solúveis**, Petrobras S.A, 2003.

MUNIZ, C. A. S. **Utilização de metodologia de planejamento experimental na otimização de novas formulações de fluidos de corte** / Cláudia Alves de Sousa Muniz. - Natal, 2005.

SILVA, M. S. **Desenvolvimento de novos biolubrificantes hidráulicos derivados dos óleos de maracujá e de moringa in natura e epoxidados** / Maria Susana Silva. - Natal, 2015.