



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE INOVAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE
TECNOLOGIA

PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA (PIBIC)

ASSISTÊNCIA DA FUNDAÇÃO DE APOIO À PESQUISA E INOVAÇÃO
TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SERGIPE (FAPITEC)

**DESENVOLVIMENTO DE UM BIOLUBRIFICANTE
DERIVADO DO ÓLEO DE MORINGA OLEÍFERA LAM**

Quíssila Gois Antunes – Núcleo de graduação em Engenharia de Petróleo,
qgantunes@hotmail.com

Orientador: Gabriel Francisco da Silva

Área do conhecimento: ENGENHARIA QUÍMICA

Subárea do conhecimento: PROCESSOS ORGÂNICOS

Especialidade do conhecimento: SÍNTESE DE PRODUTOS NATURAIS -
BIOLUBRIFICANTES

Relatório Final

Período da bolsa: de agosto de 2016 a julho de 2017

RESUMO

A necessidade de desenvolver produtos de origem renovável e menos tóxicos torna a produção de biolubrificantes promissora. Levando-se em consideração o uso de substâncias biodegradáveis provenientes do óleo de Moringa *Oleífera Lam* para promoção do setor enérgico/ecoambiental, verificou-se a possibilidade de melhor aproveitá-los para desenvolvimento científico e tecnológico do estado de Sergipe. Os fluidos de corte podem ser definidos como lubrificantes utilizados em indústrias metal-mecânicas que possuem composição química variável, de acordo com a operação realizada e o material a ser trabalhado. Nesta pesquisa sintetizou-se o óleo epoxidado de Moringa para, posteriormente, usá-lo como base em fluidos de corte com os seguintes aditivos: biocida (A), antiespumante (B), emulsificantes (C) e anticorrosivo (D). A mistura dos aditivos ao epóxido foi submetida a um planejamento fatorial 2^4 e em cada formulação avaliou-se o índice de acidez total (ASTM D-974), viscosidade cinemática (ASTM D-445), teor de umidade (ASTM D-6304) e estabilidade oxidativa (EN 14112). Os melhores resultados foram obtidos nas formulações FCEMO 1 e FCEMO 8, ambas utilizando a menor quantidade de anticorrosivo. A conclusão deste trabalho comprova o potencial do óleo epoxidado de moringa como base de fluido de corte, apresentando características físico-químicas satisfatórias.

Palavras-chave: Epoxidação, Fluido de corte, Moringa *Oleífera Lam*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do ácido oleico (ácido cis-9-ottadecenoico).....	7
Figura 2 - Estrutura molecular do ácido palmítico (ácido hexadecanoico).....	7
Figura 3 - Representação esquemática da reação de epoxidação de dienos via ácido perfórmico gerado <i>in situ</i>	9
Figura 4 - Representação da estrutura química do anel oxirano	9
Figura 5 - 873 Biodiesel Rancimat.....	16
Figura 6 - Representação do viscosímetro capilar de vidro.....	17
Figura 7 - Pareto da influência dos aditivos no Índice de acidez total	22
Figura 8 - Valores observados vs Valores previstos pelo modelo matemático	23
Figura 9 - Superfície de resposta com os valores de anticorrosivo e antiespumante fixados no valor do ponto central (0)	24
Figura 10 - Superfície de resposta com os valores de biocida e antiespumante fixados no valor do ponto central (0)	24
Figura 11 - Superfície de resposta com os valores de antiespumante e anticorrosivo fixados no valor do ponto central (0)	24
Figura 12 - Superfície de resposta com os valores de emulsificante e antiespumante fixados no valor do ponto central (0)	24
Figura 13 - Curva de nível para I.A.T. considerando os valores de emulsionante e anticorrosivo nos seus limites inferiores	25
Figura 14 - Pareto da influência dos aditivos na resposta da Estabilidade Oxidativa (E.O).....	26
Figura 15 - Valores observados vs Valores previstos pelo modelo matemático para a variável resposta E.O	27
Figura 16 – Superfície de resposta para E.O com os valores de biocida e antiespumante fixados no valor do ponto central	28
Figura 17 - Superfície de resposta para E.O com os valores de biocida e emulsificante fixados no valor do ponto central (0).....	28
Figura 18 - Gráfico da curva de nível previsto para o E.O, com os valores de emulsificante e anticorrosivo fixados nos mínimos (-)	28
Figura 19 - Pareto da influência dos aditivos na resposta da Viscosidade	29
Figura 20 - Valores observados vs Valores previstos pelo modelo matemático para a variável resposta Viscosidade	30
Figura 21 - Superfície de resposta da viscosidade com os valores de anticorrosivo e emulsificante fixados no valor do ponto central (0)	31
Figura 22 - Superfície de resposta da viscosidade com os valores de anticorrosivo e antiespumante fixados no valor do ponto central (0).....	31

Figura 23 - Superfície de resposta da viscosidade com os valores de anticorrosivo e emulsificante fixados nos valores inferiores (-) 32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores e níveis do planejamento fatorial usado na obtenção do fluido de corte	12
Tabela 2 - Matriz de experimentos do planejamento fatorial (2^4) usado para obtenção da formulação	12
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos aditivos empregados	14
Tabela 4 - Análises Físicas e Químicas do Óleo de Moringa	19
Tabela 5 - Análises Físicas e Químicas do óleo epoxidado de Moringa	20
Tabela 6 - Valores de índice de acidez total (I.A.T) e viscosidade das novas formulações.....	21
Tabela 7 – Teste do modelo para o I.A.T	23
Tabela 8 – Teste do modelo para a E.O	27
Tabela 9 – Teste do modelo para a viscosidade.....	30

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. CARACTERIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA	6
3. OBJETIVOS	6
3.1 Objetivo geral	6
3.2 Objetivos específicos	6
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	13
5.1 Degomagem do óleo de moringa	13
5.2 Epoxidação do óleo de moringa	13
5.3 Formulação do fluido de corte	14
5.4 Caracterização físico-química de reagentes, produto e fluido de corte ...	15
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
6.1 Caracterização do óleo de moringa e seu epóxido	19
6.2 Formulação dos fluidos de corte	20
6.3 Caracterização das formulações	20
7. CONCLUSÃO	33
8. REFERÊNCIAS	34

1. INTRODUÇÃO

A utilização de óleos vegetais para obtenção de lubrificantes torna-se atraente pelo produto final dispor características físico-químicas satisfatórias, bem como mostrar-se não poluente, não tóxico, apresentar propriedades anticorrosivas, alto ponto de fulgor, baixa volatilidade etc (HONARY, 2001; ERHAN ET AL., 2008). O biolubrificante hidráulico, proveniente epóxido de moringa, apresenta propriedades oxidativas e índice de acidez do óleo *in natura* melhoradas. O processo caracteriza-se pela modificação da estrutura química do óleo vegetal via rota epoxidativa, dispensando o uso de catalisadores e temperaturas elevadas. Dessa forma, a operação torna-se economicamente mais viável.

A alta demanda do fluido de corte vem impulsionando sua crescente produção em escala industrial e o aumento de melhorias de qualidade referentes à segurança operacional e compatibilidade com o meio ambiente. A crescente modernização mecânica instigou a necessidade do desenvolvimento de lubrificantes especiais que suprisse as atuais demandas.

Conceituados como fluidos usados para corte e usinagem de metais, os fluidos de corte apresentam composição química complexa, específica para a finalidade que lhes é inerente. Podem ser formulados a partir de água, óleo e emulsões do tipo O/A. Como base, utiliza-se, geralmente, compostos oleosos que apresentam propriedades adequadas aos equipamentos e peças contatadas no cenário industrial.

Óleos biolubrificantes apresentam boas propriedades de bioestabilidade, e podem ser usados como resfriadores, fluidos destinados à melhoria dos acabamentos de superfícies metálicas, à redução do desgaste de ferramentas, e à proteção de peças contra corrosão (MUNIZ, 2008).

O óleo de moringa possui características favoráveis ao desenvolvimento de biolubrificantes, devido a presença de ácidos graxos em sua estrutura molecular.

Embasado nesta perspectiva, a presente pesquisa propõe o desenvolvimento de fluidos de corte utilizando como base o óleo epoxidado de moringa, com o intuito de impulsionar o estudo científico desta planta na região, assim como obter os melhores percentuais de aditivos a ser usados nas formulações.

2. CARACTERIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA

As atividades realizadas neste trabalho estão voltadas à produção de um fluido de corte viável e com alto valor agregado, proveniente do óleo de moringa. A base oleica para o presente estudo foi produzida no Laboratório de Tecnologia Alternativa (LTA) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Após a extração a frio por prensagem, o óleo passou pelo processo de degomagem, a fim de remover gomas, proteínas e substâncias coloidais. Presume-se o interesse em trabalhar com o óleo de Moringa *Oleífera Lam*, devido às suas características físico-químicas, à disponibilidade do mesmo na região de estudo e aos favoráveis atributos ambientais.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Estudar o desenvolvimento de fluidos de corte a base do óleo epoxidado de moringa *Oleífera lam* para uso em operações de resfriamento e usinagem.

3.2 Objetivos específicos

- Fazer a epoxidação do óleo de moringa degomado;
- Realizar a purificação do óleo epoxidado de moringa, seguido de suas respectivas caracterizações físico-químicas, conforme as normas vigentes;
- Desenvolver um fluido de corte utilizando como base o óleo epoxidado de Moringa em concentrações de aditivos variáveis, a fim de se obter a melhor formulação;
- Avaliar o índice de acidez total (ASTM D-974), viscosidade cinemática (ASTM D-445), teor de umidade (ASTM D-6304) e estabilidade oxidativa (EN 14112) das formulações obtidas;
- Ser referência preliminar para estudos posteriores de fluidos de corte emulsionados à base do óleo de moringa epoxidado.

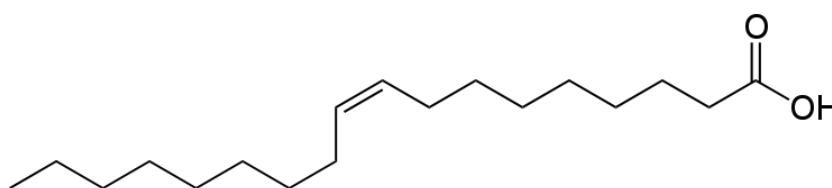
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Óleo de Moringa

O óleo de *Moringa Oleifera* Lamark apresenta 14 espécies pertencentes ao gênero *Moringa* e é proveniente dos continentes asiáticos, africanos e latino-americanos. Trata-se de uma planta tropical que se adapta naturalmente a uma ampla faixa de solo tolerante a climas com baixa incidência de pluviosidade. O óleo extraído de suas sementes contém elevados teores de ácidos graxos insaturados, correspondendo a uma média percentual acima de 70% (LUCENA; SILVEIRA; COSTA, 2016).

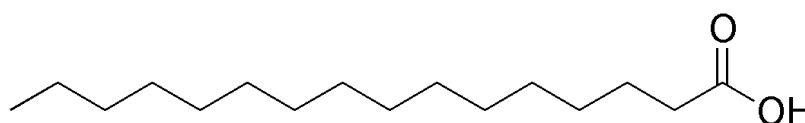
Este óleo possui rendimento médio de extração de 40% (ANWAR, F; BHANGER, M.I., 2003), coloração amarelo-pálida e dispõe das seguintes percentagens de ácidos graxos: palmítico 16:0 (9,61%), palmitoléico 16:1 (2,78%), esteárico 18:0 oléico 18:1 (66,26%), 9-nonadecanóico 19:1 (2,52%), araquídico 20:0 (3,59%, behênico 22:0 (5,39%) e o lignocérico 24:0 (1,17%). Assim, por intermédio da caracterização cromatográfica, evidencia-se que o óleo *in natura* apresenta maior predominância de ácido graxo oleico. Abaixo, tem-se as cadeias representativas dos principais compostos anteriormente citados.

Figura 1 – Estrutura molecular do ácido oleico (ácido cis-9-ottadecenoico)



FONTE: <http://www.chimica-online.it/composti-organici/acido-oleico.htm>

Figura 2 – Estrutura molecular do ácido palmítico (ácido hexadecanoico)



FONTE: <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/quimica-leite.htm>

O uso da Moringa Oleifera Lam engloba diversas áreas, tais como alimentar, agrícola, medicinal e industrial (RAMACHANDRAN et al., 1980; MATOS e ABREU, 1998; SILVA e KERR, 1999; LORENZI e MATOS, 2002).

4.2 Processo de epoxidação

As modificações químicas na estrutura do óleo vegetal englobam, principalmente, as rotas de transesterificação, oligomerização, hidrogenação, alquilação de Friedel-Crafts e epoxidação, na qual esta última é comumente empregada nas indústrias para produção de biolubrificantes (SILVA, 2015).

A epoxidação em um sistema insaturado consiste em uma reação orgânica de formação do grupo epóxi a partir das ligações duplas existentes na base oleica (MACIEL, 2013). Faz-se necessário o uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante, que é ativado na presença do ácido fórmico (WAGNER et al, 2001). Abstêm-se do uso de catalisadores para que o anel oxirano formado não seja comprometido e haja mínimas reações secundárias indesejáveis.

A combinação do peróxido de hidrogênio e ácido fórmico¹ produz o ácido perfórmico (SWERN, 1949) e em meio a um solvente orgânico submetido a elevadas temperaturas, espera-se um rendimento de até 90% de epóxido gerado. Além disso, este processo é apontado como um dos meios mais limpos, viáveis e eficazes para desenvolvimento de óleos epoxidados (SWERN, 1971; GOUD et al, 2006 apud LIMA et al., 2011).

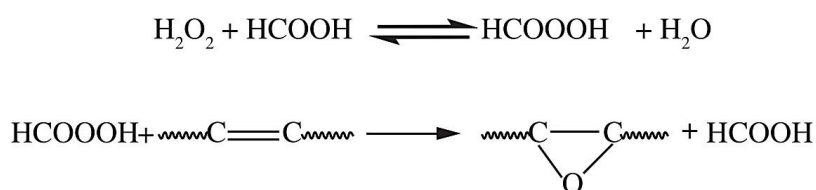
A etapa principal da reação procede pelo efeito “Mecanismo Butterfly”, em que o ácido perfórmico atua como eletrófilo e o óleo, como nucleófilo (figura 3). O oxigênio presente na estrutura química desse primeiro é fornecido à dupla ligação deste segundo (ROCHA, 2004; SHI et al, 2005), resultando em um anel oxirano como parte integrante da cadeia carbônica (Figura 4).

Os oxiranos (IUPAC) pertencem a uma classe de compostos orgânicos relacionados ao grupo de éteres, cuja característica principal é a presença de um anel

¹ A reação pode ser processada por metodologias alternativas. Contudo, o ácido fórmico é um dos compostos mais utilizados na epoxidação de alcenos, ainda que substituível pelos ácidos propiônico e acético.

de três membros carbono-oxigênio-carbono. Tais átomos unem-se por ligações σ adjacentes, as quais são relativamente polares devido à alta diferença de eletronegatividade. A reatividade, promovida pela presença do anel supracitado, permite a transformação de epóxidos em compostos de grande interesse sintético, uma vez que podem formar uma série de produtos multifuncionalizados.

Figura 3 – Representação esquemática da reação de epoxidação de dienos via ácido perfórmico gerado *in situ*



FONTE: Silva (2013)

Figura 4 – Representação da estrutura química do anel oxirano



FONTE: Silva (2013)

Com o desenvolvimento de novos agentes oxidantes, a epoxidação ganha destaque devido à possibilidade de obtenção de moléculas com propriedades distintas, que suscitam em inúmeras aplicações industriais.

4.3 Fluidos de corte

Os fluidos de corte são lubrificantes utilizados em indústrias metal-mecânicas que possuem composição química variável, de acordo com a aplicação que lhe é destinada. São propriedades convenientes aos mesmos: ação anticorrosiva; antiespumante; antioxidante; antidesgaste; e, principalmente, comportamento

reológico compatível com sua respectiva finalidade. Dentre as várias funções que lhes são cabíveis, as mais importantes são: lubrificação, redução de esforços e desgaste de refrigeração. A viscosidade é uma de suas principais características, a qual pode suscitar em bons índices de lubrificação e resfriamento adequado do conjunto máquina-ferramenta-peça.

4.3.1 Classificação dos fluidos de corte

De acordo com sua formulação, obtida a partir da água, óleo e emulsões, os fluidos de corte podem ser classificados como:

- **Soluções químicas ou tipo aquosos:** Compostos essencialmente por água, conservam as características de um fluido refrigerante. São usados com frequência para retificação de desgaste, devido as propriedades anticorrosivas e boa refrigeração.
- **Óleos solúveis ou emulsões:** Não solúveis em água, formam uma emulsão do tipo O/A.
- **Óleo de corte puros ou óleos integrais:** Não se misturam à água e dispõe de uma variedade significativa quanto à viscosidade e níveis de aditivação. Podem ser subdivididos em ativos (óleos minerais, fluidos sintéticos e fluidos semi-sintéticos); e, inativos (óleos minerais, óleos graxos e óleos compostos). Citam-se como características dos óleos graxos a excelente refrigeração e oleosidade, contudo, atuam como meio formidável para o desenvolvimento de bactérias e fungos.

4.3.2 Aditivos usados em fluidos de corte

Os aditivos são espécies químicas que tendem a aumentar a eficiência e desempenho do óleo, de maneira a estabelecer propriedades adequadas às exigências das máquinas modernas. Foram utilizados nesta pesquisa:

- **Emulsificantes:** Fornece ao óleo a propriedade de formar emulsão estável do tipo O/A quando o fluido de corte é diluído à água;

- Anticorrosivos: Evitam ou minimizam o ataque de contaminantes (provenientes da oxidação do óleo ou do meio externo) corrosivos em áreas superficiais dos materiais manuseados (metais);
- Biocidas: Reduzem o desenvolvimento de microorganismos nocivos ao óleo, como fungos e bactérias. Devido ao uso prolongado do fluido de corte, a utilização deste aditivo torna-se indispensável para evitar a rápida degradação do óleo, quebra da emulsão, formação de subprodutos indesejáveis e doenças malélicas ao operador que tenha contato direto.
- Antiespumante: Tem como função principal reduzir a formação de espuma gerada pela aglutinação de bolhas de ar.

4.4 Planejamento experimental

Em processos industriais, é necessário estudar os fatores internos que interferem na eficiência do meio analisado. A utilização de planejamentos experimentais visa avaliar as variáveis do processo e os efeitos por estas provocados no produto final, tornando o procedimento mais racional e econômico.

4.4.1 Planejamento Fatorial Completo

Estes planejamentos são indicados quando as variáveis do sistema são conhecidas e busca-se determinar sua influência quantitativa. Para realização de um processo com níveis superior (+) e inferior (-) em k fatores controlados pelo experimentador, tem-se um planejamento de 2^k ensaios diferentes (BARROS NETO et al., 2002).

Como objetiva-se desenvolver todas as combinações possíveis entre os níveis mínimo e máximo dos fatores biocida (A), antiespumante (B), emulsificantes (C) e anticorrosivo (D), realizou-se uma matriz de experimento fatorial 2^4 , disposta na tabelas 1 e 2. Assim, serão executadas 16 combinações de aditivos em concentrações alternadas máximas e mínimas ao óleo epoxidado.

Tabela 1 – Fatores e níveis do planejamento fatorial usado na obtenção do fluido de corte

Fatores	Símbolos	Níveis	
		Mínimo (-)	Máximo (+)
Biocida (Miracema Liocide 35)	A	8%	12%
Antiespumante (Miracema Liofam MW)	B	1%	2%
Emulsificante (Miracema Liovac 4260)	C	0,5 %	1%
Anticorrosivo (Miracema Liovac 3147)	D	0,5 %	1%

FONTE: Próprio autor

Tabela 2 – Matriz de experimentos do planejamento fatorial (2⁴) usado para obtenção da formulação

Ensaio	A	B	C	D
FC EMO 1	-	-	-	-
FC EMO 2	+	-	-	-
FC EMO 3	-	+	-	-
FC EMO 4	+	+	-	-
FC EMO 5	-	-	+	-
FC EMO 6	+	-	+	-
FC EMO 7	-	+	+	-
FC EMO 8	+	+	+	-
FC EMO 9	-	-	-	+
FC EMO 10	+	-	-	+
FC EMO 11	-	+	-	+
FC EMO 12	+	+	-	+
FC EMO 13	-	-	+	+
FC EMO 14	+	-	+	+
FC EMO 15	-	+	+	+
FC EMO 16	+	+	+	+
FC EMO 17	10%	1,5%	0,75%	0,75%

FONTE: Próprio autor

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O trabalho encontra-se dividido em quatro etapas, a serem detalhadas nos subitens seguintes.

5.1 Degomagem do óleo de moringa

Para remoção de gomas, proteínas e substâncias coloidas, utilizou-se um banho termostático a 60°C do óleo das sementes de Moringa, extraído a frio por prensagem. A degomagem foi processada em um Becker, adicionando 4 % em volume, de água no óleo com agitação constante de 300 rpm durante 30 minutos. Este procedimento foi realizado pelos técnicos do Laboratório de Tecnologias Alternativas – LTA, na Universidade Federal de Sergipe.

5.2 Epoxidação do óleo de moringa

5.2.1 Reagentes

- Óleo de Moringa oleífera Lam degomado;
- Ácido fórmico (CH_2O_2 85%);
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 35%);
- Solução de bicarbonato de sódio 15%;
- Sulfato de anidro.

5.2.2 Descrição técnica

A maneira utilizada para obtenção do óleo epoxidado de moringa foi desenvolvida a partir de estudo preliminar realizado por Silva (2015), adaptada para as condições laboratoriais nas quais a reação foi efetuada. Para a base de cálculo, aplicou-se a razão molar 1,5:1:1 peróxido de hidrogênio: ácido fórmico e insaturações do óleo de moringa. 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, 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.

5.3 Formulação do fluido de corte

5.3.1 Base de óleo epoxidado e aditivos

- Óleo de moringa epoxidado *in situ*;
- Emulsificante (Miracema Liovac 4260);
- Anticorrosivo (Miracema Liovac 3147);
- Biocida (Miracema Liocide 35);
- Antiespumante (Miracema Liofam MW).

5.3.2 Descrição técnica

O sistema foi obtido perante a agitação mecânica do óleo epoxidado com diferentes concentrações de aditivos, durante 10 minutos à temperatura ambiente. As tabelas 4 e 5 listam as variáveis requeridas e os níveis de variação. Todas as combinações possíveis do percentual de emulsificante, anticorrosivo, biocida e antiespumante foram adicionadas as amostras de epóxido, de modo a se obter a melhor formulação.

A tabela 3 lista as propriedades físico-químicas do emulsificante, anticorrosivo, biocida e antiespumante empregados.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos aditivos empregados

Aditivos	Propriedades
Emulsificante	Aspecto: líquido transparente Densidade a 25°C: 0,97 g/cm ³ – 1,05 g/cm ³ Viscosidade a 40°C: 500-600 cSt Índice de acidez total: 1,0 mg KOH/g
Anticorrosivo	Aspecto: líquido viscoso Densidade a 25°C: 0,99 g/cm ³ – 1,01 g/cm ³ Viscosidade a 100°C: 160-200cSt
Biocida	Aspecto: líquido transparente Densidade a 25°C: 1,14 g/cm ³ – 1,16 g/cm ³ Ph em solução aquosa 0,1%: 9,5 – 10,5
Antiespumante	Aspecto: líquido opaco branco Odor: suave Densidade a 25°C: 1,05 g/cm ³

5.4 Caracterização físico-química de reagentes, produto e fluido de corte

5.4.1 Índice de iodo (I.I)

A metodologia foi desenvolvida conforme MORETTO e FETT, 1998 e Silva, 2015. Para obtenção deste parâmetro, pesou-se 0,25 g da amostra em um erlenmeyer de 250mL, junto a 10 mL de Tetracloreto de Carbono e 25 mL de solução de Wijis, ambos submetidos a uma agitação mecânica por rotação. Posteriormente, à temperatura de, aproximadamente, 25°C, a mistura foi posta em repouso durante 30 minutos. Em seguida, 10 mL de solução de Iodeto de Potássio a 15% foi adicionada a 100 mL de água destilada previamente fervida e fria. Titulou-se a mistura com Tiosulfato de sódio 0,1 N, até que a coloração atingisse um aspecto amarelado. Neste ponto, 2 mL de solução indicadora de amido foi adicionada, e a titulação continuou até que a coloração mudasse de azul para branco.

A expressão matemática que define o valor numérico do índice de iodo é dada por:

$$I. I = \frac{(B - A) \times M_{\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_4} \times 12,69}{P}$$

Em que as variáveis B, A, M e P equivalem, respectivamente, ao volume da solução de tiosulfato de sódio gasto no teste em branco, volume gasto no teste com a amostra, concentração exata da solução de tiosulfato e ao número, em gramas, da amostra.

5.4.2 Índice de acidez total (I.A.T) (ASTM D-974)

Utilizou-se os seguintes materiais e reagentes para determinar a quantidade de ácido presente no óleo:

- Erlenmeyer;
- 2g de amostra do epóxido em cada análise;
- 1L de solvente de titulação;
- 100 ml de solução indicadora p-naftolbenzeína;
- KOH 0,1M (1L).

Procedimentos para esta caracterização:

- Preparou-se a solução de titulação adicionando-se 500mL de tolueno a 5mL de água destilada e 495mL de álcool isopropílico;

- Preparou-se a solução indicadora adicionando-se 1g de p-naftolbenzeína a 30mL de água destilada e 70mL de etanol;
- Adicionou-se 6g de KOH em 1L de água destilada;
- Em um erlenmeyer com capacidade de 250mL, diluiu-se a amostra em 50mL da solução de titulação. Em seguida, acrescentou-se 0,5mL da solução indicadora para que a titulação com a solução de KOH fosse realizada até o aparecimento da coloração esverdeada ou castanho esverdeada.

Para o cálculo do Índice de acidez total, usou-se a equação seguinte:

$$\text{I.A.T} = \frac{(A-B) \cdot C \cdot 56,1}{m}$$

Em que A, B, C e m expressam, respectivamente, o volume da solução de KOH 0,1N utilizado na titulação da amostra (mL); volume da solução de KOH 0,1N do branco (mL); molaridade da solução de KOH; e, m refere-se à massa da amostra de óleo.

5.4.3 Estabilidade oxidativa (EN 14112)

O 873 Biodiesel Rancimat, equipamento usado para realizar o teste de estabilidade oxidativa (Figura 5), simula o processo de envelhecimento da amostra ao expô-la ao calor e fluxo de ar (110°C e 10 L/h, respectivamente). Os dados obtidos são tratados pelo software e disponibilizados no computador de mesa, acoplado aos tubos de ensaio. O procedimento foi realizado em triplicada e 3g de fluido de corte foram coletados como amostra representativa em cada análise, após a homogeneização da mesma.

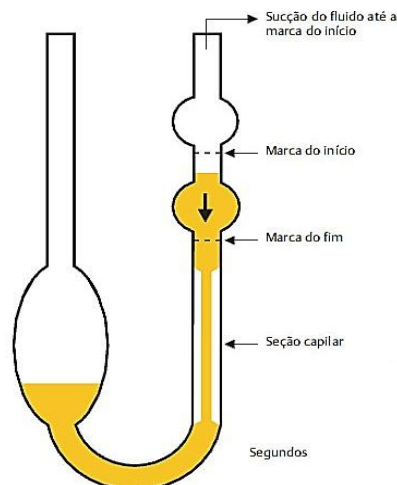
Figura 5 – 873 Biodiesel Rancimat



5.4.4. Viscosidade (ASTM D-445)

Os fluidos comerciais que se classificam de acordo com os padrões da ISO devem ser aquecidos à temperatura de 40°C, típica faixa operacional na qual os fluidos de corte estão submetidos. Assim, foi necessário utilizar uma resistência térmica para aquecer a água do viscosímetro e averiguá-la, frequentemente, com um termômetro de mercúrio. Uma pequena quantidade de fluido foi adicionada ao capilar no orifício de maior diâmetro. Em seguida, a amostra foi sugada com o auxílio de uma pera para a extremidade adjacente. O tempo de escoamento entre as marcas de início e fim do capilar (Figura 6) foi contabilizado por um cronômetro digital para obtenção da viscosidade cinemática.

Figura 6 – Representação do viscosímetro capilar de vidro



FONTE:<http://www.analiticaweb.com.br/p.php?Bid=p5481b871912da&an=5c428cb0bb089c00e1d53ebcb7cda867>

Para cálculo deste parâmetro, utilizou-se a seguinte expressão:

$$\mu_{cinemática} = C \times T$$

Em que C representa a constante do equipamento, específica para cada diâmetro do capilar (0,1 mm²/s² e 0,25 mm²/s² para aberturas de 200 e 300, respectivamente); μ , a viscosidade cinemática do fluido, em mm²/s ou cSt; e T, o tempo de escoamento da amostra, expresso em segundos.

5.4.5 Umidade (ASTM D-6304)

A titulação Karl Fischer (KF) é o método analítico mais utilizado para medir o teor de água em solventes e outros produtos. O procedimento consiste na titulação de uma amostra com o reagente Karl Fischer, que é uma solução de amina, iodo e dióxido de enxofre. O ponto final da titulação pode ser avaliado visualmente pela mudança de cor da solução, provocada pelo iodo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os itens discutidos neste tópico referem-se aos resultados experimentais obtidos pelas etapas descritas anteriormente, com ênfase na formulação de fluido de corte, bem como sua respectiva otimização e caracterização.

6.1 Caracterização do óleo de moringa e seu epóxido

Inicialmente, estudou-se as propriedades físico-químicas do óleo de moringa e seu epóxido produzido, para analisar a possibilidade deste último ser usado como base em fluidos de corte.

O índice de lodo é um dado importante para averiguar a ocorrência de quebra das insaturações durante o processo de epoxidação. Valores elevados indicam o quão instável as duplas ligações são, permitindo-nos aferir que o óleo se oxida e se degrada mais facilmente.

O óleo de moringa degomado (OMD) apresentou alto Índice de acidez total, distanciando-se das exigências normativas da Resolução ANP nº 129, que o limita à variação de 0,5 mg KOH/g a 0,15 mg KOH/g. Todavia, o OMD possui uma alta estabilidade oxidativa em comparação ao óleo de Soja e ao de Maracujá, por exemplo. As tabelas 4 e 5 mostram as análises físicas e químicas do óleo de Moringa purificado e seu epóxido gerado.

Tabela 4 - Análises Físicas e Químicas do Óleo de Moringa

Análises	Resultado Experimental
Índice de lodo (g/100g)	71,91
Índice de Acidez Total (mg KOH/g)	0,41
Viscosidade cinemática (cSt, 40°C)	29,25
Umidade (%)	0,00
Estabilidade Oxidativa (h)	4,01

FONTE: Próprio autor

Tabela 5 - Análises Físicas e Químicas do óleo epoxidado de Moringa

Análises	Resultado Experimental
Índice de Iodo (g/100g)	2,27
Índice de Acidez Total (ASTM D-974)	0,20
Viscosidade cinemática (cSt, 40°C)	48,50
Umidade (%)	0,00
Estabilidade Oxidativa (h)	24,57

FONTE: Próprio autor

O epóxido apresenta viscosidade maior que o óleo degomado, contudo, esta propriedade encontra-se abaixo do range estabelecido pela ANP para fluido lubrificante (80 cSt a 102 cSt).

Pela tabela 3 observa-se que houve redução do I.A.T em, aproximadamente, 50%, propiciando menor ocorrência dos fenômenos de oxidação e corrosão (SILVA, 2013).

6.2 Formulação dos fluidos de corte

A partir dos aditivos Miracema, preparou-se novas formulações de fluido de corte, embasados no planejamento fatorial 2⁴, em que avaliou-se os níveis (-) e (+) de concentração e quatro fatores. As tabelas 1 e 2 listam as variáveis requeridas e os níveis de variação. As amostras foram identificadas por Fluido de Corte à base de Epóxido de Moringa (FC EMO), seguida da respectiva numeração.

Os níveis foram determinados com base na ficha técnica dos aditivos, disponibilizados pelo fornecedor. Abaixo, tem-se a composição de 17 ensaios diferentes, preparados sob agitação mecânica durante 10 minutos à temperatura ambiente.

6.3 Caracterização das formulações

Algumas propriedades físico-químicas foram determinadas em cada nova formulação, como explícito na tabela 6. Além disso, avaliou-se o comportamento das

curvas de respostas para o índice de acidez total, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa.

Tabela 6 – Valores de índice de acidez total (I.A.T) e viscosidade das novas formulações

Ensaio	I.A.T (mm KOH/g)	Viscosidade a 40°C (cSt)	Umidade (%)	Estabilidade oxidativa (h)
FC EMO 1	0,46	71,80	0,000	17,70
FC EMO 2	0,30	71,75	0,007	0,32
FC EMO 3	0,36	81,50	0,003	0,20
FC EMO 4	0,51	70,50	0,015	0,25
FC EMO 5	0,36	80,80	0,017	0,26
FC EMO 6	0,37	73,00	0,000	0,56
FC EMO 7	0,35	61,72	0,000	0,32
FC EMO 8	0,49	48,79	0,003	0,75
FC EMO 9	0,32	60,04	0,000	0,27
FC EMO 10	0,46	56,25	0,003	0,54
FC EMO 11	0,32	61,70	0,000	0,02
FC EMO 12	0,54	53,50	0,000	0,40
FC EMO 13	0,40	62,38	0,000	0,02
FC EMO 14	0,30	75,22	0,010	0,02
FC EMO 15	0,33	73,60	0,000	0,16
FC EMO 16	0,38	59,78	0,000	0,46
FC EMO 17	0,31	80,59	0,000	0,33

FONTE: Próprio autor

6.3.1 – Índice de acidez total (I.A.T)

Os resultados do índice de acidez das amostras indicam valores baixos, devido à qualidade da base oleica e as propriedades do anticorrosivo usado (pertencente à classe de aminas). Estes níveis aproximam-se do ideal, pois o lubrificante promoverá maior proteção para a superfície metálica contra corrosão. Os resultados observados são bastante satisfatórios quando comparados aos fluidos de corte à base de óleos minerais naftênicos. Estes últimos têm valores de I.A.T que oscilam entre 0,65 mm KOH/g a 1,33 mm KOH/g utilizando os mesmos aditivos do presente trabalho, conforme desenvolvido por Muniz (2008).

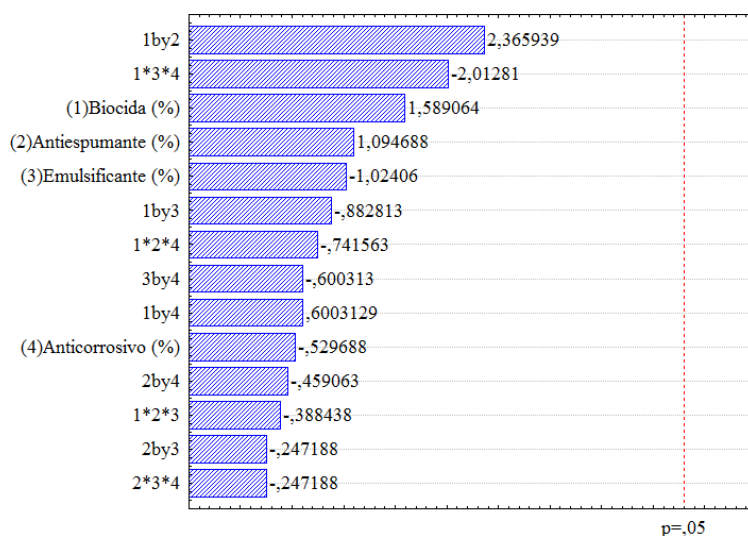
Deve-se levar em consideração as seguintes premissas para um bom lubrificante aditivado:

- A acidez está diretamente relacionada ao processo de corrosão do óleo na superfície metálica;

- Quanto menor a acidez, melhor será a qualidade óleo lubrificante;
- Óleos com acidez elevada necessitam de maiores quantidades de aditivos anticorrosivos;
- Estabilidade oxidativa está relacionada com o tempo de validade do lubrificante. Contudo, um óleo com elevada estabilidade oxidativa pode ser corrosivo, em virtude de sua acidez;
- O pH é uma propriedade relacionada à atividade microbológica, e não à acidez dos fluidos. Assim, lubrificantes com indicadores básicos podem ter uma acidez alta.

Os dados do gráfico de Pareto (Figura 7) demonstram que nenhum aditivo influenciou expressivamente o resultado final do I.A.T a nível de 5% de significância. Portanto, levando-se em consideração a acidez da formulação, é possível utilizar qualquer concentração de aditivos, já que a sinergia para essa resposta é neutra.

Figura 7 - Pareto da influência dos aditivos no Índice de acidez total



Através do software Statistica 7.0 obteve-se modelos estatísticos para a acidez. A equação abaixo, na forma reduzida, prevê o comportamento desta propriedade com a alteração da quantidade de aditivos, dispensando a realização de outros experimentos para caracterização do I.A.T.

$$\text{I.A.T} = 0,3858 + 0,0281*A + 0,0193*B - 0,0181*C - 0,0093*D + 0,0418*A*B - 0,0156*A*C + 0,0106*A*D - 0,0043*B*C - 0,0081*B*D - 0,0106*C*D - 0,0068*A*B*C - 0,0131*A*B*D - 0,0356*A*C*D - 0,0043*B*C*D$$

O gráfico “Valores previsto *versus* Valores observados” demonstra uma relativa falta de ajuste do modelo matemático para alguns pontos do gráfico. Para comprovar se o modelo pode ser considerado preditivo (com até 5% de erro relativo) foi feito o teste do modelo, cujos resultados estão postos a seguir:

Figura 8 - Valores observados vs Valores previstos pelo modelo matemático

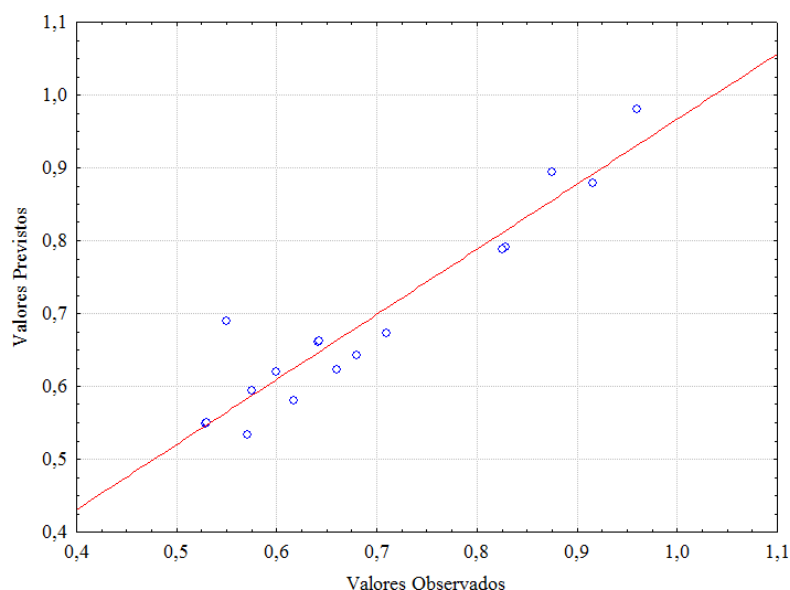


Tabela 7 – Teste do modelo para o I.A.T

I.A.T teórico	0,7913
I.A.T experimental	0,8284
Coefficiente de correlação (R^2)	0,89336
Erro relativo (%)	- 4,66884

Pela tabela 7, observa-se que o coeficiente de correlação se encontra próximo ao esperado, cujo valor ideal corresponde a 1 unidade. Considerando a curva de distribuição normal (gaussiana), é possível afirmar que o erro relativo se mostra satisfatório, uma vez que é inferior a 5% (nível de 95% de significância).

Em conformidade ao gráfico de Pareto, as superfícies de resposta (Figuras 9 a 12) confirmam que o Índice de Acidez Total não varia muito, ou seja, nenhum aditivo ou interação de aditivos afeta positivamente ou negativamente o I.A.T. Desta forma, levando em consideração o desempenho e também o custo (valor) final do produto, prevalece trabalhar com os limites (valores) mínimos de aditivos, tornando o lubrificante com valor de acidez aceitável e mais viável economicamente.

Figura 9 - Superfície de resposta com os valores de anticorrosivo e antiespumante fixados no valor do ponto central (0)

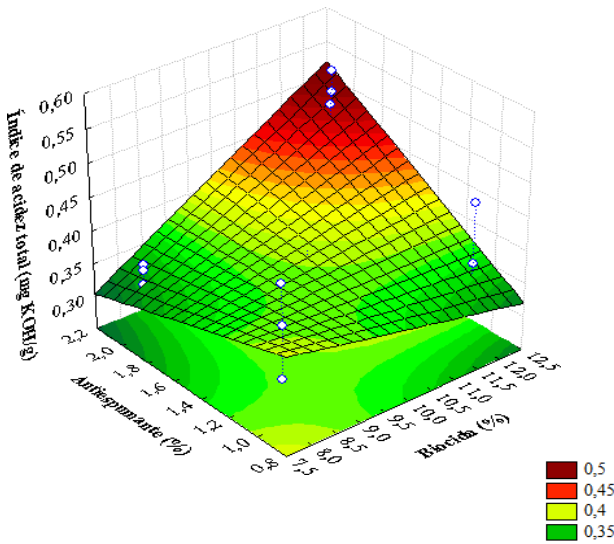


Figura 10 - Superfície de resposta com os valores de biocida e antiespumante fixados no valor do ponto central (0)

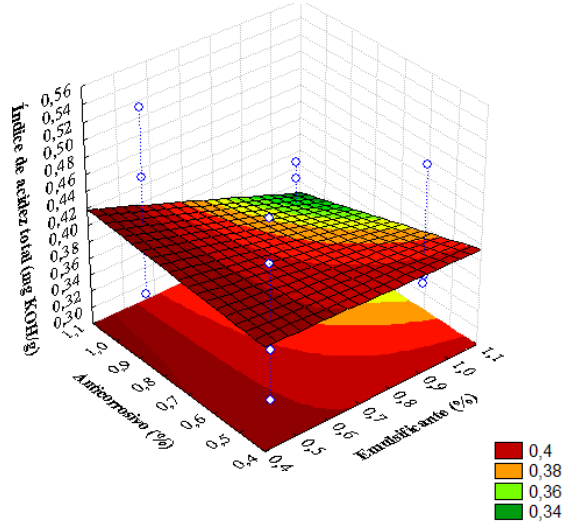


Figura 11 - Superfície de resposta com os valores de antiespumante e anticorrosivo fixados no valor do ponto central (0)

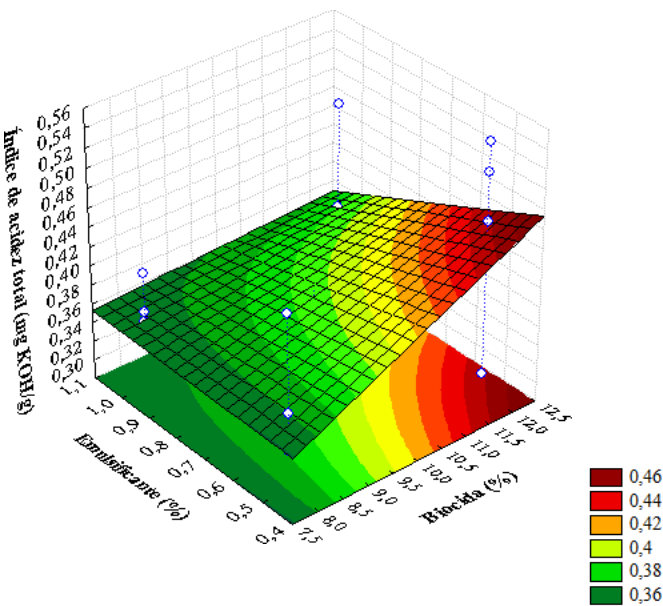
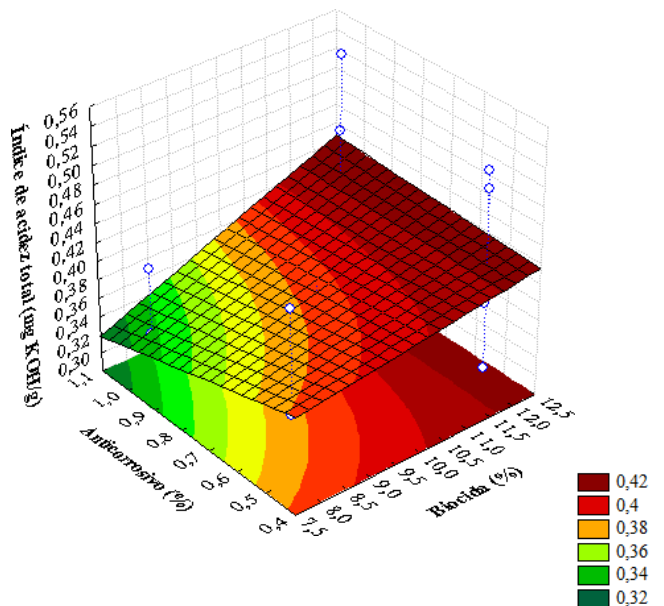
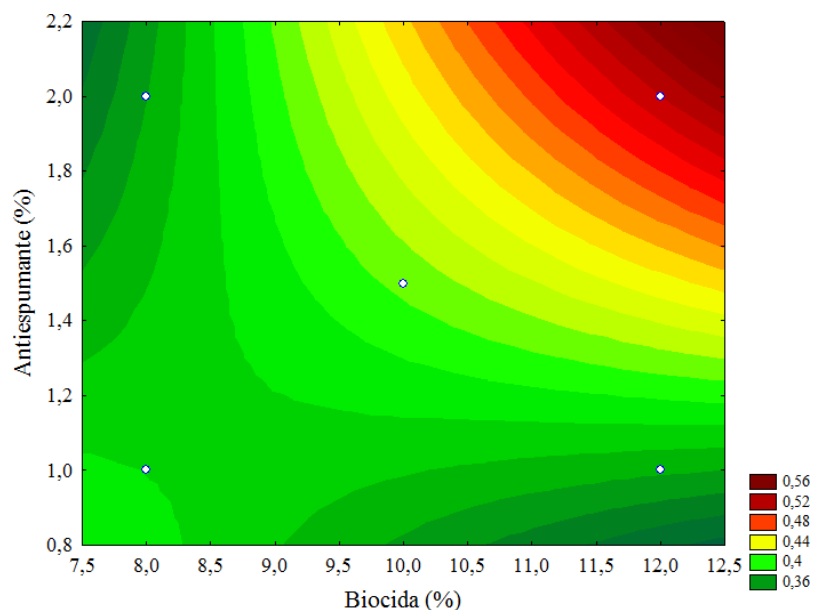


Figura 12 - Superfície de resposta com os valores de emulsificante e antiespumante fixados no valor do ponto central (0)



A relação que os aditivos possuem com a acidez também pode ser observada mais facilmente através de curvas de níveis, conforme o exemplo a seguir, em que se variou a concentração de biocida e antiespumante.

Figura 13 - Curva de nível para I.A.T. considerando os valores de emulsionante e anticorrosivo nos seus limites inferiores



Várias conclusões podem ser inferidas a partir dos gráficos plotados, dentre as quais: o aumento do percentual de antiespumante e biocida não influenciará na diminuição do I.A.T. O resultado previsto para a utilização dos aditivos nos limites inferiores, demonstrado na Figura 13, confirma as inferências concluintes pelo gráfico de Pareto e curva de resposta.

Além disso, quando os emulsificantes e antiespumantes são mantidos em suas maiores concentrações, a diminuição do anticorrosivo e aumento do biocida resulta em valores mais baixos do índice de acidez. Este resultado é semelhante ao dos fluidos de corte de base mineral naftênica, comprovando a interferência efetiva destes dois últimos aditivos da acidez da amostra.

6.3.2 Estabilidade oxidativa (E.O)

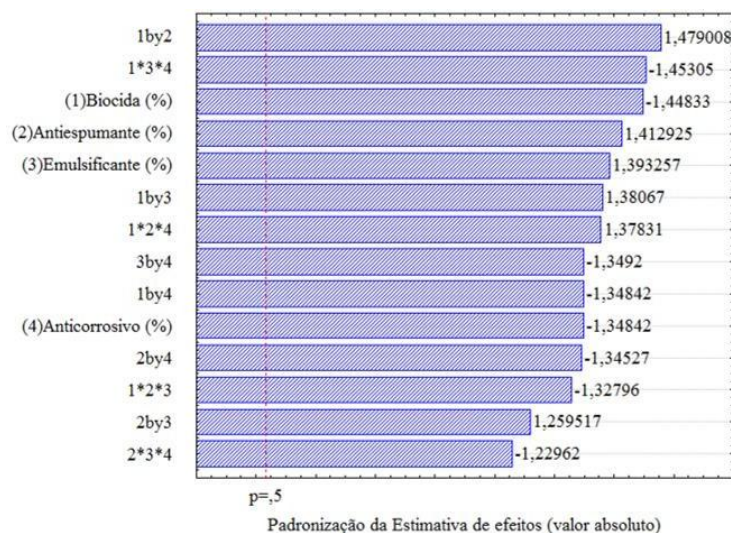
O estudo da estabilidade oxidativa é outro importante parâmetro de análise, pois determina a capacidade do fluido sofrer degradação perante a presença de substâncias oxidantes, como oxigênio, água, calor, traços de metais etc (KNOTHE, 2006; MORETTO, 1998). Pela tabela 6, compreende-se que as amostras FC EMO 1 e FC EMO 8 são as mais estáveis, devido a maior resistência à oxidação quando submetidas a um intenso fluxo de gás e pré-aquecimento simultâneo. Nestas, os

teores de água são 0,000% e 0,003%, respectivamente. Esperava-se que a umidade fosse nula para maiores valores de estabilidade oxidativa, todavia, este resultado pode ser justificável pela influência dos aditivos ao meio. Para a oitava amostra, por exemplo, foram utilizadas as máximas concentrações de emulsificante, anticorrosivo e biocida, e o menor nível de antiespumante.

Atenta-se ainda ao fato de que óleos vegetais de diferentes origens com diferentes graus de purificação apresentam valores de estabilidade distintos.

Para analisar o grau de influência dos aditivos na estabilidade, desenvolveu-se o gráfico de Pareto (Figura 14) com o auxílio do Statistica. Observa-se que nesta propriedade todos os aditivos influenciaram expressivamente no resultado final a nível de 5% de significância. Enquanto a combinação biocida e antiespumante afetam positivamente a E.O, a interação entre biocida, emulsificante e anticorrosivo compromete negativamente a vida útil do fluido, reduzindo o tempo de validade e armazenamento do mesmo.

Figura 14 - Pareto da influência dos aditivos na resposta da Estabilidade Oxidativa (E.O)



Matematicamente, a equação que relaciona a estabilidade oxidativa às variáveis concentrações de aditivos é expressa a seguir:

$$E.O = 1,3271 - 0,9769*A - 1,0712*B - 1,0719*C - 1,1544*D + 1,1225*A*B + 1,1069*A*C + 1,0967*A*D + 1,1750*B*C + 1,0950*B*D + 1,0006*C*D - 1,0688*A*B*C - 1,0712*A*B*D - 1,1506*A*C*D - 1,0550*B*C*D$$

O gráfico que indica a relação entre valores previstos e observados (Figura 15) expõe a eficácia do ajuste para alguns pontos plotados na curva.

Figura 15 - Valores observados vs Valores previstos pelo modelo matemático para a variável resposta E.O

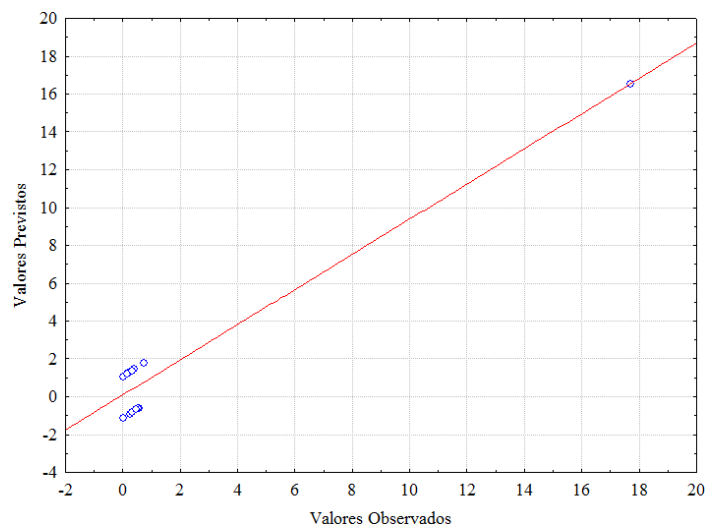


Tabela 8 – Teste do modelo para a E.O

E.O teórica	16,54
E.O experimental	17,70
Coeficiente de correlação (R^2)	0,9292
Erro relativo (%)	- 7,01

Conforme a tabela 8, o erro relativo do modelo está fora do limite aceitável (5%), porém, o coeficiente de correlação é elevado e aproxima-se de 1 unidade (desejável para ajuste do tipo linear).

Abaixo, tem-se algumas curvas de resposta da estabilidade oxidativa, as quais apontam que o ideal é trabalhar sempre com os menores valores de aditivos, assim como determinado para o Índice de Acidez Total.

Figura 16 - Superfície de resposta para E.O com os valores de biocida e antiespumante fixados no valor do ponto central (0)

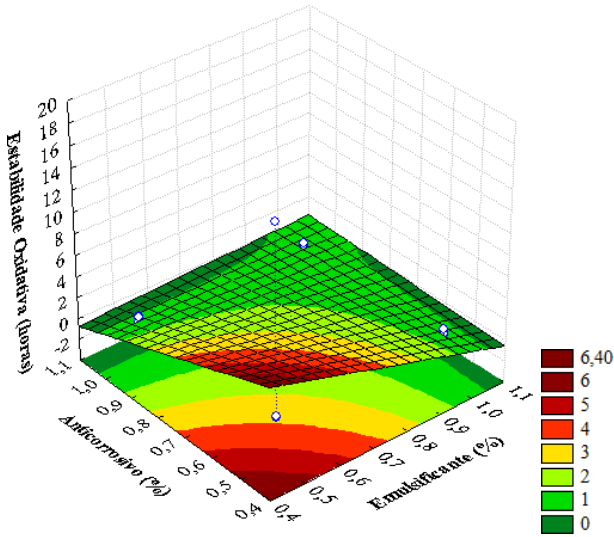
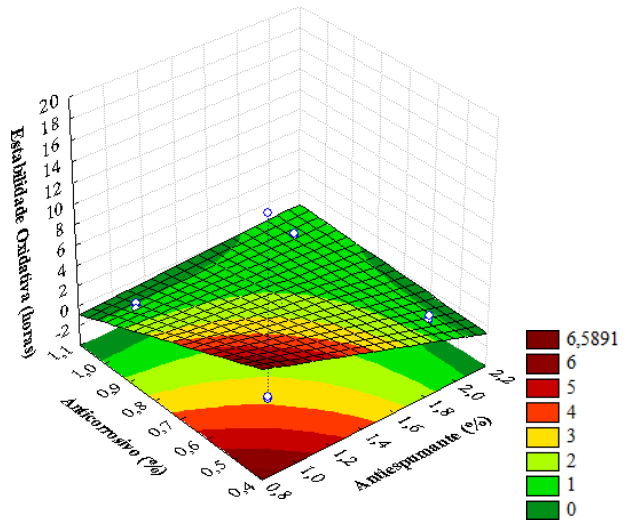
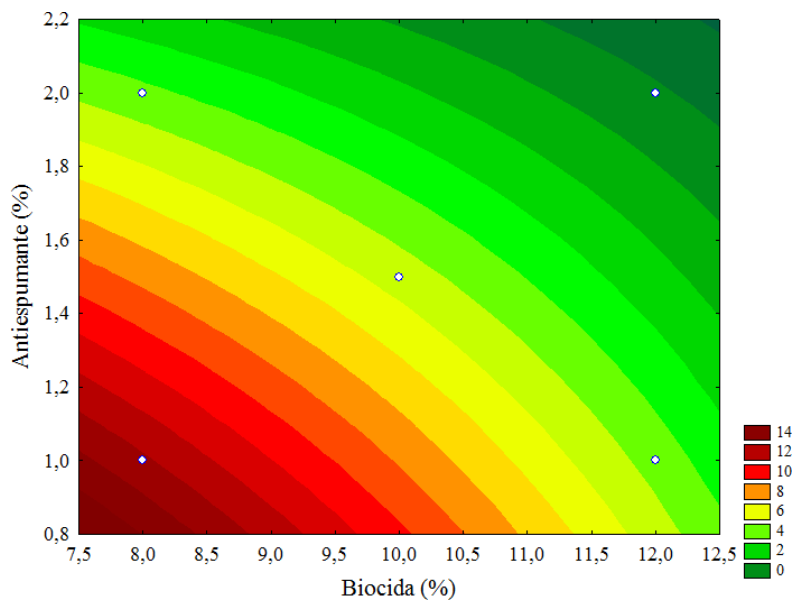


Figura 17 - Superfície de resposta para E.O com os valores de biocida e emulsificante fixados no valor do ponto central (0)



Ao analisarmos a relação de biocida e antiespumante pela curva de nível (Figura 18), confirmamos que os maiores índices de estabilidade são atingidos quando esses aditivos permanecem em seus níveis inferiores.

Figura 18: Gráfico da curva de nível previsto para o E.O, com os valores de emulsificante e anticorrosivo fixados nos mínimos (-)



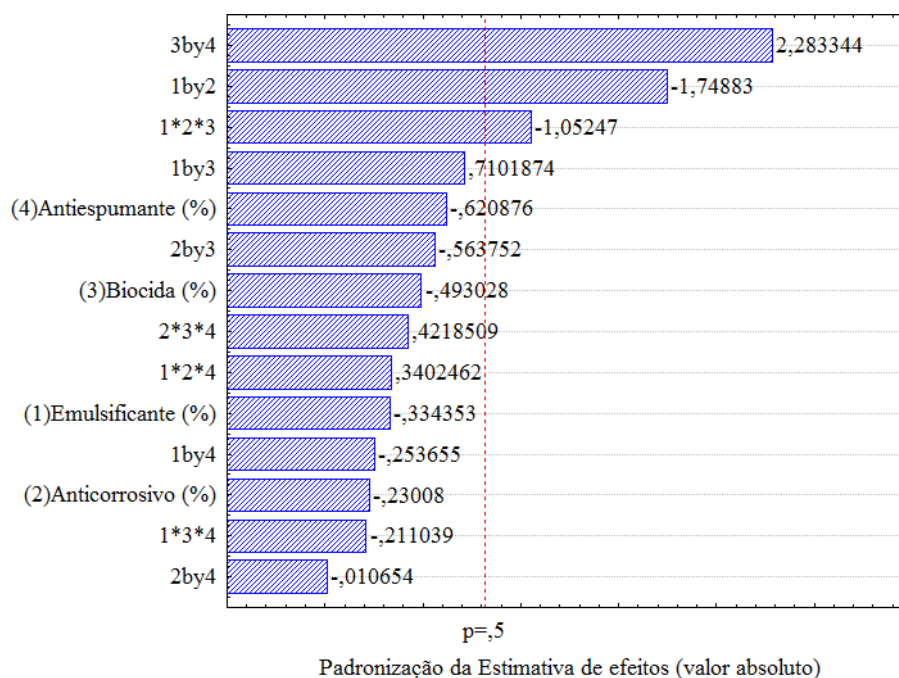
6.3.3 Viscosidade cinemática

A partir da tabela 6, observa-se que a viscosidade das formulações foi bastante elevada, limitando sua circulação em máquinas de corte como óleo puro. Porém, como cada amostra será, posteriormente, diluída em água, formando emulsões do tipo O/A, espera-se que tal parâmetro seja reduzido a níveis aceitáveis de aplicação e que o seu uso não seja comprometido. Verifica-se que o melhor valor de viscosidade cinemática é atingido quando são utilizados 2%, 12%, 1% e 0,5% dos aditivos A, B, C e D, respectivamente (FC EMO 8).

Através do gráfico de Pareto (Figura 19), nota-se que a sinergia da mistura dos aditivos é mais significativa para o resultado final da viscosidade. A interação de emulsificante, anticorrosivo e biocida tem significância negativa, ou seja, o aumento da quantidade desses 3 aditivos juntos diminui a viscosidade.

Por outro lado, a interação entre biocida e antiespumante é a mais significativa (positivamente) para o aumento a viscosidade, logo, se esses aditivos aumentam simultaneamente, espera-se que a viscosidade também aumente.

Figura 19 - Pareto da influência dos aditivos na resposta da Viscosidade



A figura 19 permite-nos concluir que o aditivo anticorrosivo deve ser utilizado em menor quantidade, devido a sua menor significância estatística em relação aos

demais. Além disso, observando os gráficos de Pareto e curva de nível para resposta de E.O e I.A.T, confirma-se que o mesmo possui alta significância negativa para a estabilidade oxidativa (E.O) e não influencia o valor final do I.A.T.

A equação reduzida que prevê o comportamento da viscosidade com a alteração da quantidade de aditivos é a seguinte:

$$\text{Viscosidade} = 65,4659 - 0,9219*A - 0,6344*B - 1,3594*C - 1,7119*D - 4,8219*A*B + 1,9581*A*C - 0,6994*A*D - 1,5544*B*C - 0,0294*B*D + 6,2956*C*D - 2,9019*A*B*C + 0,9381*A*B*D - 0,5819*A*C*D + 1,1631*B*C*D$$

O gráfico “Valores observados vs Valores previstos pelo modelo matemático para a variável resposta Viscosidade” demonstra um bom ajuste do modelo matemático. Não há discrepâncias significativas entre os valores observados e os calculados pela equação acima.

Figura 20 - Valores observados vs Valores previstos pelo modelo matemático para a variável resposta Viscosidade

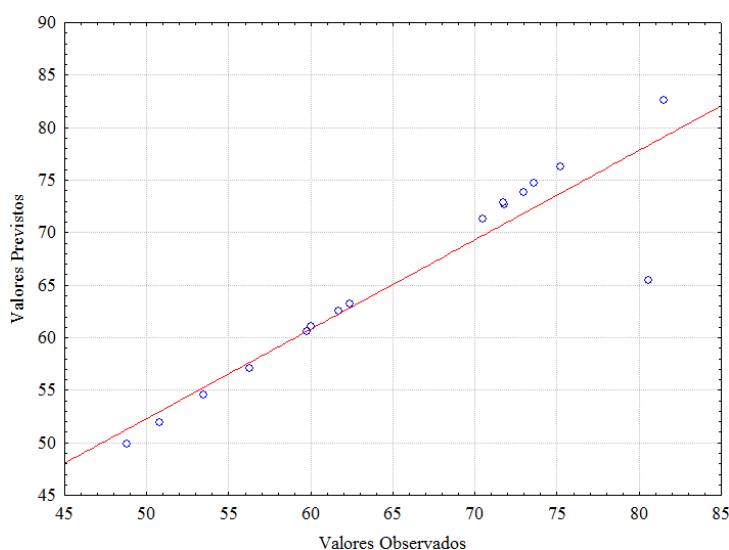


Tabela 9 – Teste do modelo para a viscosidade

Viscosidade teórica	72,625
Viscosidade experimental	71,8
Coefficiente de correlação (R ²)	0,8507
Erro relativo (%)	+ 1,13

Pela tabela 9, conclui-se que o modelo pode ser considerado preditivo, apresentando o menor erro relativo em comparação aos demais parâmetros de caracterização, ainda que não apresentando a Análise de Variância (ANOVA).

A curva de resposta, fornecida pelo software Statistica, permite-nos aferir a importância relativa das variáveis aditivos e suas devidas interações. Através das mesmas, fez-se uma busca por inspeção para determinar o melhor ponto de eficiência em todo o domínio do gráfico. A figura 21 e 22 ilustram as principais superfícies obtidas pelo programa numérico.

Figura 21 - Superfície de resposta da viscosidade com os valores de anticorrosivo e emulsificante fixados no valor do ponto central (0)

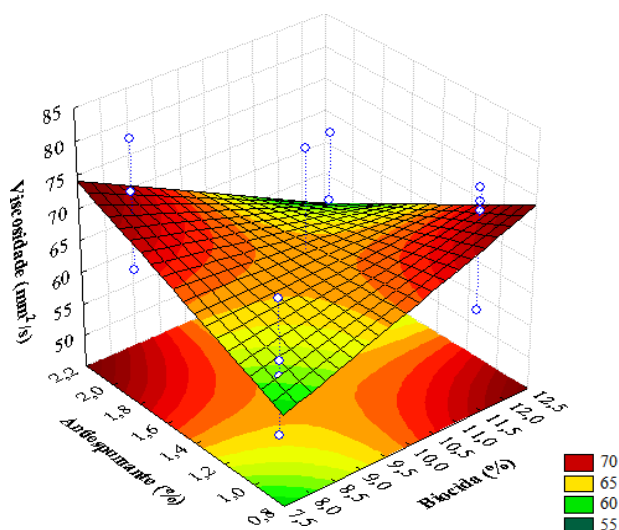
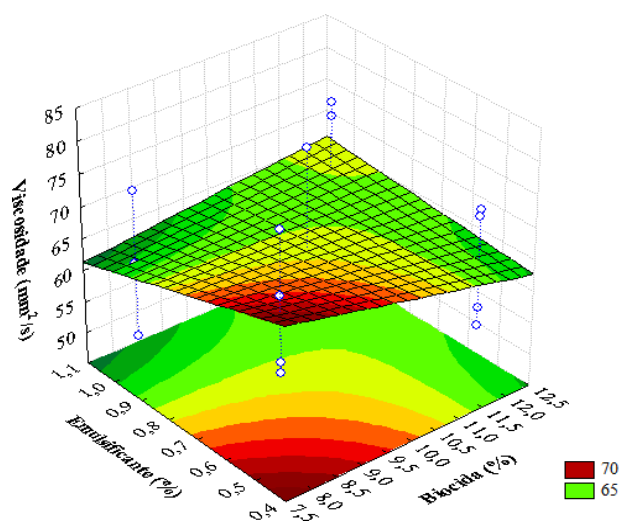


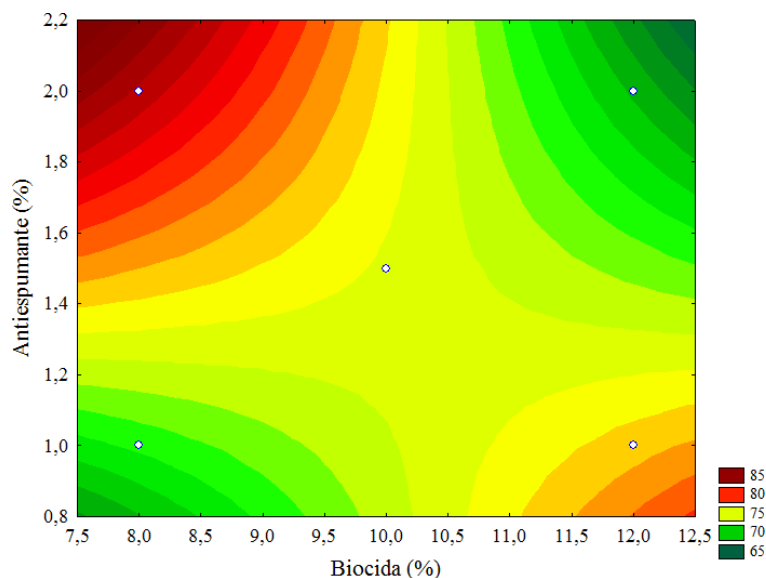
Figura 22 - Superfície de resposta da viscosidade com os valores de anticorrosivo e antiespumante fixados no valor do ponto central (0)



Nesses gráficos a superfície de variação da viscosidade foi pequena e em conformidade com a Resolução ANP nº 04 - 99. Pela Figura 21, concluímos que o aumento da quantidade aditivos resulta no aumento da viscosidade, logo, justifica-se a utilização de valores menores de aditivos para manter a viscosidade mais baixa. Pela figura 22, sabe-se que o acréscimo da quantidade de biocida suscitará em baixos valores de viscosidade, o que é desejável.

Para as curvas de nível com referência ao percentual de antiespumante e biocida, têm-se que:

Figura 23: Superfície de resposta da viscosidade com os valores de anticorrosivo e emulsificante fixados nos valores inferiores (-)



Logo, quantidades mínimas e máximas simultâneas destes aditivos resultam em menores viscosidades. Percentuais elevados de antiespumantes e ínfimos de biocida piora o comportamento reológico do fluido, elevando-o a até 85 cSt (40°C).

6.3.4 – Umidade

Embora os fluidos de corte sejam empregados, frequentemente, em sua forma emulsionada, com percentuais pré-definidos de diluição do óleo em água, espera-se que os mesmos, no estado puro, sejam lípidos, não turvos e isentos de impurezas. Na tabela 7, têm-se os valores percentuais para cada amostra retificada, apresentando resultados muito baixos de umidade, quando detectáveis. Os maiores valores foram observados na amostra FC EMO 5, que apresentou um percentual de 0,017%, enquanto a maioria dos ensaios manteve-se isento de umidade.

7. CONCLUSÃO

A partir dos resultados supracitados, conclui-se que:

a. A epoxidação do óleo de moringa promoveu uma quebra de insaturações superior a 96%, minimizando a instabilidade do composto em um meio reativo. A estabilidade oxidativa, contudo, foi reduzida em 15%, tornando o epóxido mais suscetível à degradação na presença de substâncias oxidantes;

b. O índice de acidez total do óleo epoxidado diminuiu 50% em relação ao óleo degomado, o que nos permite concluir que este parâmetro, em concomitância ao índice de iodo, é melhorado na epoxidação *in situ*;

c. A aditivação das formulações resultou em propriedades físico-químicas satisfatórias, tomando como referência o epóxido puro (sem aditivos);

d. O aditivo que mais impacta no comportamento reológico do fluido é o anticorrosivo (D), cuja aplicação em menor nível propicia valores reduzidos de viscosidade cinemática, ao se manter as maiores concentrações dos demais aditivos;

e. Através da análise de superfície de resposta, curva de nível e gráfico de Pareto, conclui-se que a melhor formulação otimizada é a FC EMO 1, por apresentar, sobretudo, bons valores de estabilidade oxidativa;

f. A amostra FC EMO 8 apresenta melhor comportamento reológico que as demais formulações, mantendo estável a viscosidade cinemática do fluido em relação ao óleo epoxidado (aumento desprezível de 0,6%);

g. As amostras anteriores apresentaram potencial para uso como óleo base para fluido de corte emulsionado em água, formando emulsão do tipo O/A, que vão ser avaliados em estudos subsequentes;

h. O planejamento experimental demonstrou ser uma ferramenta apta e eficaz para fornecer respostas significativas e de confiança com o mínimo de amostragens realizadas.

8 REFERÊNCIAS

ABDULKARIM, S.M. ; LONG, K.; LAI, O. M. Frying quality and stability of high-oleic *Moringa oleifera* seed oil in comparison with other vegetable oils. *Food Chem.* v. 105, p. 1382-1390, 2007.

ARBAIN, N. H.; SALIMON, J. Synthesis And Characterization Of Ester Trimethylolpropane Based *Jatropha Curcas* Oil As Biolubricant Base Stocks. *J. Sc.Tech.* v. 2, p. 47–58, 2011.

ANWAR, F; BHANGER, M.I.(2003). “Effect of salinity on yield and quality of *Moringa oleifera* seed oil”, *Grasas y Aceites*, v. 57, pp. 394-4014.

AMERICAN OIL CHEMISTS’ SOCIETY (A.O.C.S). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists’ Society. 4th ed. Champaign, USA, A.O.C.S., 1995 [A.O.C.S. Recommended Practice Cd 1 – 25]; 1995.

ASTM D 445-17a, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM D974-14e2, Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM D6304-16e1, Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

CAMPANELLA, A.; BALTANÁS M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid heterogeneous reaction systems. *Chemical Engineering Journal*, v.118, p. 141-152, 2006.

EN 14112 - Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). 13 de maio, 2003.

ERHAN, S.Z, SHARMA, B.K., LIU, Z., Adhvaryu, A. Lubricant Base Stock Potential of Chemically Modified Vegetal Oils. *J. Agric. Food Chem.* v.19, p. 8919-8925, 2008.

FERRARI, R., A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá: Aproveitamento das sementes. Revista Brasileira de Fruticultura, v.26, n. 1, p.101-102, 2004.

GOUD, Vaibhav V.; PRADHAN, Narayan C.; PATWARDHAN, Anand V. Epoxidation of Karanja (Pongamia glabra) Oil by H₂O₂. JAOCS, v. 83, n. 7, 2006.

HONARY, L. Biodegradable/Biobased Lubricants and Greases. Mach. Lubr. Mag. Issue Number: 200109, Canadá, 2009.

HWANG, H.-S., ADHVARYU, A., ERHAN, S. Z. Preparation and properties of lubricant base stocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol. J. Am. Oil. Chem. Soc., v. 80, n. 8, p. 811-815, 2003.

JONES, T. J., Neustadter, E.L., Whittingham, K. P., 1978, Water in crude oil emulsion stability and destabilization by chemical demulsifiers, The Journal of Canadian Petroleum Technology, Calgary, v. 17, n.2., p.100-108.

LIMA, Leonardo V. das C.; OLIVEIRA, Paulo R. de; GUERRERO, Palimécio G. Jr.; SANTOS, Eliziane H.; VIESSER, Renan V.; COSTA NETO, Pedro R. Síntese de ácido peracético para produção de potenciais biolubrificantes. XVI Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, Ponta Grossa, 28 a 30 de setembro de 2011.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas cultivadas. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002. 347 p.

LUCENA, L.C.F.; SILVEIRA, I.V.; COSTA, D.B. revista Matéria, v.21, n.01 pp. 72 – 82, 2016.

MACIEL, G.D.. Epoxidação do óleo de soja refinado. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Departamento de Química Industrial. Universidade do Sul de Santa Catarina. Tubarão, 2013.

MATOS, F. J.; ABREU. Farmácias vivas: sistemas de utilização de plantas medicinais projetado para pequenas comunidades. 3. ed. Fortaleza: EUFC, 1998. 220 p.

MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo. Varela, p.144, 1998.

MUNIZ, C.A.S.. Novas formulações de fluido de corte: Otimização, propriedades e recuperação do óleo usado. 177 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

UNIVERSIDADE PETROBRAS. Escola de Ciências e Tecnologias E&P. Apostila de Processamento Primário de Petróleo. Rio de Janeiro: Rosana Kunert, 2007.

PEREZ, H.I.Q. Produção de biolubrificante para usos especiais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

RAMACHANDRAN, C.; PETER, K. V.; GOPALAKRISHNAN, P. K. Drumstick (*Moringa oleifera*) a multipurpose Indian vegetable. *Economy Botany*, [S.l.], v. 34, p. 276-283, 1980.

ROCHA, T. L. A. C.; SCHUSTER, R. H.; JACOBI, M. M.; SAMIOS, D.. Estudo da modificação Química de polidienos do tipo SBR e BR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n° 5, p. 318-321, 2004.

SALAGER, J.L. "Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them". In: MARTI-MESTRES, G.; NIELLOUD, F. *Pharmaceutical emulsions and suspensions*, cap. 2 e 3, New York, Marcel Dekker Inc., 2000.

SALIH, N.; SALIMON, J.; YOUSIF, E. Synthetic biolubricant basestocks based on environmentally friendly raw materials. *J. King Saud Univ., Science*. v. 24, Issue 3, p. 221– 226, 2011.

SHI, H.; ZHANG, Z.; WANG, Y.. Mechanism on epoxidation of alkenes by peracids: A protonation-promoted pathway and its quantum chemical elucidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 238, p. 13–25, 2005.

SILVA, A. R.; KERR, W. E. *Moringa: uma nova hortaliça para o Brasil*. Uberlândia: UFU/DIRIU, 1999. 95 p.

SILVA, D.K.G.. Epoxidação do óleo de moringa via ácido perfórmico para produção de biolubrificantes. 48 f. Tese (Graduação) - Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SILVA, Maria Susana. Desenvolvimento de novos biolubrificantes hidráulicos derivados dos óleos de maracujá e de moringa in natura e epoxidados. 140 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SWERN D. Organic Peracids as Oxidizing Agents. *Chemical Reviews*.. - 1 : Vol. 45. - pp. 1 - 68, 1949.

SWERN, D. "Organic peracids", vol.III, Wiley- interscience, p. 355-353, 1971.

WAGNER, H., LUTHER, R., MANG, T. Lubricant base fluids on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification. *Applied Catalysis*, v. 221, p.429-442, 2001.

WANG S., M. e CHIEN-CHAO, R. T. Epoxidation of Partially Hydrogenated Styrene-Butadiene Block Copolymers Using Peracetic Acid in a Cyclohexane/ Water Heterogeneous System. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. Volume 34, Issue 8, p 1483–1491. 1996.