UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ÉDER CÍCERO ADÃO SIMÊNCIO

**Estudo do comportamento de biofluidos de óleos de palma e soja com
antioxidantes na têmpera de aços, antes e após o envelhecimento acelerado**

São Carlos
2014

ÉDER CÍCERO ADÃO SIMÊNCIO

Estudo do comportamento de biofluidos de óleos de palma e soja com antioxidantes na têmpera de aços, antes e após o envelhecimento acelerado

Versão Corrigida

Original na unidade

Tese apresentada ao programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Luralice de Campos Franceschini Canale

Co-orientador: Prof. Dr. George E. Totten

São Carlos

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Simêncio, Éder Cícero Adão

S589b Estudo do comportamento de biofluidos de óleos de
palma e soja com antioxidantes na têmpera de aços,
antes e após o envelhecimento acelerado / Éder Cícero
Adão Simêncio; orientadora Profa. Dra. Lauralice de
Campos Franceschini Canale; coorientador Prof. Dr.
George Edward Totten. São Carlos, 2014.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais)-- Escola de Engenharia de São

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **EDER CICERO ADÃO SIMENCIO**.

Título da tese: "Estudo do comportamento de biofluidos de óleos de palma e soja com antioxidantes na têmpera de aços, antes e após o envelhecimento acelerado".

Data da defesa: 29/09/2014.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associada **Lauralice de Campos Franceschini Canale**
(Orientadora)

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Associado **Éder Tadeu Gomes Cavalheiro**

(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

APROVADO

Prof. Dra. **Cintia Alessandra Matiucci Pereira**

(Centro Universitário Central Paulista/UNICEP)

Aprovado

Prof. Dr. **Alessandro Fraga Farah**

(Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo/FATEC – Sertãozinho)

Aprovado

Prof. Dra. **Rosamel Melita Muñoz Rlofano**

(Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo/FATEC – Franca)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

DEDICATÓRIA

A minha querida mãe, Bernardina, por todo amor, carinho, suporte e principalmente por ser um exemplo de mulher batalhadora e vencedora.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela tua grandeza, por seu amor incondicional, pelo cuidado com minha família e por sempre me dar forças para enfrentar os desafios da minha vida.

A minha querida mãe pelo incentivo, apoio e por todo amor e carinho.

A minha querida irmã Rosa, por ser um norte em minha vida. Agradeço-lhe profundamente por todos os ensinamentos, direcionamentos, críticas, carinho, ajuda, apoio e incentivo.

As minhas queridas irmãs e sobrinha, Eliete, Eliana e Vanessa pelo amor, cuidado e pelo incentivo em todos os momentos.

Ao meu querido Alex, pelo apoio, carinho e paciência.

A minha amada Princesa, por todos esses anos de alegria e de amor incondicional, que está do meu lado todos os dias me alegrando até nos momentos mais difíceis.

À Profa. Dra. Luralice C.F. Canale, pela orientação, dedicação, ajuda, compreensão em momentos adversos, pelo incentivo e pelas oportunidades que contribuíram com minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. George E. Totten pela disposição e colaboração de sempre.

Aos professores do IQSC Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro e Profa. Dra. Janete Harumi Yariwake pelo apoio, amizade e por sempre colocar a minha disposição os seus laboratórios.

Aos meus amigos Jader Fantin, Iandra Marcela e Lívia Gruli pela amizade e apoio.

Ao amigo e Prof. Dr. Luis Octávio Regasini pela amizade e discussões produtivas.

À Sylvana Augustinho pelas análises de NMR.

Ao Guilherme Cremonini pelas simulações dos coeficientes de calor.

Ao Paulo Cordeiro por disponibilizar a estrutura do CAQI.

Ao Ricardo Gomes pela ajuda indispensável durante toda a execução deste trabalho.

Aos meus queridos e inesquecíveis alunos de Itirapina pelo amor, carinho e amizade.

A Profa. Rosemary Aparecida Amorim Merli pela amizade e incentivo, oportunidades e principalmente por acreditar no meu trabalho.

A amiga Carla Maciel pela atenção e disposição.

Ao Victor Barioto, pela disponibilidade e amizade.

A funcionária da biblioteca da EESC Lilian Pereira Rossi pela ajuda e correção das referências bibliográficas.

A CAPES pela bolsa concedida e a Universidade de São Paulo pela oportunidade e infraestrutura disponibilizada.

“Ninguém caminha sem aprender a caminhar, sem aprender a fazer o caminho caminhando, refazendo e retocando o sonho pelo qual se pôs a caminhar.”
(Paulo Freire)

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original.”
(Albert Einstein)

RESUMO

SIMENCIO, E.C.A. **Estudo do comportamento de biofluidos de óleos de palma e soja com antioxidantes na têmpera de aços, antes e após o envelhecimento acelerado.** 196 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Carlos, 2014.

O avanço no desenvolvimento de produtos de fontes renováveis na última década é uma consequência da crescente preocupação com o uso de produtos à base de petróleo, o que inclui o esgotamento progressivo das reservas mundiais e, sobretudo, o impacto ambiental. Óleos vegetais são potenciais candidatos à substituição de óleo mineral na formulação de fluidos industriais, uma vez que são de fontes renováveis, biodegradáveis e não tóxicos. No entanto, a baixa estabilidade termo-oxidativa e hidrolítica restringe uma maior utilização pela indústria. Assim, a adição dos antioxidantes fenólicos Irganox® L109 e Galato de Propila podem promover a melhora da estabilidade oxidativa destes óleos. Neste trabalho estudou-se a composição graxa de diferentes amostras de óleos vegetais por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H NMR) e avaliou-se a estabilidade termo-oxidativa das bioformulações por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC). Posteriormente, bioformulações a base dos óleos de palma e soja foram submetidas ao envelhecimento acelerado e então avaliadas como fluidos de têmpera dos aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140, nas condições iniciais e após a oxidação induzida comparando-as com fluidos derivados do petróleo. A viscosidade das bioformulações foi estudada em função de diferentes temperaturas por estarem diretamente relacionadas com a capacidade de transferência de calor entre o fluido de resfriamento e o metal temperado. A adição de Irganox® L109 e Galato de Propila foi efetiva na melhora da estabilidade termo-oxidativa dos óleos de palma e soja, possibilitando a utilização destes biofluidos com meios de resfriamento de têmpera. As bioformulações foram eficientes na têmpera dos aços promovendo durezas comparáveis aquelas promovidas pelos fluidos derivados de petróleo.

Palavras-chave: Óleos vegetais. Antioxidantes. Curvas de resfriamento. Têmpera Envelhecimento acelerado.

ABSTRACT

SIMENCIO, E.C.A. **The behavior of biofluids based on palm and soybean oils with antioxidants in steel hardening, before and after accelerated aging.** 196 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Carlos, 2014.

Over the last decade the advance on product development from renewable sources is a consequence of concerns about the use of petroleum-based products, which includes the progressive exhaustion of world reserves and especially the environmental impact. Vegetable oils are potential candidates for replacement of mineral oil in the formulation of industrial fluids, since they came from renewable, biodegradable and nontoxic. However, lower thermo-oxidative and hydrolytic stabilities have limited their use in the industry. Phenolic antioxidant (Irganox® L109 and Propyl gallate additions may promote improvement in oxidative stability of these oils. Fatty acids composition of different samples of vegetable oils was studied by Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR). Palma oil, soybean oil and their formulations were evaluated in terms of thermo-oxidative stability by Pressurized Differential Scanning Calorimetry (PDSC). These fluids were also subjected to accelerated aging test and then evaluated as quenchant for AISI/ SAE 1045 and AISI / SAE 1045 steel hardening. These results were compared with data obtained from the petroleum oil quenchants. Bioformulation's viscosity was studied in different temperatures once they are directly related to the heat transfer ability between the fluid and quenched steel component. The addition of Irganox® L109 and Propyl gallate was effective in improving the thermo-oxidative stability of palm and soybean oils, suggesting the use of these biofluids as quenchants. Bioformulation were efficient promoting hardness comparable with those promoted by fluids derived from petroleum.

Keywords: Vegetable oils. Antioxidants. Cooling curves. Quenching steel. Accelerated aging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de esterificação resultando na formação do triacilglicerol	41
Figura 2 – Fórmula estrutural geral de um ácido graxo.....	42
Figura 3 – Fórmula estrutural do ácido palmítico (C16:0).....	42
Figura 4 – Fórmula estrutural do ácido oleico (C18:1)	43
Figura 5 – Fórmula estrutural do ácido linoleico (C18:2 9c,12c)	43
Figura 6 – Espectro de ¹ H NMR de um óleo vegetal	45
Figura 7 – Oxidação dos radicais livres em óleos vegetais	48
Figura 8 – Término da reação de oxidação	48
Figura 9 – Determinação da estabilidade oxidativa. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	50
Figura 10 – Valores de viscosidade para os diferentes óleos vegetais (BROCK et al., 2007)	52
Figura 11 – Análise comparativa da viscosidade cinemática a 40 °C dos óleos antes e após envelhecimento acelerado SO1 (0,3% Irganox L 57 + 0,7% Irganox L 109); SO2 (1% Irganox L 109); SO3 (1% Irganox L 57); SO4 (0,5% Irganox L 57 + 0,5% Irganox L 109); PO-SO (fluido de resfriamento lento); PO-FO (fluido de resfriamento rápido). Adaptado de Souza (2007)	53
Figura 12 – Representação da estrutura química dos tocoferóis	55
Figura 13 – Estruturas fenólicas dos antioxidantes sintéticos	57
Figura 14 – Determinação da capacidade do antioxidante. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	59
Figura 15 – Curva típica de PSDC para determinação da temperatura inicial de oxidação (OOT)	60
Figura 16 – Diagrama de fases. Adaptado de Krauss (1989)	62
Figura 17 – Micrografias ópticas da martensita (A) Martensita em ripas presentes nos aços com baixa concentração de carbono (0,03%p C); (B) Martensita em agulhas (indicado por P) e martensita em ripas nos aços médio-carbono (0,57%p C) e (C) Martensita em agulhas em aços alto-carbono. Adaptado de Brooks (1996)	64
Figura 18 – Diagrama de transformação de um aço eutetóide com as curvas de resfriamento para diferentes meios de resfriamento. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	65
Figura 19 – Influência da concentração de carbono (%) nas temperaturas M _s e M _f . Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	66

Figura 20 – Mecanismos de resfriamento durante a têmpera. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993) e Otero (2014)	67
Figura 21 – Taxa de resfriamento em função da temperatura da sonda. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	68
Figura 22 – Estágios de transferência de calor durante têmpera (a) camada vapor; (b) rompimento da camada de vapor; (c) nucleação de bolhas. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	69
Figura 23 – Relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato na interface sólido-líquido	69
Figura 24 – Relação aproximada entre dureza Rockwell C (HRC) e teor de carbono para diferentes porcentagens de martensita. Adaptado de Liscic (2006)	74
Figura 25 – Curvas em U dos aços AISI/SAE 1045 e 6140 com barras de diferentes diâmetros, temperadas em óleo. Adaptado de Krauss (1989)	75
Figura 26 – Determinação do D_{crit} de acordo com Grossmann. Adaptado de Liscic (2006)	76
Figura 27 – Influência do tamanho de grão (ASTM) do diâmetro ideal crítico (D_i) em função do teor de carbono. Adaptado de Canale; Vataavuk; Totten (2014)	77
Figura 28 – Fatores multiplicadores para diferentes elementos de liga quando calculada a temperabilidade como o valor D_i de acordo com a AISI (American Iron and Steel Institute). Adaptado de Liscic (2006)	78
Figura 29 – Fator H de Grossmann estimado para diferentes meios de têmpera. Adaptado de Fernandes e Prabhu (2008)	79
Figura 30 – Curvas de conversão dos valores do diâmetro crítico (D_{crit}), Diâmetro crítico ideal (D_i) a uma dada severidade de têmpera. Adaptado de Liscic (2006)	80
Figura 31 - Variação da viscosidade cinemática em função do tempo para as formulações a base de óleo de soja após envelhecimento acelerado (SOUZA, 2007)	82
Figura 32 – Viscosidades dos biofluidos a base dos óleos de soja com adição de antioxidantes após envelhecimento acelerado. BELINATO (2011)	83

Figura 33 – Viscosidades dos biofluidos a base dos óleos de palma com adição de antioxidantes após envelhecimento acelerado. Adaptado de Belinato (2011)	84
Figura 34 – a) Viscosímetro automático Herzog modelo HYU 481; b) Tubo capilar do tipo Ubbelohde	90
Figura 35 – Equipamento de envelhecimento acelerado. Adaptado de Belinato (2010)	91
Figura 36 – Esquemático do sistema de envelhecimento dos óleos. Adaptado de Farah (2002)	91
Figura 37 – Esquemático com as dimensões da caixa utilizada como banho de resfriamento do sistema. Adaptado de Farah (2002)	91
Figura 38 – Detalhes da sonda Inconel 600 (a) ponta e (b) completa. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	93
Figura 39 – Parâmetros críticos das curvas de resfriamento. Adaptado de Liscic et al. (2003)	94
Figura 40 – Regiões dos corpos de prova onde foram realizadas as medidas de dureza Rockwell C	96
Figura 41 – Cromatogramas obtidos por HPLC/visível ($\lambda = 295$ nm) dos padrões de tocoferóis e da amostra de óleo de amendoim α , $t_{r\alpha} = 10,68$ minutos (P1) e β , $t_{r\beta} = 8,71$ minutos (P2)	100
Figura 42 – Espectros UV/visível dos antioxidantes α (P1) e β (P2) no óleo de palma e dos padrões α (C) e β (D) tocoferóis	100
Figura 43 – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV/visível ($\lambda = 295$ nm) dos padrões de tocoferóis e da amostra de óleo de milho α , $t_{r\alpha} = 10,65$ minutos (M1) e β , $t_{r\beta} = 8,62$ minutos (M2)	101
Figura 44 – Espectros UV/visível dos antioxidantes α (M1) e β (M2) no óleo de milho (A) e dos padrões α (C) e β (D) tocoferóis	101
Figura 45 – Espectros obtidos por UV/visível dos padrões (A) α ; (B) β ; (C) δ e (D) γ tocoferóis ($\lambda = 295$ nm)	102
Figura 46 – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV/visível ($\lambda = 295$ nm) dos padrões de tocoferóis e da amostra de óleo de coco	103
Figura 47 – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV/visível ($\lambda = 295$ nm) dos padrões de tocoferóis e da amostra de óleo de amendoim	103

Figura 48 – Cromatogramas obtidos por HPLC-UV/visível ($\lambda = 295$ nm) dos padrões de tocoferóis e da amostra de óleo de soja	104
Figura 49 – Espectros obtidos por UV/ visível do óleo de soja (S1) e padrão γ tocoferol (D) ($\lambda = 295$ nm)	104
Figura 50 – Espectro de ^1H RMN (500 MHz) do óleo de soja.....	105
Figura 51 – Comportamento da viscosidade cinemática dos diferentes fluidos	114
Figura 52 – Análise comparativa do índice de viscosidade (VI) entre os biofluidos e os fluidos derivados de petróleo	115
Figura 53 – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 60°C, sem agitação	118
Figura 54 – Curvas das taxas de resfriamento obtidas a 60°C, sem agitação.....	118
Figura 55 – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 100°C, sem agitação	120
Figura 56 – Curvas das taxas de resfriamento obtidas a 100°C, sem agitação	121
Figura 57 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do fluido derivado de petróleo HKM em função da temperatura de banho	122
Figura 58 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do fluido derivado de petróleo HG em função da temperatura de banho	122
Figura 59 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do óleo de soja (SO) em função da temperatura de banho	123
Figura 60 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do óleo de palma (PO) em função da temperatura de banho	124
Figura 61 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento da bioformulação PO _{AX} em função da temperatura de banho	124
Figura 62 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento da bioformulação SO _{AX} em função da temperatura de banho	125
Figura 63 – Variação da taxa máxima de resfriamento (CR _{max}) dos fluidos em função da mudança da temperatura de 60°C para 100°C	126
Figura 64 – Espectro de ^1H NMR (500 MHz) do óleo de soja após envelhecimento acelerado durante 48 horas	129
Figura 65 – Comportamento da viscosidade cinemática dos fluidos de soja	132
Figura 66 – Comportamento da viscosidade cinemática dos fluidos de palma	132

Figura 67 – Comportamento da viscosidade cinemática dos fluidos derivados de petróleo	133
Figura 68 – Comparação da variação de viscosidade entre os fluidos vegetais antes e após envelhecimento acelerado	134
Figura 69 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento dos fluidos de soja antes e após envelhecimento acelerado durante 48 horas	137
Figura 70 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento dos fluidos de palma antes e após envelhecimento acelerado durante 48 horas	137
Figura 71 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento dos fluidos HG e HKM antes e após envelhecimento acelerado durante 48 horas	138
Figura 72 – Curvas de taxas de resfriamento obtidas à temperatura de 100°C, após envelhecimento acelerado	139
Figura 73 – Comparação entre as taxas de resfriamento máxima (CR_{max}) dos fluidos antes e após envelhecimento acelerado em função da temperatura do banho	140
Figura 74 – Comparação entre as taxas de resfriamento a 300°C ($CR_{300^{\circ}C}$) dos fluidos antes e após envelhecimento acelerado em função da temperatura do banho	140
Figura 75 – Coeficientes de transferência de calor em função da temperatura. Temperatura do banho de 60°C, sem agitação antes do envelhecimento acelerado	142
Figura 76 – Coeficientes de transferência de calor em função da temperatura. Temperatura do banho de 100°C, sem agitação antes do envelhecimento acelerado	142
Figura 77 – Coeficientes de transferência de calor em função da temperatura. Temperatura do banho de 60°C, sem agitação após o envelhecimento acelerado	143
Figura 78 – Coeficientes de transferência de calor em função da temperatura. Temperatura do banho de 100°C, sem agitação após envelhecimento acelerado	144
Figura 79 – Curvas em U, para os fluidos antes e após o envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 1045	145
Figura 80 – Microestrutura da superfície do corpo de prova do aço AISI/SAE 1045 tratado com SO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%	146

Figura 81 – Microestrutura do centro do corpo de prova do aço AISI/SAE 1045 tratado com SO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%	147
Figura 82 – Microestrutura do centro do corpo de prova do aço AISI/SAE 1045 tratado com POA_{ENV} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%	148
Figura 83 – Microestrutura da superfície do corpo de prova do aço AISI/SAE 1045 tratado com PO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%	148
Figura 84 – Microestrutura do corpo de prova do aço AISI/SAE 1045 tratado com PO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%	149
Figura 85 – Curvas em U, para os fluidos antes e após o envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 4140	150
Figura 86 – Microestrutura do centro do corpo de prova do aço AISI/SAE 4140 tratado com SO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%	151
Figura 87 – Microestrutura da superfície do corpo de prova do aço AISI/SAE 4140 tratado com SO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%	151
Figura 88 – Microestrutura do centro do corpo de prova do aço AISI/SAE 4140 tratado com SOA_{ENV} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%	152
Figura 89 – Microestrutura da superfície dos corpos de prova do aço AISI/SAE 4140 tratado com SOA_{ENV} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de ácidos graxos, fontes e pontos de fusão	44
Tabela 2 – Efeitos dos meios de resfriamento no ângulo de contato sólido-líquido e na taxa de resfriamento. Adaptado de Ravikumar et al. (2014).....	70
Tabela 3 – Efeito da agitação na severidade de têmpera (<i>H</i>)	78
Tabela 4 – Nomenclatura adotada para os biofluidos	88
Tabela 5 – Composição química dos aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140	95
Tabela 6 – Tempos de retenção dos padrões de tocoferóis	99
Tabela 7 – Deslocamentos químicos (δ_q) e designação dos principais sinais de ressonâncias no espectro ^1H NMR do óleo de soja	106
Tabela 8 – Parâmetros calculados a partir dos espectros integrados de ^1H NMR de óleos vegetais	107
Tabela 9 – Composição graxa a partir de HPLC, GC e ^1H NMR	107
Tabela 10 – Temperatura inicial de oxidação (OOT) por PDSC	109
Tabela 11 – Valores das áreas de ressonâncias dos sinais de hidrogênios obtidos pelo espectro de ^1H NMR de 500 MHz das bioformulações	111
Tabela 12 – Parâmetros calculados a partir dos espectros de ^1H NMR (500 MHz) das bioformulações a base de palma	111
Tabela 13 – Parâmetros calculados a partir dos espectros de ^1H NMR (500 MHz) das bioformulações a base de soja	112
Tabela 14 – Viscosidade cinemática das formulações estudadas antes do envelhecimento acelerado	113
Tabela 15 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 60°C, sem agitação, para os fluidos antes do envelhecimento acelerado	117
Tabela 16 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 100 °C, sem agitação, para os fluidos antes do envelhecimento acelerado	120
Tabela 17 – Valores das áreas de ressonâncias dos sinais de hidrogênios obtidos pelo espectro de ^1H NMR de 500 MHz das bioformulações de palma antes e após envelhecimento acelerado	127

Tabela 18 – Parâmetros calculados a partir dos espectros de ^1H NMR (500 MHz) das bioformulações a base de palma antes e após envelhecimento acelerado	127
Tabela 19 – Valores das áreas de ressonâncias dos sinais de hidrogênios obtidos pelo espectro de ^1H NMR de 500 MHz das bioformulações de soja antes e após envelhecimento acelerado	128
Tabela 20 – Parâmetros calculados a partir dos espectros de ^1H NMR (500 MHz) das bioformulações a base de soja antes e após envelhecimento acelerado	128
Tabela 21 – Deslocamentos químicos dos sinais de ^1H NMR dos produtos de oxidação de óleos vegetais	129
Tabela 22 – Viscosidade cinemática dos fluidos após envelhecimento acelerado	131
Tabela 23 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 60 °C e sem agitação, para fluidos após envelhecimento acelerado	136
Tabela 24 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 100 °C e sem agitação, para fluidos após envelhecimento acelerado	139
Tabela 25 – Comparação dos valores médios das durezas entre os fluidos antes do envelhecimento acelerado, aferidas em diferentes posições do corpo de prova. Aço AISI/SAE 1045	145
Tabela 26 – Comparação dos valores médios das durezas entre os fluidos antes do envelhecimento acelerado, aferidas em diferentes posições do corpo de prova. Aço AISI/SAE 4140.....	150

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
SAE	Society of Automotive Engineers
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
^1H NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
PDSC	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
GC	Cromatografia Gasosa
IV	Índice de Iodo
^{13}C NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
BHA	Butil hidroxi anisol
BHT	Butil hidroxi tolueno
TBHQ	Terbutil hidroxi quinona
PG	Galato de propila
TLC	Cromatografia em Camada Delgada
UV	Ultravioleta
DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
TG	Termogravimetria
OIT	Tempo de Indução Oxidativa
OOT	Temperatura Inicial de Oxidação
ASTM	American Society for Testind and Materials
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
CCT	Transformação por Resfriamento Contínuo
M_s	Temperatura de início da transformação martensítica
$M_{50\%}$	Temperatura de 50% de transformação martensítica
M_f	Temperatura final da transformação martensítica
T_{A-B}	Temperatura de Leidenfrost
HRC	Dureza Rockwell C
HT-Mod	Heat Treatment Modeling
HG	Houghto-Quench G

HKM	Houghto-Quench KM
t_r	Tempo de retenção
SO	Óleo de soja
SO _{AX}	Óleo de soja com 1% de Irganox® L109 e 0,5% de Galato de propila
SO _{ENV}	Óleo de soja após envelhecimento acelerado
SOA _{ENV}	Óleo de soja com antioxidantes após envelhecimento acelerado
PO	Óleo de palma
PO _{AX}	Óleo de palma com 1% de Irganox® L109 e 0,5% de Galato de propila
PO _{ENV}	Óleo de palma após envelhecimento acelerado
POA _{ENV}	Óleo de palma com antioxidantes após envelhecimento acelerado
HG _{ENV}	Fluido HG após envelhecimento acelerado
HKM _{ENV}	Fluido HKM após envelhecimento acelerado
VI	Índice de Viscosidade
t_{A-B}	Tempo de resfriamento para atingir T_{A-B}
CR _{A-B}	Taxa de resfriamento em T_{A-B}
CR _{max}	Taxa de resfriamento máxima
T_{CRmax}	Temperatura na CR _{Max}
t_{max}	Tempo de resfriamento para atingir T_{max}
CR _{700°C}	Taxa de resfriamento em 700°C
CR _{300°C}	Taxa de resfriamento em 300°C
CR _{200°C}	Taxa de resfriamento em 200°C
TTT	Tempo, Temperatura e Transformação

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	31
1	INTRODUÇÃO33
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	35
2	OBJETIVO GERAL37
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS37
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA41
3.1	Óleos e gorduras vegetais41
3.2	Composição dos ácidos graxos42
3.3	Ressonância magnética nuclear (NMR)44
3.4	Oxidação de óleos vegetais47
3.4.1	Viscosidade50
3.4.2	Antioxidantes53
3.5	Calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC)59
3.6	Tratamento térmico61
3.6.1	Tratamento térmico de têmpera63
3.6.2	Mecanismos de resfriamento67
3.6.2.1	Coeficiente de transferência de calor71
3.6.2.2	Método inverso72
3.6.2.3	Temperabilidade dos aços73
3.6.2.3.1	Métodos de Grossmann – curvas em U, diâmetro crítico e diâmetro crítico ideal74
3.6.2.4	Meios de resfriamento80
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	85
4	MATERIAIS E MÉTODOS87
4.1	Materiais e reagentes87
4.2	Identificação de tocoferóis88
4.3	Determinação da composição graxa e índice de iodo (IV)88
4.4	Calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC)89

4.5	Viscosidade cinemática	89
4.6	Equipamento de envelhecimento acelerado	90
4.6.1	Ensaio de envelhecimento acelerado	92
4.7	Curvas de resfriamento	93
4.8	Coeficiente de transferência de calor	94
4.9	Têmpera	95
4.10	Análise de dureza Rockwell C	95
4.11	Análise microestrutural	96
<i>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>		97
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
5.1	Análises qualitativas dos tocoferóis em óleos vegetais	99
5.2	Caracterização dos óleos vegetais	105
5.3	Determinação da melhor concentração de antioxidantes pela técnica de análise térmica PDSC	109
5.4	Caracterização das bioformulações antes do envelhecimento acelerado	110
5.4.1	Viscosidade cinemática dos fluidos antes do envelhecimento acelerado	113
5.4.2	Curvas de resfriamento dos fluidos à temperatura de 60°C, antes do envelhecimento acelerado	116
5.4.3	Curvas de resfriamento dos fluidos à temperatura de 100°C, antes do envelhecimento acelerado	119
5.5	Envelhecimento acelerado	126
5.5.1	Caracterização das bioformulações a base dos óleos de soja e palma após do envelhecimento acelerado	126
5.5.2	Viscosidade cinemática das bioformulações e dos fluidos minerais após do envelhecimento acelerado	131
5.5.3	Curvas de resfriamento dos fluidos à temperatura de 60°C, após o envelhecimento acelerado	135
5.5.4	Curvas de resfriamento dos fluidos à temperatura de 100°C, após o envelhecimento acelerado	138
5.5.5	Coeficiente de transferência de calor – Método Inverso	141

5.6	Tratamento térmico de têmpera	144
5.6.1	Análise de dureza e microestruturas	144
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO		155
6	CONCLUSÃO	157
CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		159
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	161
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS		163
8	REFERÊNCIAS	163
APÊNDICES		177
APÊNDICE A		179
APÊNDICE B		180
APÊNDICE C		181
APÊNDICE D		182
APÊNDICE E		183
APÊNDICE F		184
APÊNDICE G		185
APÊNDICE H		186
APÊNDICE I		187
APÊNDICE J		188
APÊNDICE K		189
APÊNDICE L		190
APÊNDICE M		191
APÊNDICE N		192
APÊNDICE O		193
APÊNDICE P		194
APÊNDICE Q		195
APÊNDICE R		196

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O mercado de fluidos industriais e automotivos conta com uma produção de 9,5 bilhões de litros por ano e deste volume mais de 80% utilizam-se de óleos derivados do petróleo como base para suas formulações (SHASHIDHARA et al., 2010). Sabe-se que os óleos derivados do petróleo são provenientes de recursos não renováveis, tóxicos ao meio ambiente e de difícil descarte. Desta forma, alguns estudos mostram que os óleos vegetais são candidatos promissores como base de biofluidos (SHASHIDHARA et al., 2010; HAMBLIN, 2006). Os óleos vegetais são triacilglicerídeos com longas cadeias de hidrocarbonetos, formados por moléculas de ácidos graxos de 4 a 28 átomos de carbono, ácidos graxos livres, antioxidantes (tocoferóis e tocotrienóis), proteínas, esteróis e vitaminas (BAILEY, 1951). Apresentam excelente lubricidade, biodegradabilidade e baixa volatilidade, em razão da elevada massa molecular do óleo vegetal. Seus grupos ésteres polares são capazes de aderir a superfícies metálicas e, portanto, resultam em boa lubrificação. Além disso, os óleos vegetais são bons solubilizantes para moléculas de aditivos (HAMBLIN, 2006; BAILEY, 1951). No entanto, a utilização de óleos vegetais como fluidos de resfriamento no tratamento térmico de têmpera é limitada devido à baixa estabilidade oxidativa (presença de insaturações) e hidrolítica destes óleos.

As propriedades dos aços e suas ligas variam de acordo com a composição química e microestrutura (fases presentes), e estas podem ser modificadas por diferentes tratamentos térmicos. Por sua vez, os tratamentos térmicos permitem a obtenção de propriedades específicas para uma dada aplicação.

O tratamento térmico conhecido como têmpera, consiste no resfriamento rápido do aço (anteriormente austenitizado) e consequente transformação da fase austenita para martensita, que possui propriedades de dureza elevada (BROOKS, 1996).

A formação de martensita depende da velocidade e da capacidade de extração de calor do meio de resfriamento, das condições do banho (agitação e temperatura), bem como da composição química de cada aço.

Os meios de resfriamento mais utilizados como meios de têmpera são os óleos minerais devido às características de extração de calor. No entanto, pelos problemas já mencionados, existe a necessidade de se estudar outros meios alternativos, no intuito de propor gradativamente a substituição dos fluidos derivados do petróleo.

Os estudos de óleos vegetais como bases de fluidos de têmpera são importantes, já que o Brasil é um dos maiores produtores da matéria prima, sobretudo na produção dos óleos de soja e palma (NUNES, 2007).

Alguns estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa (SOUZA et al., 2009; BELINATO; CANALE; TOTTEN, 2011; MARQUES, 2012; SOUZA, 2013; OTERO, 2014), propuseram formulações de diferentes biofluidos como meios de resfriamento de têmpera.

Souza (2013) adicionou diferentes concentrações dos antioxidantes Irganox L[®] 109 e L[®] 57 em diversos óleos vegetais e concluiu que apesar da adição do Irganox L[®] 109 no óleo soja ter sido a mais eficaz na melhora da estabilidade termo-oxidativa, os valores de viscosidade antes e após o envelhecimento evidenciam que o processo de oxidação ocorre de forma intensa. Além da constatação de que quando utilizados concomitantemente estes antioxidantes não apresentaram atividade sinérgica.

Neste contexto, o presente trabalho visa contribuir com formulações de biofluidos, que apresentem melhores estabilidades termo-oxidativas e sinergia entre os antioxidantes empregados, para utilização como meios de tratamento térmico de têmpera.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2. OBJETIVO GERAL

- Propor formulações de óleos vegetais contendo antioxidantes fenólicos, empregadas como fluidos de resfriamento no tratamento térmico de têmpera para os aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a presença de antioxidantes naturais em diferentes óleos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).
- Determinar o perfil de ácidos graxos das amostras de óleos vegetais *in natura* e envelhecidos por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR).
- Determinar a estabilidade termo-oxidativa dos biofluidos por calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC).
- Avaliar as propriedades de resfriamento dos biofluidos propostos e compará-las com fluidos derivados do petróleo comercialmente disponíveis.
- Avaliar as propriedades físico-químicas como composição graxa e viscosidade além das características de resfriamento dos biofluidos após envelhecimento acelerado.
- Estudar o desempenho metalúrgico dos biofluidos antes e após o envelhecimento acelerado por meio do tratamento de têmpera dos aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Óleos e gorduras vegetais

Qualquer lipídeo obtido a partir de plantas e existente na forma de líquido à temperatura ambiente pode ser classificado como óleo vegetal, em contrapartida, denomina-se gordura vegetal o lipídeo na forma sólida à temperatura ambiente (BAILEY, 1951). Os óleos e gorduras vegetais são formados principalmente por triacilgliceróis com longas cadeias de hidrocarbonetos resultantes da esterificação de uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos conforme apresentado na Figura 1 (BAILEY, 1951).

Figura 1- Reação de esterificação resultando na formação do triacilglicerol.

Além de triacilgliceróis os óleos e gorduras vegetais, apresentam em sua composição química outras substâncias em menores proporções como ácidos graxos livres, esteróis, antioxidantes (tocoferóis e tocotrienóis), fosfatídeos, pigmentos de carotenóides e vitaminas (FARIA et al., 2002; HIDALGO; ALAIZ; ZAMORA, 2001).

A maioria dos ácidos graxos presentes nos óleos de origem vegetal possui uma cadeia carbônica de 14 a 18 carbonos, embora o óleo de coco contenha um alto grau de ácido láurico com 12 átomos de carbono na sua constituição (NORIZZAH, et al., 2004).

Os triacilgliceróis são classificados como simples, quando os três ácidos graxos, presentes em sua molécula, são idênticos, ou mistos quando os ácidos graxos se diferem. (BAILEY, 1951).

3.2. Composição dos ácidos graxos

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos com longas cadeias carbônicas, encontrados na forma de triésteres de glicerol e que, em sua grande maioria, apresentam número par ($2n$) de carbonos em sua estrutura química (BAILEY, 1951; CHRISTIE, 2014) (Figura 2).

Figura 2 – Fórmula estrutural geral de um ácido graxo.

Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais podem ser classificados como saturados, monoinsaturados e poli-insaturados.

Saturados: possuem apenas ligações simples entre os carbonos, pouca reatividade química e pontos de fusão elevados quando comparados aos ácidos graxos que contêm insaturações em sua cadeia carbônica. Exemplo de um ácido graxo saturado: ácido hexadecanóico (IUPAC) também denominado ácido palmítico (Figura 3). É considerado o ácido graxo saturado mais abundante na natureza. Nos óleos de sementes está presente em quantidades que podem chegar a 40% ou mais, como no caso do óleo de palma (CHRISTIE, 2014).

Figura 3 – Fórmula estrutural do ácido palmítico (C16:0).

O ácido palmítico pode ser denominado um ácido graxo C16 ou C16:0 onde, 16 indica o número de carbonos na estrutura química, e 0 o número de insaturações

entre os átomos de carbono. Os ácidos graxos saturados de cadeias longas (com mais de 12 átomos de carbono) têm pontos de fusão relativamente elevados e tendem a ser sólidos à temperatura ambiente (CHRISTIE, 2014).

Monoinsaturados: apresentam apenas uma dupla ligação (insaturação) na cadeia carbônica. O ácido (9Z)-9-octadecenóico (IUPAC), também conhecido como ácido oleico (C18:1 *cis*) é o mais abundante dentre os ácidos monoinsaturados e sua estrutura química é representada na Figura 4:

Figura 4 – Fórmula estrutural do ácido oleico (C18:1).

Poli-insaturados: contêm duas ou mais ligações duplas entre os átomos de carbonos presentes em sua estrutura química (CHRISTIE, 2014). Exemplo: O ácido *cis,cis*-9,12-octadecadienóico (IUPAC) também denominado ácido linoleico (C18:2 9c, 12c) (Figura 5).

Figura 5 – Fórmula estrutural do ácido linoleico (C18:2 9c, 12c).

As propriedades físicas dos ácidos graxos dependem do grau de insaturação e do comprimento da cadeia carbônica. As moléculas dos ácidos graxos saturados são flexíveis, facilitando a atração e coesão entre si. Duplas ligações entre carbonos impõe rigidez à cadeia, tornando-a menos flexível e limitando a coesividade entre as moléculas do ácido graxo (BAILEY, 1951; CHRISTIE, 2014).

Dessa forma, os ácidos graxos insaturados são mais susceptíveis aos diferentes processos de termo-oxidação quando comparados aos ácidos graxos saturados, que são naturalmente mais estáveis (MORETTO; FETT; GONZAGA, 2002). Além disso, o ponto de fusão aumenta com o comprimento da cadeia

carbônica e diminui com a quantidade de insaturações presentes na estrutura. Quanto maior o número de insaturações menor será o ponto de fusão (GIESE, 1996).

A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados, suas fontes e pontos de fusão.

Tabela 1 – Exemplos de ácidos graxos, fontes e pontos de fusão.

Ácidos Graxos	Nomes triviais	Fórmula	Fontes	Pontos de Fusão (°C)
16:0	<i>Palmitico</i>	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$	<i>Algodão, palma</i>	62,9
18:0	<i>Esteárico</i>	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	<i>Manteiga de cacau, sebo</i>	70,1
18:1 9c	<i>Oleico</i>	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CO_2H$	<i>Algodão, oliva</i>	16,3
18:2 9c12c	<i>Linoleico</i>	$CH_3(CH_2)_4(CH=CHCH_2)_2(CH_2)_6CO_2H$	<i>Milho, soja</i>	-5
18:3 9c12c15c	<i>Linolenico</i>	$CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7CO_2H$	<i>Canola, soja</i>	-11

Fonte: Bockisch (1998).

Na literatura diferentes estudos e técnicas de análises são reportados para a determinação da composição graxa de óleos e gorduras dentre eles destaca-se a Cromatografia Gasosa - GC (LEE et al., 1998), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC (JOHNSTON; STEMM; JASELSKIS, 1982) e Ressonância Magnética Nuclear – NMR (GUILLÉN; RUIZ, 2003).

Neste trabalho utilizou-se a 1H NMR para determinação da composição graxa dos óleos vegetais antes e após o processo de oxidação acelerada (envelhecimento).

3.3. Ressonância magnética nuclear (NMR)

O grau de insaturação de óleos vegetais pode ser obtido por métodos convencionais, dentre eles destaca-se o índice de iodo (IV) que mede o número de ligações duplas existentes nos óleos por meio de métodos volumétricos (REDA, 2006). O IV é um número empírico útil na definição do grau de insaturação de óleos vegetais (NATHAN, 1982).

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H NMR) se consolidou entre as principais técnicas utilizadas para análises de lipídeos, por ser uma técnica

sensível à densidade eletrônica e aos hidrogênios presentes nas cadeias dos ácidos graxos.

Os espectros dos triacilglicerídeos são característicos, possibilitando a observação de sinais distintos, para os hidrogênios olefínicos, do glicerol e alquílicos.

A Figura 06 apresenta um espectro integrado genérico de ^1H NMR de um óleo vegetal:

Figura 6 – Espectro de ^1H NMR de um óleo vegetal.

A precisão e a determinação sistemática das estruturas dos ácidos graxos pela espectroscopia de ^1H NMR e ^{13}C NMR (ressonância magnética nuclear de carbono 13), estabeleceram bases para diversos estudos das composições de margarinas, manteigas e óleos vegetais. Os estudos dos espectros integrados de NMR possibilitam obter a medida direta do grau de insaturação, massas molares médias do triacilglicerol bem como o índice de saponificação de qualquer óleo vegetal (REDA, 2006).

Miyake, Yokomizo e Matsuzaki (1998) identificaram a presença de ácidos graxos *trans* em óleos hidrogenados a partir dos sinais característicos dos átomos de carbono olefínicos e alílicos obtidos nos espectros de NMR.

Guíllen e Ruiz (2003) desenvolveram uma metodologia simples e rápida para a determinação das concentrações de triacilgliceróis em óleos e gorduras, propondo uma alternativa aos métodos clássicos.

A ressonância magnética nuclear é uma técnica analítica versátil e importante na identificação das estruturas de moléculas orgânicas. Segundo Hamalainen e Eldin (2005), é uma técnica relativamente nova nos estudos dos produtos da oxidação lipídica. A NMR fornece um panorama geral da classe de compostos formados durante o processo de oxidação lipídica de óleos vegetais (HAMALAINEN; ELDIN, 2005).

Segundo Manninna e Segre (2002), pela análise do espectro de ^1H NMR obtém-se a medida direta do grau de insaturações. Os hidrogênios olefínicos (A) (aqueles conectados diretamente nos carbonos das ligações duplas carbono-carbono) exibem deslocamentos químicos entre 5,40 a 5,26 ppm. Já os hidrogênios metílicos (saturações da molécula) mostram deslocamentos químicos entre 0,80 a 1,00 ppm. Dessa forma, o número total de insaturações é a medida direta da área dos sinais normalizados e integrados gerados dos hidrogênios olefínicos e metílicos.

Miyake, Yokomizo e Matsuzaki (1998) calcularam as massas molares médias (**Ms**) dos óleos vegetais a partir dos espectros de ^1H RMN dos óleos de acordo com a Equação 1:

$$Ms = \frac{15,034(F+F')}{3FN} + \frac{14,026(B+C+D+E+G)}{2FN} + \frac{26,016A}{2FN} + 173,10 \quad \text{Eq. 1}$$

onde, **FN** é o fator de normalização (área relativa a um hidrogênio), calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (**J**), pois estes apresentam o menor tempo de relaxação em relação aos outros hidrogênios do triacilglicerídeo e não possuem interferência de outros sinais. Portanto, **FN** = **J**/4. **F** e **F'** são as áreas de ressonância dos hidrogênios dos grupos metila (15,034 g); **B**, **C**, **D**, **E** e **G** são as áreas de ressonâncias dos hidrogênios dos grupos metilenos (14,026 g); **A** é a área do sinal dos hidrogênios olefínicos (26,016 g) e 173,10 é o valor da massa molar do fragmento do triacilglicerol.

Nathan (1982) calculou o índice de iodo (IV) a partir da Equação 2, enquanto Guillén e Ruiz (2003) determinaram a composição graxa de diversos óleos vegetais

descrita nas Equações 3 a 6. Ambos os estudos foram desenvolvidos tomando como base os espectros integrados de ^1H RMN.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{126,91 \cdot 100 \cdot A}{M_s} \quad \text{Eq. 2}$$

Para os cálculos da composição graxa utilizaram-se as Equações 3 a 6.

$$LN(\%) = 100 \cdot [F' / (F + F')] \quad \text{Eq. 3}$$

$$L(\%) = 100 \cdot \{(G/B) - 2 \cdot [F' / (F + F')]\} \quad \text{Eq. 4}$$

$$O(\%) = 100 \cdot \left\{ \left(\frac{C}{2B} \right) - \left(\frac{G}{B} \right) + [F' / (F + F')] \right\} \quad \text{Eq. 5}$$

$$S(\%) = 100 \cdot [1 - (C/2B)] \quad \text{Eq. 6}$$

Nas quais: ácido linolênico (**LN**), ácido linoleico (**L**), ácido oleico (**O**) e ácidos graxos saturados palmítico e esteárico (**S**).

Em estudos recentes Popescu et al.(2014), determinaram por ^1H NMR e ^{13}C NMR a composição de ácidos graxos em quarenta amostras puras ou com combinações binárias de óleos vegetais demonstrando a eficácia da técnica.

Entre as principais vantagens da NMR pode se citar a relativa simplicidade no preparo e nas quantidades mínimas das amostras e solventes orgânicos utilizados, grande sensibilidade e reprodutibilidade nas análises, além da precisão e exatidão (Guillén e Ruiz, 2003).

3.4. Oxidação de óleos vegetais

No processo de auto-oxidação dos óleos vegetais, inicialmente ocorre à formação de radicais livres quando um próton de hidrogênio é retirado do carbono α -metilênico (carbono alílico) na molécula do ácido graxo insaturado (RH). Os radicais livres resultantes ($R\cdot$) tornam-se muito susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, convertendo-se em radicais peróxido livres instáveis ($ROO\cdot$) e hidroperóxidos ($ROOH$). Os radicais livres formados atuam como iniciadores e catalisadores de uma nova oxidação adicional, bem como propagadores da reação, tornando-se um processo autocatalítico e dando origem a uma reação em cadeia (MORRIS et.al.,1947). Os peróxidos formados na primeira oxidação são instáveis e

se decompõem, resultando no acúmulo de produtos de oxidação secundária como aldeídos, cetonas e dienos conjugados (THOMAIDIS; GEORGIU, 1999). A auto-oxidação em óleos vegetais e gorduras podem ser descrita de acordo com a Figura 7 (auto-oxidação):

Figura 7 – Oxidação dos radicais livres em óleos vegetais.

O término da reação de oxidação ocorre com a combinação dos radicais e, conseqüentemente, a formação de produtos estáveis (ROOR, RR) devido à junção e rearranjo dos peróxidos (BAILEY, 1951; SHAHIDI, 2005) (Figura 8):

Figura 8 – Término da reação de oxidação.

A compreensão dos conceitos básicos dos mecanismos de oxidação é fundamental para o projeto, operação, manutenção e fabricação de óleos e gorduras vegetais. Alguns fatores importantes, inerentes ao processamento, devem ser reconhecidos e possivelmente eliminados, com o objetivo de minimizar problemas de oxidação e garantir uma produção de qualidade (BAILEY, 1951; SHAHIDI, 2005). Dentre esses fatores destacam-se:

- ✓ Enzimas: catalisadores orgânicos (lípsases e lipoxagenases), naturalmente presentes em todos os tecidos animais e vegetais. Após ativação por calor e umidade eles aceleram a decomposição hidrolítica e oxidativa dos óleos e gorduras (reações hidrolíticas e oxidação enzimática).
- ✓ Metais: denominados como materiais pró-oxidativos. Em concentrações inferiores a 1ppm podem causar problemas sérios na estabilidade do óleo.

- ✓ Calor: acelera o processo de oxidação, especialmente em temperaturas acima de 60°C, onde se estima que para um aumento de 15°C a taxa oxidativa dobre (oxidação térmica).
- ✓ Luz: exibe um forte efeito na aceleração da oxidação. Na presença de oxigênio, promove a oxidação das insaturações dos ácidos graxos (foto-oxidação).
- ✓ Aeração: promove o contato entre o oxigênio e a molécula do óleo ou gordura e, em temperaturas elevadas comuns aos vários processos de produção, acelera fortemente a oxidação.

Como descrito anteriormente a reação em cadeia do processo de auto-oxidação do triacilglicerídeo é iniciado e propagado pela formação de radicais livres, responsáveis pela rancidez. A remoção e inativação desses radicais livres dos ácidos graxos ou peróxidos deve interromper ou retardar o processo de oxidação (SHERWIN, 1978).

Nos óleos vegetais, as insaturações presentes na cadeia carbônica são um alvo de ataque importante de fatores oxidantes como radicais livres, enzimas e metais que atuam como catalisadores dos processos oxidativos e da foto-oxidação (MORETTO; FETT, 2002).

Kodali (2002) estudou o desempenho de óleos vegetais em formulações de lubrificantes e concluiu que a oxidação destes óleos promove a degradação e polimerização do fluido, diminuindo a lubricidade devido ao aumento na viscosidade e a formação de produtos voláteis e corrosivos.

Ao avaliar a estabilidade oxidativa de um óleo vegetal deve se considerar além da composição química, fatores como a qualidade da matéria-prima, o processamento e as condições de estocagem (HILL, 1994).

Os óleos e gorduras se deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, devido à auto-oxidação. No entanto, quando aquecidos a altas temperaturas, o processo de oxidação é intensificado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa (KOWALSKI, 1991).

As dificuldades de se obter estabilidade térmica, lubrificação e boa relação viscosidade-temperatura em biofluidos estão diretamente relacionadas às suas estruturas moleculares.

Lima e Gonçalves (1997) destacaram a importância e a dificuldade da avaliação do estado de oxidação de óleos e gorduras, já que nenhum método se

correlaciona de um modo perfeito com as modificações ocorridas durante os processos de oxidação. Uma das principais dificuldades está no momento mais adequado para avaliar o grau de oxidação. Assim, é necessário que se estabeleçam condições padronizadas e indicadores como o período de indução da reação, que se trata do tempo necessário para se atingir um ponto crítico dentro do processo oxidativo (Figura 9).

Figura 9 - Determinação da estabilidade oxidativa. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

Essa determinação deve abranger um período de tempo, de tal forma que represente a vida útil do produto. Os testes que promovem um envelhecimento acelerado dos óleos vegetais, com parâmetros controlados (oxigenação intensiva, tratamento térmico e/ou catálise metálica), permitem avaliar a estabilidade oxidativa destes óleos bem como a eficácia teórica dos antioxidantes empregados (LIMA; GONÇALVES, 1998).

Assim, muitas vezes faz-se necessário a adição de antioxidantes, que mesmo em pequenas quantidades podem inibir ou retardar os processos de oxidação em óleos vegetais (SHERWIN, 1978).

3.4.1 Viscosidade

Além da estabilidade oxidativa, a viscosidade talvez seja a propriedade física mais importante de um potencial fluido de têmpera. Do ponto de vista físico-químico a viscosidade é a resistência do fluido de se mover por difusão molecular. Assim, a

viscosidade está estreitamente relacionada aos parâmetros estruturais das substâncias e as relações intermoleculares.

A viscosidade tem grande influência no desempenho dos fluidos de têmpera, pois está intimamente relacionada à capacidade de molhamento do fluido, isto é, na capacidade de transferência (extração) de calor entre a superfície do metal e o fluido. A baixa viscosidade promove uma melhor circulação do fluido de têmpera, favorecendo a transferência de calor interfacial (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

Alguns parâmetros importantes na têmpera como taxa de resfriamento e o coeficiente de transferência de calor (detalhados posteriormente nos itens 3.6.2 e 3.6.2.1) são fortemente dependentes da viscosidade do fluido. Quando o fluido apresenta elevada viscosidade observa-se baixa taxa de transferência de calor. Assim, a viscosidade interfere na capacidade de transferência de calor do fluido e nas transformações metalúrgicas dos aços promovidas pela têmpera (FERNANDES; PRABHU, 2007; OTERO et al., 2013).

Segundo Bailey (1951) a viscosidade de óleos e gorduras comestíveis está relacionada ao comprimento da cadeia carbônica (massa molar) e ao grau de saturação. Óleos com estruturas de curtas cadeias carbônicas e com maior grau de saturação apresentarão viscosidades relativamente baixas.

A viscosidade dos óleos vegetais diminui linearmente em função da temperatura, e é afetada por diversos fatores como temperatura, densidade, massa molar, ponto de fusão e grau de insaturação (IGWE, 2004).

Brock et al. (2008) determinaram experimentalmente a viscosidade e a condutividade térmica de diversos óleos vegetais e concluíram que a viscosidade decresce acentuadamente com o aumento da temperatura em todos os óleos estudados. A Figura 10 apresenta o gráfico dos valores de viscosidade em função da temperatura, medidos para os diferentes óleos vegetais no intervalo de temperatura de 20 a 70 °C, obtidos a uma taxa de cisalhamento constante para todos os óleos de 40 s^{-1} (BROCK et al., 2008).

Figura 10 - Valores de viscosidade para os diferentes óleos vegetais (BROCK et al., 2007).

Farah (2002), Belinato (2010) e Souza (2007, 2013) avaliaram o processo de oxidação de diferentes fluidos de resfriamento por meio da viscosidade. Os autores reportam que após o envelhecimento acelerado dos óleos, a viscosidade aumenta devido ao processo de termo-oxidação (degradação) dos óleos. A Figura 11 apresenta os valores de viscosidade para diferentes formulações a base de óleo de soja com a adição de antioxidantes e fluidos à base de petróleo.

Figura 11 – Análise comparativa da viscosidade cinemática a 40°C dos óleos antes e após envelhecimento acelerado SO1 (0,3% Irganox® L57 + 0,7% Irganox® L109); SO2 (1% Irganox® L109); SO3 (1% Irganox® L57); SO4 (0,5% Irganox® L57 + 0,5% Irganox® L109); PO-SO (fluido de resfriamento lento); PO-FO (fluido de resfriamento rápido). Adaptado de Souza (2007).

A viscosidade das formulações à base de óleo de soja aumenta consideravelmente após o envelhecimento acelerado. Este fato está relacionado ao elevado grau de oxidação e formação de peróxidos livres instáveis e hidroperóxidos (BAILEY, 1951).

3.4.2 Antioxidantes

Os antioxidantes podem ser definidos como substâncias naturais ou sintéticas que, mesmo presentes em baixas concentrações, retardam o processo de oxidação, diminuindo a velocidade da reação ou até mesmo prolongando o seu período de indução (MORRIS, 1947). Os antioxidantes têm como funcionalidade neutralizar quimicamente a ação dos radicais livres, que atuam no início do processo de oxidação impedindo ou minimizando a formação de compostos como peróxidos,

aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, produtos formados por termo-oxidação de óleos e gorduras, removendo-os do meio (ALUYOR; ORI-JESU, 2008).

De acordo com Bailey (1951), os antioxidantes podem ser classificados em primários, sinergistas, removedores de oxigênio, agentes quelantes e antioxidantes mistos.

Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação, através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo a reação em cadeia. O mecanismo de ação dos antioxidantes primários é apresentado abaixo:

onde: $\text{ROO}\cdot$ e $\text{R}\cdot$ são os radicais livres; AH o antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo e $\text{A}\cdot$ o radical inerte.

O átomo de hidrogênio ativo do antioxidante reage com os radicais livres $\text{R}\cdot$ e $\text{ROO}\cdot$ com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas. Assim formam-se espécies inativas para a reação em cadeia e um radical inerte ($\text{A}\cdot$) proveniente do antioxidante. Este radical, estabilizado por ressonância, não tem a capacidade de iniciar ou propagar as reações oxidativas (KORCEK; JENSEN, 1975; HARPP et al., 1985; IGARASHI, 1990; RAMALHO; JORGE, 2006).

Entre os antioxidantes primários mais utilizados dentro da indústria de alimentos destacam-se os antioxidantes naturais: tocoferóis (vitamina E), ácido ascórbico (vitamina C), beta caroteno e flavonóides (LIMA; GONÇALVES, 1997) e os antioxidantes sintéticos butil hidroxi anisol (BHA), butil hidroxi tolueno (BHT), terbutil hidroxi quinona (TBHQ) e galato de propila (PG). Na indústria de lubrificantes destaca-se a utilização Irganox® L109¹.

Antioxidantes naturais: A vitamina E, antioxidante natural encontrado nos óleos vegetais, não possui uma representação de sua estrutura química bem

¹Irganox® L109 é um antioxidante fenólico de alta massa molar, atualmente produzido e comercializado pela BASF – The Chemical Company. www.basf.com

definida. Nela, encontram-se dois grupos de compostos lipossolúveis que estão intimamente relacionados. Estes diferem na estrutura de acordo com o número e localização dos grupos substituintes do anel cromanol. Dessa forma, o termo genérico “vitamina E” se refere a oito compostos diferentes: α , β , γ e δ (alfa, beta, gama e delta) tocoferóis e tocotrienóis (ANGELO; JORGE, 2007; POCKLINGTON; DIEFFENBACHER, 1988). A Figura 12 apresenta a estrutura química dos tocoferóis segundo a localização dos grupos metila no anel.

Figura 12 – Representação da estrutura química dos tocoferóis.

A atividade antioxidante dos tocoferóis é principalmente relacionada à capacidade de doar seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos interrompendo a propagação em cadeia.

Os tocoferóis são encontrados em diferentes concentrações e proporções nos diferentes tipos de óleos vegetais. Os isômeros mais abundantes são o γ - e o α -tocopherol, sendo o α -tocopherol apontado por alguns estudos como sendo o mais efetivo em sua ação antioxidante (GUINAZ et al., 2009; MANZANAREZ-LÓPEZ, 2011).

As quantidades de tocoferóis estão diretamente relacionadas com o tipo de processamento de extração dos óleos. Assim, os óleos refinados contêm um teor de antioxidantes naturais reduzidos em até 80%, de acordo com as condições empregadas durante o refinamento (SANTORI et al., 2012). Além disso, perdas podem ocorrer após o envasamento e condições de estocagem, como exposição à luz, oxigênio, altas temperaturas, entre outros (ZHANG et al., 2006).

Diversas técnicas têm sido aplicadas para identificação, separação, purificação e quantificação de tocoferóis e tocotrienóis nas mais variadas matrizes orgânicas e podem ser utilizadas de acordo com os objetivos da análise e da natureza da amostra (LIMA; GONÇALVES, 1997). As técnicas mais bem sucedidas para

identificação e quantificação de tocoferóis são: cromatografia em camada delgada (TLC), cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Porém, a TLC e GC requerem tempos extensos de análises que promovem a oxidação e degradação dos tocoferóis durante o manuseio da amostra (LIMA; GONÇALVES, 1997). Dentre estas técnicas, a HPLC mostra-se como a mais apropriada para este tipo de análise.

Existem diversos estudos disponíveis na literatura que reportam o uso da HPLC para análises de tocoferóis, sobretudo nas áreas de alimentação e nutrição (GIMENO et.al., 2000; ANDRÉS; VILLANUEVA; TENORIO, 2014; SLAVIN; YU, 2012; ANNUNZIATA et.al., 2012; GLEIZE et.al., 2012).

A identificação e separação de cada isômero são realizadas utilizando-se um equipamento de HPLC acoplado a um detector UV-visível. Assim, a sensibilidade e a especificidade dos métodos de HPLC são geralmente superiores quando comparados aos outros métodos colorimétricos, polarimétricos e GC.

Margari e Okogeri (2001) utilizaram a HPLC para quantificação de fenóis e tocoferóis em azeites de oliva virgem. A extração foi realizada com metanol, uma mistura metanol/isopropanol e coluna de fase reversa C₁₈ com ácido acético/água-metanol e acetonitrila-isopropanol, permitindo a extração e recuperação média de 80% dos compostos fenólicos.

Recentemente, Tangolar et al. (2011) investigaram a presença de tocoferóis em quinze espécies de uvas e em diferentes amostras como bagaço, semente e talo. Após análise dos resultados obtidos por HPLC constatou-se que a quantidade de β -tocoferol em caules foi consideravelmente maior do que em outras partes do cacho. A quantidade de tocoferol variou de 6,05-25,86mg/kg sementes secas, 19,85-89,02mg/kg bagaço seco e 33,65-110,7mg/kg caule seco. Este estudo mostrou que todas as partes dos cachos de uva são potencialmente fontes ricas de tocoferóis.

Ryyanem et al. (2004) desenvolveram um método de preparação de amostras de cevada e cereais para quantificação e caracterização de tocoferóis. A otimização dos parâmetros de saponificação foi realizada por dois métodos de análises estatísticas, onde consideraram como fatores críticos o tempo, temperatura e quantidade de hidróxido de potássio (KOH). Observou-se que a quantidade de KOH teve o maior efeito. A recuperação de tocoferóis adicionados variou numa faixa de 90,3% a 94,3% e a média total de tocoferóis em grãos de centeio foi de 48,8 mg/g com desvio padrão de 9,3% entre as variedades. No entanto, os antioxidantes

naturais se deterioram em temperaturas relativamente baixas quando comparados aos antioxidantes sintéticos.

Gimeno et al. (2000) desenvolveram uma metodologia rápida e direta de HPLC para a identificação e separação dos tocoferóis nos óleos de soja, milho, girassol e no azeite de oliva, enquanto Schwartz et.al. (2008) investigaram a presença de tocoferóis em óleos vegetais comercialmente disponíveis. Os trabalhos citados acima corroboram com a eficácia da HPLC na determinação destes compostos.

Antioxidantes sintéticos: conforme já comentado, BHA, BHT, TBHQ, PG e Irganox® L109 são antioxidantes sintéticos com estruturas fenólicas (Figura 13) que permitem a doação de um hidrogênio a um radical livre, estabilizando a molécula do triacilglicerol e interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres.

Figura 13 - Estruturas fenólicas dos antioxidantes sintéticos.

Os antioxidantes BHA e BHT são antioxidantes mais efetivos em gorduras animais e apresentam eficácia limitada em óleos insaturados de vegetais. Apresentam pouca estabilidade às elevadas temperaturas. No entanto, são

eficientes no controle da oxidação de ácidos graxos de cadeia curta encontrados nos óleos de coco e palma (BAILEY, 1996).

O PG (galato de propila ou propil-3,4,5-trihidroxibenzoato) é um pó branco e inodoro, ligeiramente solúvel em água e facilmente solúvel em óleos e gorduras. É empregado principalmente onde os antioxidantes BHA, BHT e TBHQ não são adequados.

O TBHQ é um pó cristalino branco e brilhoso, utilizado frequentemente em óleos vegetais altamente insaturados e possui solubilidade moderada em óleos e gorduras. Quando comparado ao BHA e BHT, o TBHQ é considerado mais eficaz, em óleos vegetais, devido a sua grande estabilidade termo-oxidativa retardando a oxidação dos óleos de fritura.

O Irganox® L109 é um antioxidante fenólico de alto peso molecular, amplamente utilizado em lubrificantes industriais à base de petróleo. Possui estabilidade térmica superior sobre os antioxidantes fenólicos convencionais como o BHT. No entanto, apresenta solubilidade limitada em óleos minerais.

Antioxidantes sinergistas são substâncias que potencializam a atividade dos antioxidantes primários quando utilizadas concomitantemente.

Alguns antioxidantes primários (BHA, BHT, TBHQ e PG) quando utilizados em combinação com outros antioxidantes podem atuar como sinergistas.

Segundo a literatura, o BHA e o BHT são antioxidantes sinergistas entre si. Enquanto o BHA age como sequestrante de radicais peróxidos, o BHT age como sinergista potencializando a atividade do BHA (OMURA, 1995).

A interrupção ou inibição do processo de oxidação pela adição de antioxidantes ocorre de forma complexa e em certos aspectos (interações) não são completamente esclarecidas. A eficácia do uso de antioxidantes em óleos vegetais varia de acordo com o tipo de composto e da concentração utilizada (KAMAL-ELDIN; POKORNÝ, 2005)

A determinação da eficácia de um antioxidante corresponde ao aumento do período de indução resultante da sua adição, que é expresso como um índice antioxidante ou fator de proteção (Figura 14).

Figura 14 – Determinação da capacidade do antioxidante. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

3.5. Calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC)

A determinação da estabilidade oxidativa de óleos vegetais pode ser realizada por análises térmicas como: Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) e Termogravimetria (TG).

Kowalski et al. (1997) estudaram a decomposição térmica oxidativa de óleos comestíveis e gorduras por DSC, e concluíram que a melhoria na estabilidade oxidativa dos óleos está diretamente relacionada com o tipo de antioxidante utilizado.

Pereira e Das (1990) estudaram os efeitos de diferentes flavonóides na oxidação térmica dos óleos de amendoim, coco, girassol, milho, oliva, palma e soja por DSC e concluíram que o óleo de palma apresenta melhor estabilidade oxidativa quando comparado aos demais óleos como meio de fritura. Entre os flavonóides estudados, concluiu que a miricetina é um bom antioxidante na inibição da peroxidação lipídica quando os óleos são submetidos a elevadas temperaturas.

Tan et al. (2002) desenvolveram um estudo comparativo da estabilidade oxidativa dos óleos de soja, milho e palma por DSC. Neste estudo observaram altas correlações entre os valores obtidos, reforçando a confiabilidade da DSC como um

método adequado para a avaliação da estabilidade oxidativa de óleos. Garcia et al. (2004) estudaram a estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio e apontaram um comportamento termogravimétrico equivalente aos óleos de araticum, buriti e dendê.

Entre essas técnicas de análises térmicas destaca-se a PDSC por suas vantagens como a diminuição das reações sensíveis à pressão (volatilização), a aceleração das reações de oxidação devido ao aumento da pressão parcial das amostras e a quantidade de amostra reduzida.

Zeman et al. (1995) avaliaram as estabilidades termo-oxidativas de lubrificantes biodegradáveis, utilizando o tempo de indução oxidativa (OIT) obtidos a partir dos experimentos por PDSC, sendo capazes de diferenciar a estabilidade oxidativa de fluidos de bases sintéticas e à base de óleos vegetais.

Na PDSC é possível obter pelo método isotérmico, o tempo de indução oxidativa, isto é, o tempo necessário para determinar uma reação exotérmica, enquanto no método não isotérmico, a temperatura em que ocorre a mudança exotérmica é determinada como temperatura inicial de oxidação (OOT). A OIT e OOT são obtidas no ponto de intersecção da extrapolação da linha de base da temperatura até a linha de inclinação da reação exotérmica como mostra a Figura 15.

Figura 15 – Curva típica de PDSC para determinação da temperatura inicial de oxidação (OOT).

As medidas de OIT e OOT são altamente reprodutíveis e precisas (KODALI, 2002). Os estudos de Cerný e Zelinka (2004) sugerem que melhores resultados são

obtidos através do método não-isotérmico e que a PDSC é uma boa ferramenta para uma rápida avaliação da estabilidade oxidativa de óleos lubrificantes.

A PDSC é muito utilizada em aplicações industriais, como nas análises de lubrificantes (ASTM D 6186-98) e o OIT de óleos sob alta pressão e temperatura, na presença de oxigênio puro.

3.6. Tratamento térmico

O tratamento térmico pode ser definido como uma associação de operações que envolvem o aquecimento de metais a elevadas temperaturas, seguido de um resfriamento controlado com o objetivo de obter determinadas microestruturas e combinações de propriedades desejadas dos materiais (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

Os ciclos de aquecimento e resfriamento, o tempo e a manutenção da temperatura são etapas essenciais dos tratamentos térmicos que visam melhorar as propriedades como dureza e resistência mecânica (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

As diferentes propriedades alcançadas durante um determinado tratamento térmico estão diretamente relacionadas às microestruturas formadas para diferentes taxas de resfriamento. A formação de diferentes microestruturas é observada nos chamados diagramas de fases ou diagramas de equilíbrio.

O diagrama de fases ferro-carbono (Fe-C) é o alicerce ao qual todo tratamento térmico se baseia, a partir do qual se definem as regiões de temperatura-composição nas quais as várias microestruturas (fases) do aço são estáveis, assim como os limites de equilíbrio das fases. A Figura 16 apresenta o diagrama de fases Fe-C para teores de carbono de até 6,70% já que na prática todos os aços e ferros fundidos possuem teores inferiores a esse valor.

De acordo com a concentração de carbono os aços podem ser classificados como:

- **Hipoeutetóides** - concentração inferior a 0,77%;
- **Eutetóides** - concentração igual a 0,77%;
- **Hipereutetóides** – concentração superior a 0,77%.

Figura 16 – Diagrama de fases. Adaptado de Krauss (1989).

O estudo do diagrama Fe-C permite observar que antes de se fundir, o ferro puro passa por mudanças na sua estrutura cristalina. À temperatura ambiente o ferro apresenta uma forma estável denominada ferrita ou ferro α , caracterizada por sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), baixa dureza (relativamente mole) e boa ductilidade. À temperatura de 912°C a ferrita experimenta sua primeira transformação polimórfica para austenita ou ferro γ , com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), instável em baixas temperaturas e relativamente mole. A austenita persiste até a temperatura de 1394°C quando novamente se torna uma estrutura cristalina CCC idêntica ao ferro α conhecida como ferrita δ . Ainda é possível observar a formação da estrutura cementita que possui 6,70%p C, estrutura cristalina ortorrômbica com dureza e fragilidade elevadas (KRAUSS, 1989; BROOKS, 1996).

A utilização do diagrama de fases Fe-C é considerada limitada, pois apresenta as linhas de transformações de fases relacionando apenas temperatura *versus* composição do aço e ocorrem sob aquecimento e resfriamento lento (equilíbrio). Assim, deve-se considerar este tipo de diagrama apenas como um guia, já que a maioria dos aços contém outros elementos de liga que modificam a posição dos limites de formação das fases e que alguns tratamentos térmicos são especificamente utilizados para formar estruturas fora do equilíbrio (KRAUSS, 1989; BROOKS, 1996).

A escolha do tratamento térmico mais adequado para determinado aço, dependerá do emprego e dos esforços que o material será submetido. Entre os diversos tipos de tratamentos térmicos destaca-se o tratamento térmico de têmpera com posterior revenimento, cujos principais objetivos são conferir ao material a combinação desejável de dureza, ductilidade, tenacidade, resistência mecânica e estabilidade estrutural.

3.6.1 Tratamento térmico de têmpera

O tratamento térmico de têmpera consiste no aquecimento do aço à temperatura de austenitização (750°C a 1250°C) seguido de resfriamento rápido com o objetivo de obter a estrutura martensítica.

A martensita é uma estrutura metaestável que apresenta estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), elevada dureza e alta fragilidade, é formada quando a taxa de resfriamento é suficientemente rápida impedindo a difusão do carbono (BROOKS, 1996).

A Figura 17 apresenta as diferentes morfologias da martensita de acordo com a concentração de carbono (%C) presente nos aços Fe-C.

Figura 17 – Micrografias ópticas da martensita (A) Martensita em ripas presentes nos aços com baixa concentração de carbono (0,03 %C); (B) Martensita em agulhas (indicado por P) e martensita em ripas nos aços médio-carbono (0,57 %C) e (C) Martensita em agulhas em aços alto-carbono. Adaptado de Brooks (1996).

A formação de martensita depende da cinética de transformação em resfriamentos contínuos, que é registrada para cada composição de aço, no seu diagrama de transformação por resfriamento contínuo (CCT).

As curvas CCT fornecem dados sobre as temperaturas de formação de cada fase, a quantidade de transformação que ocorre a uma dada taxa de resfriamento em um determinado tempo e a velocidade de resfriamento necessária para produzir martensita. A Figura 18 apresenta o diagrama CCT de um aço eutetoide com as curvas de diferentes meios de resfriamentos sobrepostas.

Figura 18 – Diagrama de transformação de um aço eutetóide com as curvas de resfriamento para diferentes meios de resfriamento. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

As temperaturas M_s , $M_{50\%}$ e M_f indicam respectivamente início, 50% e final da transformação da austenita em martensita e são representadas por linhas horizontais que indicam que essa transformação independe do tempo, ou seja, é uma função da temperatura na qual a liga é resfriada.

As temperaturas de transformação martensítica são influenciadas pela concentração dos elementos de ligas, como a concentração de carbono, e pela segregação da liga metálica que ocorre durante a solidificação, podendo causar ainda alterações significativas na posição e na forma das curvas nos diagramas de transformação (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993). A influência da concentração de carbono nas temperaturas M_s e M_f são ilustradas na Figura 19.

Figura 19 – Influência da concentração de carbono (%) nas temperaturas M_s e M_f . Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

Para algumas ligas de aços, a temperatura M_f está abaixo da temperatura ambiente, conseqüentemente haverá uma maior quantidade de austenita retida após a têmpera.

As temperaturas de início de transformação martensítica de muitos metais são determinadas experimentalmente. No entanto, alguns trabalhos reportados na literatura sugerem equações empíricas para o cálculo de M_s correlacionando os percentuais das concentrações dos elementos químicos presentes nos aços. (GRANGE; STEWART, 1946).

Segundo Atkins (1979) é possível obter M_s para aços através do cálculo da Equação 7:

$$M_s = 539 - 432 * (\%C) - 30,4 * (\%Mn) - 17,7 * (\%Ni) - 12,1 * (\%Cr) - 7,5 * (\%Mo) \quad \text{Eq.7}$$

No entanto, a utilização de fórmulas empíricas para esse cálculo é limitada, uma vez que elas presumem que o carbono e os demais elementos de liga encontram-se uniformemente dissolvidos na austenita. Um aço com carboneto não dissolvido durante a austenitização apresentará M_s calculada menor que a temperatura real observada.

A eficácia da têmpera ou a máxima dureza obtida está diretamente relacionada à geometria da peça, temperabilidade do aço e ao meio de resfriamento empregado (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; KRAUSS, 1989). Meios de resfriamento mais rápidos promoverão a formação de martensita em maior quantidade e profundidade, enquanto meios menos severos irão interseccionar as curvas de transformação de estruturas com menores durezas como a ferrita, perlita e bainita.

3.6.2 Mecanismos de resfriamento

A forma de uma curva de resfriamento indica os diversos mecanismos de transferência de calor, que ocorrem durante o processo de têmpera (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993). Quando aços austenitizados são temperados em meios líquidos voláteis ocorrem pelo menos três estágios de transferência de calor denominados como estágios A, B e C (Figura 20).

Figura 20 – Mecanismos de resfriamento durante a têmpera. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993) e Otero (2014).

No estágio A ou fase de camada de vapor ocorre a formação de um filme de vapor estável ao redor do metal quente. Neste estágio a condutividade térmica relativamente baixa do vapor impede que o aço seja resfriado rapidamente. Posteriormente, o estágio B ou fase de nucleação de bolhas é iniciado.

O estágio B é caracterizado por ebulição violenta na interface do metal, isto é, a camada de vapor se rompe e o metal quente entra em contato com o fluido. É neste estágio que ocorrem as maiores transferências de calor.

A temperatura de transição do estágio A para B é conhecida como temperatura de Leidenfrost (T_{A-B}) e independe da temperatura inicial da têmpera para um mesmo meio de resfriamento como ilustrado na Figura 21.

Figura 21 – Taxa de resfriamento em função da temperatura da sonda. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

O estágio C ou a fase de resfriamento por convecção inicia-se quando o metal atinge uma temperatura abaixo do ponto de ebulição do fluido de têmpera.

A temperatura de transição do estágio B para C é uma função do ponto de ebulição do meio de têmpera e a taxa de transferência de calor no estágio C é consideravelmente menor que a taxa no estágio B.

Na prática durante o processo de têmpera, esses três estágios podem coexistir sobre a superfície do metal. A Figura 22 apresenta fotografias de uma sonda cilíndrica temperada em água, mostrando os três estágios de transferência de calor.

Figura 22 - Estágios de transferência de calor durante têmpera (a) camada vapor; (b) rompimento da camada de vapor; (c) nucleação. Adaptado de Totten, Bates, Clinton (1993).

Um potencial fluido de têmpera é caracterizado pela sua capacidade de transferência de calor nos estágios A e B, quanto menor a transferência de calor maior será a chance de serem formadas fases com menores durezas.

O desempenho de um potencial fluido de têmpera depende também, como já comentado, do comportamento da viscosidade em diferentes temperaturas, que determina a capacidade de molhamento do meio de resfriamento.

Liscic et al. (2003) definem molhamento como a tendência de um líquido se espalhar sobre um substrato sólido, e que está diretamente relacionada à viscosidade do meio. Isto é, quanto menor a viscosidade do meio de resfriamento, menor será o ângulo de contato entre a superfície e o meio ($\theta < 90^\circ$) e maior será a sua capacidade de molhabilidade (Figura 23).

Figura 23 - Relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato na interface sólido-líquido.

onde γ representa a energia interfacial entre sólido (s), líquido (l), camada de vapor (v); e θ = ângulo de contato.

Ravikumar et al.(2014) estudaram o aumento da taxa de transferência de calor durante o resfriamento de placas de metal, a partir de spray de ar atomizado de soluções aquosas surfactante não iônica e etanol. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos, onde é possível verificar que os meios de resfriamento com menores ângulos de contato na interface sólido-líquido apresentaram maiores taxas de transferência de calor.

Tabela 2 – Efeitos dos meios de resfriamento no ângulo de contato sólido-líquido e na taxa de resfriamento. Adaptado de Ravikumar et al. (2014).

<i>Meios de resfriamento</i>	<i>Ângulos de contato (sólido-líquido)</i>	<i>Taxa de resfriamento (°C/s)</i>
<i>Água pura</i>	a) $\theta = 61$ deg	167
<i>Etanol – água (700ppm)</i>	b) $\theta = 47$ deg	173
<i>Água surfactante</i>	c) $\theta = 37$ deg	214
<i>Etanol em água surfactante (700ppm)</i>	d) $\theta = 31$ deg	224

Geralmente a taxa de transferência de calor e a molhabilidade estão estritamente relacionadas, isto é, quanto melhor for a habilidade do fluido em se espalhar e molhar a superfície do metal aquecido maior será a remoção de calor do componente durante a têmpera. Fernandes e Prabhu (2007) estudaram a adequação dos óleos de amendoim, coco, girassol, mamona e palmas como biofluidos de resfriamento para têmpera. Entretanto, nestes estudos avaliaram a severidade e a capacidade de molhamento dos biofluidos e concluíram que os óleos vegetais são meios de resfriamento mais severos que os óleos minerais, embora

possuam molhabilidade pobre, característica indicada por elevados ângulos de contato.

Meios de resfriamento severos, isto é, fluidos que apresentam elevadas taxas de transferência de calor geralmente causam tensões internas e distorções nos componentes metálicos (JAGANNATH; PRABHU, 2009). Assim, o controle de distorções e formações de novas fases deve ser considerado primordial durante o processo de têmpera de um aço.

Antes do tratamento térmico é possível prever e simular essas distorções através de experimentos com modelos computacionais. Dessa forma é possível determinar as melhores condições de têmpera que resultarão em menores distorções. Este controle pode ser obtido pelo cálculo do coeficiente de transferência de calor (h).

3.6.2.1 Coeficiente de transferência de calor

Nos processos de resfriamento o coeficiente de transferência de calor é uma função do fluxo de fluido, forma e dimensões do componente, temperatura e propriedades físicas do líquido como condutividade térmica, calor específico, densidade e viscosidade.

A remoção de calor, na peça de trabalho, durante a têmpera pode ser quantitativamente descrita em termos do coeficiente de transferência de calor interfacial (metal/líquido). O coeficiente de transferência de calor (h) é definido como (Equação 8):

$$h = \frac{Q}{A(T_s - T_f)} \quad \text{Eq.8}$$

onde h é o coeficiente de transferência de calor, Q é o fluxo de calor entre a peça e o fluido de têmpera, A é a área da superfície da peça, T_s é a temperatura da superfície da peça e T_f a temperatura do fluido de resfriamento.

Como a têmpera é um processo de transferência de calor, o coeficiente (h) é um excelente parâmetro para a caracterização do fluido de resfriamento. Kobasko et.al (2010) propôs um método simples correlacionando equações de condução de

calor, condutividade térmica e taxas de resfriamento, obtidas diretamente pela curva de resfriamento. Os trabalhos mais recentes encontrados na literatura reportam os cálculos dos coeficientes de transferência de calor por simulações computacionais envolvendo métodos numéricos de elementos finitos e das diferenças finitas (HASAN; PEET, 2012; SAID et al., 2013; TAO; GHANNAM, 2014; RAVIKUMAR et al., 2014; CHEN et al., 2014; CARON; DAUN; WELLS, 2014; OTERO, 2014).

3.6.2.2 Método inverso

O método inverso consiste em determinar, a partir de temperaturas transitórias em uma ou mais posições no interior da peça, o fluxo da transferência de calor superficial.

Em seus estudos Prabhu e Ashish (2002) propuseram uma modelagem inversa capaz de estimar transientes de fluxo de calor, temperatura da superfície fria e o fluxo de calor total da fonte até o termopar. Essa modelagem foi proposta para resolver problemas inversos de transferência de calor durante a solidificação e têmpera de aços médio-carbono.

Sarmiento, Gáston e Veja (1998) desenvolveram o programa computacional HT-Mod (Heat Treating Modeling) para simular os processos de transferência de calor durante a têmpera. Este modelo é baseado num algoritmo de otimização numérica no cálculo da distribuição de temperatura e transformação microestrutural em função do tempo e do espaço (OTERO, 2014).

O HT-Mod foi aplicado para estimar os coeficientes de transferência de calor de uma ampla variedade de têmpera. Penha et al. (2006) estudaram o efeito dos óleos minerais nos estados novos e usados em diferentes temperaturas de banho (40, 60, 80 e 100°C) sobre o desempenho em resfriamento de uma sonda Inconel 600. Canale et.al. (2005) estenderam este estudo para os óleos de mamona e soja e avaliaram o efeito da oxidação do óleo vegetal na capacidade de endurecer o aço AISI/SAE 4140. Otero (2014) utilizou o HT-Mod para simular os coeficientes de transferência de calor de óleos epoxidados de soja usados como fluido de têmpera.

Neste trabalho utilizou-se o programa QuenchLab, recentemente desenvolvido por Cremonini (2014) em nosso grupo de pesquisa, para simulação dos coeficientes de transferência de calor. O programa foi baseado no problema inverso de condução de calor para avaliação de meios de resfriamento de têmpera.

3.6.2.3 Temperabilidade dos aços

A temperabilidade pode ser definida como a capacidade do aço em adquirir dureza pela formação da martensita em determinadas profundidades após tratamentos térmicos sob condições controladas. Em ensaios padronizados a temperabilidade é uma medida qualitativa da variação da dureza com a distância a partir da superfície, devido à diminuição da concentração de martensita. (GROSSMANN; BAIN, 1964; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; LISCIC, 2006; CANALE; VATAVUK; TOTTEN, 2014).

Os componentes de aço considerados temperados são aqueles que possuem no mínimo uma transformação de 50% em estrutura martensítica no seu centro. Assim, aços considerados com alta temperabilidade são aqueles que têm a capacidade de produzir uma grande concentração de martensita em todo seu volume. Quanto maior a temperabilidade dos aços, maior a profundidade de endurecimento durante o resfriamento na têmpera (TOTTEN et al., 1997).

A capacidade de alcançar um determinado nível de dureza está associada com a porcentagem de martensita formada e também com a quantidade de C dissolvida na austenita que contribuirá para a formação de martensita (Figura 24).

No entanto, como discutido anteriormente, com o aumento da concentração de carbono, a transformação da austenita na estrutura martensítica torna-se mais difícil pela queda das temperaturas M_s e M_f , o que resultará em uma maior tendência em se obter austenita retida, conseqüentemente, menores durezas e menores concentrações de martensita.

Figura 24 – Relação aproximada entre dureza Rockwell C (HRC) e teor de carbono para diferentes percentagens de martensita. Adaptado de Liscic (2006).

A profundidade de endurecimento depende de alguns fatores como a geometria da peça a ser temperada (tamanho e forma da seção transversal), temperabilidade do material (composição química do aço, tamanho do grão, temperatura e tempo de austenitização) e condições de têmpera (propriedades físico-químicas do fluido, temperatura do banho e agitação) (CANALE; VATAVUK; TOTTEN, 2014; TOTTEN; BATES, CLINTON, 1993).

A temperabilidade pode ser avaliada por diferentes ensaios. Neste trabalho se utilizou o método de distribuição de dureza (curvas em U) desenvolvido por Grossmann e Bain (1964).

3.6.2.3.1 Métodos de Grossmann – curvas em U, diâmetro crítico e diâmetro crítico ideal

Os métodos propostos por Grossmann para a determinação da temperabilidade são realizados a partir da têmpera de barras cilíndricas de aços em determinado meio de resfriamento. Após a têmpera, as barras são seccionadas pela metade e então realizadas análises microestruturais e medidas de dureza na seção transversal da barra, a fim de mostrar a distribuição da dureza em função da distância da superfície para ao centro da barra (GROSSMANN; BAIN, 1964). Este

método de distribuição de dureza é chamado de curvas em U ou distribuição de dureza. A Figura 25 apresenta os resultados de dureza, das barras dos aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 6140 temperadas em óleo.

Figura 25 – Curvas em U dos aços AISI/SAE 1045 e 6140 com barras de diferentes diâmetros, temperadas em óleo. Adaptado de Krauss (1989).

A resposta ao endurecimento do aço AISI/SAE 1045 é muito baixa, mesmo em barras com diâmetros de 0,5 polegadas, a dureza aferida na superfície é bem abaixo da dureza esperada para uma estrutura totalmente martensítica num aço com 0,48% de teor de carbono. É evidente, portanto, que o resfriamento mais lento associado à têmpera com óleo, não é capaz de evitar a transformação em ferrita e/ou perlita no aço AISI/SAE 1045. No entanto, no aço AISI/SAE 6140 obteve-se dureza superficial com valores muito próximos para diâmetros de barras semelhantes. A comparação entre as curvas em U mostra que o aço AISI/SAE 6140 apresentou maior temperabilidade que o aço AISI/SAE 1045 devido aos diferentes teores dos elementos de liga presentes no primeiro (KRAUUS, 1989).

O conceito de diâmetro crítico (D_{crit}) é definido como o maior diâmetro da barra que ao ser temperada irá produzir 50% de martensita no centro, quando temperada

em um determinado meio de resfriamento. A Figura 26 apresenta a relação entre dureza e o diâmetro crítico em diferentes barras.

Figura 26 – Determinação do D_{crit} de acordo com Grossmann. Adaptado de Liscic (2006).

As barras com diâmetros inferiores a D_{crit} apresentam maiores teores da estrutura martensítica, portanto maiores valores de dureza, enquanto barras com diâmetros superiores a D_{crit} apresentam valores inferiores de dureza e de concentração de martensita (BROOKS, 1996).

Para quantificar o poder de resfriamento de um meio de têmpera, Grossmann introduziu o conceito de severidade de têmpera ou fator H que é definido pela Equação 9:

$$H = \frac{h}{2k} \quad \text{Eq.9}$$

onde: h = coeficiente de transferência de calor ($\text{W/m}^2\text{K}$);

k = condutividade térmica do material (W/mK).

O resfriamento rápido ideal é aquele que reduz a temperatura da superfície de uma liga de aço austenitizada para a temperatura do banho instantaneamente, isto é, fator $H = \infty$. Sob estas condições, a velocidade de resfriamento no centro da barra, depende apenas da difusividade térmica do aço. Assim, pode-se introduzir o conceito de D_I , que é definido a partir da barra de maior diâmetro que ao ser

temperada irá produzir 50% de martensita no centro a partir de uma têmpera ideal, ou seja, com capacidade de extração de calor infinita.

O D_I pode ser calculado a partir da expressão (Equação 10):

$$D_I = D_{base} * fMn * fSi * fCr * fMo \quad \text{Eq.10}$$

onde D_{base} é o diâmetro base ideal considerando a concentração de carbono, o tamanho de grão (Figura 27) e f o fator do elemento de liga (Figura 28).

Figura 27 – Influência do tamanho de grão (ASTM) do diâmetro ideal crítico (D_I) em função do teor de carbono. Adaptado de Canale, Vatauvuk, Totten (2014).

Figura 28 – Fatores multiplicadores para diferentes elementos de liga quando calculada a temperabilidade como o valor D_I de acordo com a AISI (American Iron and Steel Institute). Adaptado de Liscic (2006).

A Tabela 3 fornece alguns valores de severidade de têmpera (H) para diferentes meios de resfriamentos e diferentes condições de têmpera.

Tabela 3 – Efeito da agitação na severidade de têmpera (H).

Agitação	Fator H		
	Óleo	Água	Salmoura
Nenhuma	0.25–0.3	0.9–1.0	2
Baixa	0.30–0.35	1.0–1.1	2–2.2
Moderada	0.35–0.4	1.2–1.3	–
Boa	0.4–0.5	1.4–1.5	–
Forte	0.5–0.8	1.6–2.0	–
Violenta	0.8–1.1	4	5

Tagaya e Tamura (1957) compararam a severidade de têmpera de diferentes óleos (soja, mamona, peixe e minerais) e mostraram que o fator H para os óleos vegetais eram comparáveis entre si. Essa constatação posteriormente foi corroborada por outros trabalhos como o de Fernandes e Prabhu (2007), onde se observou valores de severidade de têmpera H elevados para meios de resfriamento aquosos e valores de H semelhantes para os óleos de girassol e coco (Figura 29).

Figura 29 – Fator H de Grossmann estimado para diferentes meios de têmpera. Adaptado de Fernandes e Prabhu (2008).

Jagannath e Prabhu (2009) estimaram a severidade de têmpera para nanofluidos e óleos vegetais e concluíram que a mistura entre óleos minerais e óleos vegetais insaturados resultam na melhora do fator H .

Figura 30 – Curvas de conversão dos valores do diâmetro crítico (D_{crit}), diâmetro crítico ideal (D_i) a uma dada severidade de têmpera. Adaptado de Liscic (2006).

Os valores D_i são importantes para determinar a possibilidade de uma determinada seção transversal de um aço ser temperada (BROOKS, 1996).

As curvas apresentadas na Figura 30 são baseadas em correlações de transferência de calor e juntamente com dados experimentais de D_{crit} é possível determinar o D_i ou vice e versa.

3.6.2.4 Meios de resfriamento

Os meios de resfriamentos podem ser caracterizados por meio das análises das curvas de resfriamento cujo desempenho é função das características físicas

dos fluidos de tmpera e so afetadas por fatores como a condutividade trmica, o calor especfico, o calor latente de vaporizao, o intervalo de ebulio e a viscosidade. Assim, diversos fluidos so utilizados como meios de resfriamento (gua, salmoura, leos animais, vegetais e minerais, e solues de polmeros orgnicos), destacando a utilizao da gua e dos leos entre os mais comuns (BASHFORD; MILLS, 1984; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

A gua apresenta vrias caractersticas positivas como meio de tmpera tais como a disponibilidade e baixo custo, no txica e no inflamvel, elevado calor especfico e latente, e baixa viscosidade. No entanto, a gua apresenta altas taxas de resfriamento o que pode ocasionar maiores quantidades de distores e surgimento de trincas (BASHFORD; MILLS, 1984).

A utilizao da gua como meio de resfriamento de tmpera limitada para aos com baixa temperabilidade em que o problema de gerao de tenses internas menor (BASHFORD; MILLS, 1984).

Os fluidos de tmpera mais amplamente utilizados so aqueles baseados em leos minerais. Estes leos so subprodutos da destilao do petrleo (solventes parafnicos) que apresentam alta resistncia oxidao e boa estabilidade termo-oxidativa. Os leos minerais so compostos por misturas complexas de hidrocarbonetos parafnicos (C_nH_{2n+2}), naftnicos ou cicloparafinas (C_nH_{2n}), e aromticos (benzeno C_6H_6) e seus derivados (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

Os leos aromticos so raramente utilizados como fluido de tmpera devido baixa estabilidade termo-oxidativa afetando principalmente a relao entre viscosidade/temperatura. As melhores propriedades termo-oxidativas so encontradas para os leos parafnicos.

Apesar dos leos minerais possuirem excelentes caractersticas como meio de resfriamento (viscosidade, estabilidade termo-oxidativa, etc.), apresentam alguns prejzos ecolgicos como a toxicidade, pobre biodegradabilidade alm de no ser uma matria prima de fonte renovvel. Dessa forma, diversos estudos encontrados na literatura reportam a utilizao de fluidos de tmpera com base em diferentes leos vegetais (FARAH, 2002; FERNADES; PRABHU, 2007; BELINATO, 2010; SAID et. al., 2011; MARQUES, 2012; SAID et al., 2013; SOUZA, 2013; OTERO, 2014).

Farah (2002) comparou os resultados de ponto de fulgor, viscosidade, nmero de acidez e curvas de resfriamento dos leos de mamona e soja com leos minerais

já comercializados como fluidos de têmpera. A interpretação dos resultados obtidos possibilitou concluir que os óleos vegetais estudados apresentaram desempenho igual ou superior aos óleos minerais.

Marques (2012) estudou as características de viscosidade e propriedades de resfriamento dos óleos de algodão, amendoim, canola, coco, dendê, girassol, milho e soja nas condições puro e com antioxidantes, no tratamento térmico de têmpera. Utilizando a viscosidade como parâmetro de oxidação, os resultados indicaram que o óleo de coco apresentou a melhor estabilidade oxidativa entre as amostras estudadas.

Souza (2007) avaliou a formulação de biofluidos a base de óleo de soja como meio de resfriamento de têmpera. Neste estudo, diferentes formulações foram propostas com concentrações de antioxidantes sintéticos. Os resultados da variação da viscosidade em função do tempo sugeriram que as adições de antioxidantes em determinadas concentrações melhoraram a estabilidade termo-oxidativa do óleo de soja (Figura 31).

*Soja 1 (0,3% Irganox® L57 + 0,7% Irganox® L109); Soja 2 (1% Irganox® L109);
Soja 3 (1% Irganox® L57) e Soja 4 (0,5% Irganox® L57 + 0,5% Irganox® L109)

Figura 31 - Variação da viscosidade cinemática em função do tempo para as formulações à base de óleo de soja após envelhecimento acelerado (SOUZA, 2007).

Belinato, Canale e Totten (2011) estudaram a eficácia de diferentes antioxidantes no controle da estabilidade termo-oxidativa para biofluidos de têmpera a base dos óleos de soja e palma. As formulações foram submetidas a diferentes tempos de oxidação acelerada (envelhecimento) e foram obtidos os diferentes valores de viscosidade (Figuras 32 e 33).

*L109: Irganox® L109; PANA: Fenil- α -Nafitilamina

Figura 32 – Viscosidades dos biofluidos a base dos óleos de soja com adição de antioxidantes após envelhecimento acelerado. BELINATO (2011).

O estudo comparativo entre as variações das viscosidades com o tempo, concluiu que para o óleo de soja o antioxidante Irganox® L109 na concentração de 5% foi mais efetivo na estabilização termo-oxidativa, enquanto, que para as formulações a base do óleo de palma, o antioxidante mais efetivo foi o galato de propila na concentração de 2% (BELINATO, 2011).

Figura 33 – Viscosidades dos biofluidos a base dos óleos de palma com adição de antioxidantes após envelhecimento acelerado. Adaptado de Belinato (2011).

A partir dos estudos anteriores reportados na literatura, o presente trabalho foi motivado, propondo novas formulações de biofluidos a base dos óleos de soja e palma, contendo a adição conjunta de antioxidantes capazes de promover a melhora estabilidade termo-oxidativas dos biofluidos.

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

As amostras dos óleos de amendoim (*Helianthus annuus*), coco (*Cocos nucifera* Linnaeus) e palma (*Elaeis Guineensis*) foram adquiridas na empresa Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais Ltda. Os óleos de milho (*Zea mays*) e soja (*Glycine Max*) foram adquiridos no mercado local da cidade de São Carlos e optou-se pela marca Liza, produzidos pela empresa Cargil Agrícola S.A. Esta marca foi selecionada por ser a única disponível no mercado sem a adição de antioxidantes.

Os fluidos minerais utilizados na têmpera dos aços para comparação com as bioformulações foram o Houghto-Quench G (HG) e Houghto-Quench KM (HKM) doados pela Houghton Internacional. O HG é considerado um óleo de têmpera de velocidade média/rápida, enquanto o HKM é considerado de velocidade rápida a super-rápida.

Os padrões α , β , λ e δ tocoferóis foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich com grau de pureza igual a 99% e preparados em hexano (Synth) nas concentrações de 1000 $\mu\text{g/mL}$, 100 $\mu\text{g/mL}$ e 10 $\mu\text{g/mL}$.

Os antioxidantes sintéticos BHA e TBHQ foram gentilmente cedidos pelo Grupo de Análise Fitoquímica (GAF – IQSC).

Os antioxidantes sintéticos galato de propila (Sigma-Aldrich) e Irganox L109 (BASF) foram adicionados respectivamente nas concentrações 1% e 0,5% (m/m) nos óleos de soja e palma para as formulações dos biofluidos de têmpera. Essas concentrações foram definidas a partir dos trabalhos de Souza (2007) e Belinato (2010). A homogeneização dos antioxidantes nos óleos ocorreu sob agitação constante e aquecimento a 20 °C a partir da temperatura ambiente, durante 10 minutos.

As formulações propostas dos biofluidos de têmpera, antes e após o envelhecimento, foram nomeadas de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 – Nomenclatura adotada para os biofluidos.

<i>Amostras dos Óleos</i>	<i>Nomes utilizados</i>
<i>Soja</i>	SO
<i>Soja + Antioxidantes</i>	SO _{AX}
<i>Soja + Envelhecimento acelerado</i>	SO _{ENV}
<i>Soja + Antioxidante + Envelhecimento Acelerado</i>	SOA _{ENV}
<i>Palma</i>	PO
<i>Palma + Antioxidantes</i>	PO _{AX}
<i>Palma + Envelhecimento Acelerado</i>	PO _{ENV}
<i>Palma + Antioxidantes+ Envelhecimento Acelerado</i>	POA _{ENV}

4.2 Identificação dos tocoferóis

Para identificação qualitativa dos tocoferóis nas amostras de óleos, utilizou-se a metodologia desenvolvida por Lima e Gonçalves (1997).

As amostras foram diluídas em hexano (Synth, grau HPLC) na concentração de 10% m/v e foram diretamente injetadas no cromatógrafo.

As análises cromatográficas foram conduzidas na Central Analítica do Instituto de Química de São Carlos (CAQ – IQSC) e realizadas em cromatógrafo líquido com injetor manual (Shimadzu LC-10 AD VP), acoplado a um detector de arranjo de fotodiodos (Shimadzu, SPD-M10AD VP). Foi utilizada coluna de fase reversa ZORBAX ODS RP-18 (15 cm x 4,6 mm; 5 µm), marca AGILENT (USA), comprimento de onda de 295 nm, fase móvel: metanol/água (97:3) com sistema isocrático e vazão igual a 1,0 mL.min⁻¹. Tempo de corrida igual a 20 minutos. O volume de amostra injetado foi de 20 µL. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

4.3 Determinação da composição graxa e índice de iodo (IV)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN) dos óleos vegetais foram obtidos em espectrômetro Agilent 400/54 Premium Shielded operando a 500 MHz, e temperatura igual a 26 °C. O tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como referência interna. As amostras foram preparadas a partir da

solubilização de 10 mg de óleo em 600 μL de clorofórmio deuterado (CDCl_3). Utilizou-se como parâmetros: tempo de relaxação: 15 segundos, pulso de 90° (11,7 seg), tempo de aquisição: 5,112 segundos, largura espectral de 6410 Hz e 32 transientes para cada decaimento induzido livre.

O índice de iodo (IV) é uma medida importante que indica o grau de insaturações presentes na estrutura química dos óleos. No método clássico (Wijs), o IV expressa a quantidade de iodo absorvido por 100 gramas de óleo (KIM et al., 2010). No entanto, neste trabalho o índice de iodo foi calculado a partir dos espectros integrados de ^1H RMN (NATHAN, 1982).

4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

A estabilidade termo-oxidativa foi determinada baseando-se nas normas ASTM D6186-08 (ASTM, 2013) e ASTM E2009-08 (ASTM, 2008), utilizando um calorímetro exploratório diferencial modelo DSC Q2000, acoplado a uma célula de pressão Q20P, ambos da marca TA-Instruments. As medidas de OOT foram obtidas utilizando se cadinho aberto de alumínio, com aproximadamente 3 mg de amostra, sob atmosfera de oxigênio e pressão 300 psi, com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, e na faixa de temperatura de 40 a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

As melhores formulações de biofluidos foram determinadas como aquelas que obtiveram as maiores temperaturas iniciais de oxidação (OOT).

4.5 Viscosidade cinemática

As viscosidades cinemáticas das amostras foram determinadas em um viscosímetro automático, da marca Herzog, modelo HYU 481 (Figura 34a), com tubos capilares calibrados do tipo Ubbelohde (Figura 34b), de acordo com a ASTM D445-12 (ASTM, 2012b). As amostras nas condições novas e envelhecidas, foram injetadas nos tubos capilares em banho termostatizado por 15 minutos, em temperaturas pré-definidas de 40 e 100°C . A viscosidade cinemática fornecida pelo equipamento é calculada a partir da norma ASTM D2270-10e1 (ASTM, 2010a).

Figura 34 – a) Viscosímetro automático Herzog modelo HYU 481; b) Tubo capilar do tipo Ubbelohde. Fonte: PAC, 2014.

O índice de viscosidade (VI) foi calculado para aferir a alteração da viscosidade dos fluidos com a mudança de temperatura.

4.6 Equipamento de envelhecimento acelerado

O equipamento de envelhecimento acelerado foi baseado no equipamento proposto por Bashford e Mills (1984) e construído em nosso grupo de pesquisa por Farah (2002), para indução dos processos de oxidação em óleos. Nele, os processos de oxidação ocorrem através de choques térmicos contínuos provocados pelo aquecimento de uma resistência elétrica, e subsequente resfriamento por um sistema de fluxo de água, da mesma maneira que são catalisados pela aeração dos óleos. As Figuras 35, 36 e 37 apresentam respectivamente o equipamento real, os desenhos esquemáticos do sistema de envelhecimento e da caixa utilizada no resfriamento.

Figura 35 – Equipamento de envelhecimento acelerado. Adaptado de Belinato (2010).

Figura 36 – Esquemático do sistema de envelhecimento dos óleos. Adaptado de Farah (2002).

Figura 37 – Esquemático com as dimensões da caixa utilizada como banho de resfriamento do sistema. Adaptado de Farah (2002).

Alguns trabalhos encontrados na literatura utilizaram o equipamento desenvolvido por Farah (2002) para a indução da oxidação acelerada dos óleos estudados, corroborando a eficácia do sistema construído (BELINATO; CANALE; TOTTEN, 2011; SAID et al., 2013 e SOUZA e al., 2013).

Maiores detalhes sobre a descrição e funcionamento do sistema de envelhecimento acelerado podem ser encontradas em Farah, 2002.

4.6.1 Ensaio de envelhecimento acelerado

As amostras de 2500 mL dos óleos foram transferidas para uma cuba de aço inox e aquecidas a aproximadamente 150°C, com variação de $\pm 2^\circ\text{C}$, por uma resistência no interior do recipiente. Essas condições de temperatura foram mantidas durante 15 minutos sob agitação e aeração (com fluxo de ar de 4 litros por hora). Após este tempo, a resistência do sistema foi desligada e imediatamente acionado o banho de resfriamento, com um fluxo de água capaz de baixar a temperatura das amostras para 125°C. Atingida esta temperatura, iniciou-se um novo ciclo de aquecimento com posterior resfriamento. Este ciclo de envelhecimento das amostras repetiu-se durante 48 horas.

4.7 Curvas de resfriamento

As curvas de resfriamento foram obtidas, em triplicatas, nas temperaturas de 60 e 100°C sem agitação, de acordo com a ASTM D6200 – 01 (ASTM, 2012c). As curvas apresentadas foram calculadas a partir da média obtida.

Neste método, utilizou-se uma sonda cilíndrica de Inconel 600², com dimensões de 12,5 mm de diâmetro por 60 mm de comprimento e um termopar do tipo K (NiCr/NiAl) acoplado no centro geométrico da sonda. As Figuras 38a e 38b apresentam representações da sonda utilizada para aquisição das curvas de resfriamento.

² Inconel 600 é uma liga de níquel-cromo utilizada em aplicações que requerem resistência à corrosão e altas temperaturas. www.specialmetals.com

Figura 38 – Detalhes da sonda Inconel 600 (a) ponta e (b) completa. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

Para obtenção dos dados das curvas de resfriamento, foi utilizado 2000 mL de óleos aquecidos as temperaturas de 60 e 100°C. A sonda então foi aquecida a 900°C e imersa rapidamente nos óleos quentes, iniciando-se o processo de resfriamento. A temperatura da sonda e os tempos de resfriamento foram registrados pelo programa de aquisição LabJack.

A partir das curvas de resfriamento foram obtidos os parâmetros críticos para a caracterização da habilidade de resfriamento dos biofluidos como T_{A-B} (Temperatura de Leidenfrost); t_{A-B} (tempo de resfriamento para atingir T_{A-B}); CR_{A-B} (Taxa de resfriamento em T_{A-B}); CR_{max} (taxa de resfriamento máxima); $T_{CR_{max}}$ (Temperatura na CR_{max}); t_{max} (tempo de resfriamento para atingir T_{max}); $CR_{700}^{\circ C}$ (Taxa de resfriamento em 700 °C); $CR_{300}^{\circ C}$ (Taxa de resfriamento em 300 °C) e $CR_{200}^{\circ C}$ (Taxa de resfriamento em 200 °C) (Figura 39).

Figura 39 – Parâmetros críticos das curvas e taxas de resfriamento. Adaptado de Liscic et al. (2003).

4.8 Coeficiente de transferência de calor

Os coeficientes de calor (h) foram simulados pelo programa QuenchLab, desenvolvido por Cremonini (2014). O QuenchLab utiliza a solução do problema inverso de transferência de calor, utilizando as curvas de resfriamento nas temperaturas de 60 e 100°C.

4.9 Têmpera

A têmpera foi realizada em duplicata, nos corpos de prova do aço AISI/SAE 1045 com 15 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento e o AISI/SAE 4140 com 20 mm de diâmetro e 40 mm de comprimento.

As amostras dos diferentes tipos de aços foram escolhidas com base na temperabilidade. O aço AISI/SAE 1045 é um aço com baixa temperabilidade e baixa penetração de dureza na seção transversal, são utilizados quando uma maior resistência e dureza são desejadas na condição de laminados (HARVEY, 1982).

O aço AISI/SAE 4140 apresenta alta temperabilidade e quando totalmente temperado, demonstra elevada resistência em alta dureza (HARVEY, 1982).

Para meios de resfriamento utilizaram-se os óleos de soja e palma sem adição de antioxidantes, as bioformulações propostas neste trabalho e os fluidos minerais HG e HKM.

As composições químicas dos aços foram confirmadas seguindo a norma ASTM E2055-99. Essas análises foram realizadas em parceria com o Instituto de Materiais Tecnológicos do Brasil Ltda. A Tabela 5 apresentam os valores percentuais dos elementos de liga dos aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140.

Tabela 5 – Composição química dos aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140.

Composição Química (%)								
Aços	C	Cr	S	P	Mn	Mo	Ni	Si
AISI/SAE 1045	0,450	0,079	0,010	0,004	0,620	0,180	0,040	0,190
AISI/SAE 4140	0,410	0,890	0,010	0,010	0,990	0,230	0,020	0,270

Os corpos de prova dos aços foram primeiramente normalizados e inseridos em uma caixa contendo carvão (evitar a descarbonetação) e posteriormente aquecidos em forno elétrico (EDG Equipamentos, com controlador Flyever FE50RPN) até a temperatura de austenitização (900°C). Após estabilização nesta temperatura, foram mantidos durante 150 minutos nesta condição. Após o tempo de permanência dentro do forno, os aços a 900°C foram imediatamente retirados e mergulhados (com agitação manual) em um becker contendo 2000 mL das formulações aquecidas a 60°C.

4.10 Análise de dureza Rockwell C

Após o tratamento térmico de têmpera, as amostras dos aços foram cortadas transversalmente na metade do comprimento, embutidas em baquelite numa prensa embutidora modelo PRE-30S da marca Arotec, lixadas e polidas.

As durezas Rockwell C (HRC) foram medidas em duplicatas em diferentes planos e posições do raio a superfície do corpo de prova (Figura 40).

Figura 40 – Regiões dos corpos de prova onde foram realizadas as medidas de dureza Rockwell C.

As medidas de dureza foram obtidas em um durômetro da marca Leco, modelo RT-240, com carga de 150 kgf e penetrador cone de diamante.

4.11 Análise microestrutural

Após ataque químico com solução de Nital 3% durante 10 segundos, as superfícies transversais dos corpos de prova dos aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140, foram observadas e fotografadas em microscópio óptico modelo AXIO LAB A1 com câmera acoplada Axio Cam ERc 5s da marca Zeiss e as microestruturas comparadas com o atlas TTT Max-Planck Institute.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises qualitativas dos tocoferóis em óleos vegetais

Foram analisados e comparados os cromatogramas obtidos das soluções dos padrões dos tocoferóis e assim obtiveram-se os diferentes tempos de retenção para cada isômero, apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Tempos de retenção dos padrões de tocoferóis.

Tocoferol	Tempo de retenção (t _r) (minutos)
α	10,64
β	8,48
δ	6,65
γ	6,86

Os cromatogramas e os tempos de retenção dos padrões de tocoferóis foram utilizados como principais parâmetros de comparações entre os cromatogramas das diferentes amostras dos óleos vegetais.

Nos cromatogramas das amostras dos óleos de palma e milho observaram-se a presença dos antioxidantes α e β tocoferóis, baseados na comparação dos tempos de retenção e nos espectros de UV-visível dos padrões e das amostras (Figuras 41 a 44).

Os trabalhos reportados por Carpenter (1979); Lima e Gonçalves (1997); Guinazzi et al. (2009) corroboram, por estudos quantitativos, a presença destes tocoferóis nas amostras dos óleos citados.

Figura 41 – Cromatogramas obtidos por HPLC/visível ($\lambda = 295$ nm) dos padrões de tocoferóis e da amostra de óleo de amendoim α , $t_{r\alpha} = 10,68$ minutos (P1) e β , $t_{r\beta} = 8,71$ minutos (P2).

Figura 42 – Espectros UV/visível dos antioxidantes α (P1) e β (P2) no óleo de palma e dos padrões α (C) e β (D) tocoferóis.

Figura 43 – Cromatogramas obtidos por HPLC/visível ($\lambda = 295$ nm) dos padrões de tocoferóis e da amostra de óleo de milho α , $t_{r\alpha} = 10,65$ minutos (M1) e β , $t_{r\beta} = 8,62$ minutos (M2).

Figura 44 – Espectros UV/visível dos antioxidantes α (M1) e β (M2) no óleo de milho (A) e dos padrões α (C) e β (D) tocoferóis.

Os espectros dos padrões obtidos por UV/visível (Figura 45) apresentam o mesmo comportamento, isto é, a mesma banda diagnóstica específica. Isto acontece porque os isômeros α , β , δ e γ tocoferóis possuem basicamente o mesmo cromóforo de absorção de luz, diferenciando-se na estrutura de acordo com o número e localização do radical metila e átomo de hidrogênio do anel cromanol (CARPENTER, 1979).

Figura 45 – Espectros obtidos por UV/visível dos padrões (A) α ; (B) β ; (C) δ e (D) γ tocoferóis ($\lambda = 295$ nm).

Pela análise dos espectros foi possível sugerir a presença dos tocoferóis nas amostras dos óleos vegetais, porém, não foi possível diferenciá-los entre si, já que apresentam as mesmas bandas diagnósticas na região do UV/visível.

Kienen (2007) relata a dificuldade de separação e identificação de vitaminas lipossolúveis por UV/visível, devida a forte absorção da radiação eletromagnética na região do ultravioleta e consequentemente interferência espectral. Dessa forma, os diferentes tempos de retenção foram utilizados como parâmetro principal de identificação dos antioxidantes.

Analisando os cromatogramas dos óleos de coco e amendoim (Figuras 46 e 47), não foi possível detectar a presença dos tocoferóis nas amostras, possivelmente devido à ausência ou a sensibilidade do método utilizado para a detecção destes antioxidantes. Os estudos de Pocklington e Dieffenbacher (1988); Cmolík et al. (2008) e Da Luz (2011), sugerem que o teor de tocoferóis presentes nos óleos

vegetais diminuem durante cada etapa do processo de refinamento, principalmente durante a etapa de desodorização. Segundo Cmolík et al. (2008), a perda total de tocoferóis durante o refino é de aproximadamente 40% enquanto o estudo de Rupérez et al. (2001) relatam perdas de até 80%.

Figura 46 – Cromatogramas obtidos por HPLC/visível ($\lambda = 295$ nm) dos padrões de tocoferóis e da amostra de óleo de coco.

Figura 47 – Cromatogramas obtidos por HPLC/visível ($\lambda = 295$ nm) dos padrões de tocoferóis e da amostra de óleo de amendoim.

No cromatograma do óleo de soja (Figura 48) observou-se o pico (S1) com tempo de retenção próximo ao tocoferol γ , porém, com tempo de retenção diferente $t_r = 7,15$ minutos (amostra) e $t_{r\gamma} = 6,90$ minutos (padrão). Pela análise do espectro de S1 (Figura 49) observou-se uma banda diagnóstica característica do antioxidante estudado. Lima e Gonçalves (1997), concluíram, em estudos quantitativos, que o óleo de soja apresenta teores significativos do γ – tocoferol. Entretanto, não se pode afirmar qual o tocoferol presente nesta amostra, devido ao deslocamento do pico.

Figura 48 – Cromatogramas obtidos por HPLC/visível ($\lambda = 295$ nm) dos padrões de tocoferóis e da amostra de óleo de soja.

Figura 49 – Espectros obtidos por UV/visível do óleo de soja (S1) e padrão γ tocoferol (D) ($\lambda = 295$ nm).

Seppanen e Song (2010) reportam que α – tocoferol apresenta melhor atividade antioxidante em óleos e gorduras quando comparado aos demais isômeros. No entanto, há uma rápida perda destes antioxidantes quando os óleos são elevados a altas temperaturas (ARELLANO et al., 2002).

As análises qualitativas indicam que os óleos estudados apresentam tocoferóis na seguinte ordem decrescente:

palma > soja > milho

A partir dos cromatogramas e dos espectros de UV/visível, considerou-se a total ausência de tocoferóis nos óleos de amendoim e coco.

5.2 Caracterização dos óleos vegetais

A Figura 50 apresenta o espectro de ^1H NMR do óleo de soja, característico a quaisquer óleos vegetais, indicando os principais sinais de ressonâncias (Tabela 7).

Figura 50 – Espectro de ^1H RMN (500 MHz) do óleo de soja.

Tabela 7 – Deslocamentos químicos (δ_q) e designação dos principais sinais de ressonâncias no espectro ^1H NMR do óleo de soja.

Sinais	δ_q (ppm)	Grupo funcional	Designação
			Composto
CDCl_3	7.25	CHCl_3	Clorofórmio (solvente)
A	5.30	$-\text{CH}=\text{CH}-$	Olefínicos
A'	5.25	CHOCOR	H-2 metilênico glicerol
J	4.19	$-\text{CH}_2\text{OCOR}$	Metileno do grupo glicerol
G	2.76	$=\text{HC}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Metileno <i>bis</i> -alílico
B	2.30	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-$	α -metileno
C	2.10	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Metileno alílico
D	1.7	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	β -metileno
E	1.2	$-(\text{CH}_2)_n$	Metileno
F'	0.99	$-\text{CH}_3$	Metílicos do ácido linolênico
F	0.85	$-\text{CH}_3$	Metílicos (ácidos saturados, oleico e linoleico)

Os sinais de ressonâncias e seus respectivos deslocamentos químicos estão de acordo com os encontrados por Collins, et al. (1967); Guillén e Ruiz (2001); Neto et al. (2004); Guizani et al. (2009) e Belinato (2010). Os espectros dos óleos de amendoim, coco, milho e palma, apresentam os sinais de ressonâncias característicos aos óleos vegetais e diferem na intensidade, consequentemente resultam em diferentes composições graxas e massas molares médias (Tabela 8).

Pelo estudo dos espectros ^1H NMR das amostras dos óleos vegetais, calculou-se as massas molares médias pelo método proposto por Miyake, Yokomizo e Matsuzaki (1998) (Equação 1); o índice de iodo (IV) segundo Nathan (1982) (Equação 2) e a composição graxa de acordo com Guillén e Ruiz (2003) (Equações 3 a 6). Os dados da Tabela 8 apresentam estes resultados.

Tabela 8 – Parâmetros calculados a partir dos espectros integrados de ^1H NMR de óleos vegetais.

Composição graxa (%)	ÓLEOS VEGETAIS				
	Amendoim	Coco	Palma	Milho	Soja
Ácido Linolênico	0,83	traços	1,80	0,70	5,12
Ácido Linoleico	25,92	8,78	3,82	44,65	52,18
Ácido Oleico	53,41	2,52	49,26	38,18	24,05
Ácidos Saturados	19,83	88,70	45,18	16,88	15,90
Índice de iodo (cg I/g)	92,85	33,46	57,36	112,64	124,74
Massa molar média (g/mol)	919,83	709,83	861,18	901,38	898,38

Os valores das massas molares médias obtidos pelo método proposto por Miyake, Yokomizo e Matsuzaki (1998) estão condizentes com os valores reportados na literatura com diferenças entre 2,5 a 3,0% (KODALI 2005).

Jaselskis, Stemm e Johnston (1982); Noh et al. (2002) e Köckritz e Martin (2008) determinaram a composição graxa de óleos vegetais por HPLC e GC (Cromatografia Gasosa). A Tabela 9 apresenta a comparação dos resultados de Jaselskis, Stemm e Johnston (1982) com os resultados calculados neste trabalho, por ^1H NMR para o óleo de soja.

Tabela 9 – Composição graxa a partir de HPLC, GC e ^1H NMR.

Composição graxa (%)	HPLC	GC	^1H NMR
Ácido Linolênico	6,16	6,36	5,12
Ácido Linoleico	53,66	55,01	52,18
Ácido Oleico	23,18	23,90	24,05
Ácidos Saturados	14,71	13,73	15,90

Fonte: Adaptado Jaselskis, Stemm e Johnston (1982).

Os valores das composições graxas calculados por ^1H NMR são condizentes com os valores reportados na literatura por diferentes métodos analíticos, corroborando a eficácia da técnica. Recentemente, Popescu et al. (2014) determinaram a composição graxa por ^1H NMR de 44 amostras, puras ou de combinações binárias de óleos vegetais.

Os valores de índice de iodo em óleos vegetais são classicamente determinados pelo método de análise volumétrica de Wijs (KLEE; BENHAM, 1950;

ARICETTI et al., 2010). Assim, Toscano et al. (2012) obtiveram os valores de índices de iodo para os óleos de soja (123,7cg l/g) e palma (52,5 cg l/g) determinados pelo método Wijs. Prestes et al (2007) calcularam os valores dos índices de iodo para os óleos de amendoim (89 cg l/g), milho (125 cg l/g) e soja (121,cg l/g) a partir da composição graxa dos óleos obtidas por cromatografia gasosa (GC) dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAME). Comparando se os valores de IV reportados na literatura com os calculados, a partir do método proposto por Nathan (1982), indicou-se que o método baseado nos espectros de ^1H RMN é efetivo.

Muitas vezes os valores IV são apresentados como uma faixa de valores, já que o grau de insaturação dos óleos pode variar de acordo com a produção da semente, região de plantio e do tipo de processamento para obtenção dos óleos vegetais (NOH, 2002).

Quanto maior o índice de iodo, maior é a ocorrência de processos oxidativos na molécula dos ácidos graxos insaturados, isto é, menor será a estabilidade termo-oxidativa devido aos hidrogênios alílicos (hidrogênios adjacentes ao carbono da ligação dupla). Moretto e Fett (1998) reportaram que as insaturações presentes na cadeia carbônica dos ácidos graxos, são atacadas por agentes oxidantes como radicais livres, enzimas, metais que atuam como catalisadores dos processos oxidativos.

Analisando as composições graxas das amostras, os resultados sugerem que o óleo de amendoim possui 75% de sua composição graxa de ácidos oleico e saturado. Os óleos de soja e milho apresentaram maiores áreas referentes aos hidrogênios alílicos internos (G) e externos (D). Estes hidrogênios correspondem aos ácidos graxos insaturados (linoleico e linolenico). Os óleos de milho e soja exibiram maiores quantidades de insaturações na cadeia carbônica e elevados IV, indicando que estes óleos são mais susceptíveis aos processos oxidativos, enquanto os óleos de coco e palma apresentaram maiores quantidades de ácidos saturados e melhores estabilidades oxidativas (WILLIAMS; OSBURN, 1949; PORTER et al., 1981; JASELSKIS; STEMM; JOHNSTON, 1982; NOH et al., 2002; PARK; CHANG; LEE, 2010; KIM et al., 2010; Al et al., 2014; KONGBONGA et al., 2014).

A partir das análises das composições graxas, IV e a presença de tocoferóis, sugeriu-se que as amostras de óleos vegetais estudadas apresentam a seguinte tendência de oxidação:

palma < Coco < amendoim < milho < soja.

Com base nestes estudos, decidiram-se por bioformulações à base dos óleos de palma e soja, devido às diferenças entre as estabilidades oxidativas, importância econômica e alta produtividade.

O óleo de palma ocupa atualmente a segunda posição na produção mundial de óleos e gorduras vegetais, atrás somente do óleo de soja, sendo o Brasil um dos principais produtores (AGROPALMA GROUP, 2014).

5.3 Determinação da melhor concentração de antioxidantes pela técnica de análise térmica PDSC

A oxidação e decomposição termo-oxidativa de óleos e gorduras são reações exotérmicas. Assim mudanças entálpicas por calorimetria e por análises térmicas podem ser aplicadas para determinar a estabilidade oxidativa ou a resistência termo-oxidativa dos óleos vegetais (PARDAUIL et al., 2011).

A PDSC (Calorimetria Diferencial Exploratória Pressurizada) é uma das principais técnicas utilizadas para a determinação do estado oxidativo dos ácidos graxos. Este método quando comparado com os métodos tradicionais mostra-se mais vantajoso devido a sua precisão e sensibilidade, menores quantidades de amostras e pela rapidez na produção de resultados (KOWALSKI, 1989,1991).

A Tabela 10 apresenta os resultados das análises por PDSC para os óleos de soja e palma com a adição de diferentes antioxidantes e concentrações.

Tabela 10 – Temperatura inicial de oxidação (OOT) por PDSC.

Concentração de antioxidantes	OOT (°C)	
	Palma	Soja
Isento	182,91	165,85
1% Irganox L109	198,85	176,67
1% Irganox L109 + 0,5% BHA	207,43	190,24
1% Irganox L109 + 0,5% TBHQ	214,57	186,34
1% Irganox L109 + 0,5% GP	217,66	195,77
0,5% Galato de Propila	208,91	175,29

As temperaturas OOT das amostras puras apresentaram aumentos significativos quando adicionados diferentes antioxidantes. A melhora da estabilidade oxidativa dos óleos puros está relacionada à capacidade do antioxidante em retardar os processos de oxidação, assim como os dados sugerem que há sinergia entre os antioxidantes utilizados em combinações binárias (SHERWIN, 1976; OMURA, 1995; ISMAIL; MARJAN; FOONG, 2004; HEINS et al., 2007).

Reda (2011) avaliou a estabilidade dos antioxidantes BHA e TBHQ e verificou-se que o BHA possui um pico endotérmico evidente a 60°C, indicando o ponto de fusão do composto, tornando-se volátil em uma faixa de temperatura de 100 a 240°C, não fornecendo proteção adequada para óleos vegetais em elevadas temperaturas, assim como o TBHQ que iniciou a sua decomposição em 120°C e se decompôs totalmente a 210°C, oferecendo pouca proteção aos óleos vegetais submetidos a longos processos de aquecimento.

Os estudos de PDSC sugerem que os antioxidantes Irganox® L109 e GP são mais efetivos na melhora das estabilidades termo-oxidativas dos óleos de soja e palma, quando utilizados concomitantemente.

Assim, a partir das bioformulações a base dos óleos de soja e palma com a adição conjunta dos antioxidantes Irganox® L109 e galato de propila, desenvolveram-se os estudos de ^1H NMR e viscosidade cinemática, bem como se avaliou as bioformulações como fluidos de resfriamento para têmpera dos aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140.

5.4 Caracterização das bioformulações antes do envelhecimento acelerado

A partir das curvas de integração dos espectros de ^1H NMR de 500 MHz dos óleos de palma e soja e suas respectivas bioformulações (APÊNDICES A e B), a Tabela 11 apresenta a identificação de cada sinal de hidrogênio e os valores das áreas de ressonância.

Tabela 11 – Valores das áreas de ressonâncias dos sinais de hidrogênios obtidos pelo espectro de ^1H NMR de 500 MHz das bioformulações.

Sinal	Área			
	SO	SO _{AX}	PO	PO _{AX}
A	8,79	8,81	2,79	2,82
A'	1,12	1,13	0,56	0,65
B	4,59	4,63	5,23	5,39
C	7,81	7,89	5,13	5,23
D	9,21	9,32	4,89	4,92
E	57,32	58,19	69,17	72,21
F	6,12	6,16	5,61	5,69
F'	0,61	0,66	-	-
G	3,38	3,44	0,57	0,59
J	4,00	4,00	4,00	4,00

A partir dos valores apresentados na Tabela 11, determinou-se a composição graxa baseada no método proposto por Guillén e Ruiz (2003), as massas molares médias segundo Miyake, Yokomizo e Matsuzaki (1998) e o índice de iodo (IV) segundo Nathan (1982). Estes resultados são apresentados nas Tabelas 12 e 13 para as bioformulações a base de palma e soja, respectivamente.

Tabela 12 - Parâmetros calculados a partir dos espectros de ^1H NMR (500 MHz) das bioformulações a base de palma.

Composição graxa (%)	Bioformulações		
	PO	PO _{AX}	Literatura*
Ácidos Saturados	51,0	51,5	39 – 53,5
Ácido Oleico	38,1	37,6	36 – 47
Ácido Linoleico	10,9	10,9	6,5 – 15,0
Ácido Linolênico	-	-	<0,5
Índice de iodo (cg I/g)	42,4	41,7	28 – 59
Massa molar média (g/mol)	833,5	857,8	-

*Fonte: Haryati (1998) - Índice de iodo determinado pelo padrão AOCS por HPLC.

Tabela 13 - Parâmetros calculados a partir dos espectros de ^1H NMR (500 MHz) das bioformulações a base de soja.

Composição graxa (%)	Bioformulações		
	SO	SO _{AX}	Literatura*
Ácidos Saturados	15,0	14,8	4,7 – 19
Ácido Oleico	21,4	20,6	17,7 – 30,8
Ácido Linoleico	54,8	54,9	49 – 57,1
Ácido Linolênico	9,2	9,6	2 – 10,5
Índice de iodo (cg I/g)	124,1	123,1	117 – 143
Massa molar média (g/mol)	898,7	908,1	-

*Fontes: University of Idaho – College of Agricultural and Life Science (2014); Knothe et al. (2006).

Como esperado, os valores apresentados sugerem que as adições percentuais dos antioxidantes não alteram significativamente a composição graxa dos óleos vegetais, com diferenças máximas obtidas na ordem de 4%.

As análises comparativas dos índices de iodo, entre as diferentes bases, indicam que as formulações a base do óleo de palma apresentam melhores estabilidades termo-oxidativa, isto é, os menores IV quando comparados as bioformulações de soja.

Xiao et al. (2010) concluíram que óleos com maiores quantidades de ácidos graxos saturados (ácidos palmítico e esteárico) e/ou monoinsaturados (ácido oleico) são termicamente mais estáveis. Os biofluidos estudados neste trabalho contêm aproximadamente 89% destes ácidos graxos para as formulações a base de palma, enquanto as bioformulações a base do óleo de soja 37%.

Erhan et al. (2006) estudaram amostras de óleos de soja com diferentes concentrações de ácido oleico e concluíram que as amostras com alta concentrações apresentaram menores índices de iodo e maiores temperaturas iniciais de oxidação, isto é, a estabilidade termo-oxidativa dos óleos aumentou a medida que o grau de insaturação diminuiu.

Nos espectros de ressonância (APÊNDICES A e B) não foi possível identificar sinais característicos dos antioxidantes fenólicos, uma vez que a ausência destes sinais pode ser relacionada à sobreposição por outros de maiores intensidades. (GEARHART; STUCKEY, 1955, AIME, 1999).

Os valores das composições graxas e índice de iodo determinadas por métodos convencionais, como a GC e Método de Wijs são reportadas como uma faixa numérica, uma vez que a composição dos óleos vegetais tem influência direta a fatores genéticos, de plantio, colheita e processamento (GLEW et al., 1997; HARYATI et al., 1998; NOH et al., 2002; SAAD; WAI; LIM, 2008; KÖCKRITZ; MARTIN, 2008; BOTINESTEAN, et al., 2012).

Noh et al. (2002) demonstram a relação entre a genética e as composições graxas de quarenta e quatro amostras do óleo de palma e concluíram que variações genéticas diminuem a concentração do ácido esteárico em função da concentração do ácido palmítico. Desta forma, os resultados observados e calculados para os biofluidos são condizentes e corroborados pelos trabalhos de Guillén e Ruiz (2003), Miyake, Yokomizo e Matsuzaki (1998).

5.4.1 Viscosidade cinemática dos fluidos antes do envelhecimento acelerado

As medidas de viscosidade cinemática em função da temperatura podem ser observadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Viscosidade cinemática das formulações estudadas antes do envelhecimento acelerado.

<i>Biofluidos</i>	Viscosidade (cSt)		
	40°C	60°C	100°C
<i>SO</i>	31,51	17,80	7,82
<i>SO_{AX}</i>	31,58	17,79	7,89
<i>PO</i>	40,82	17,15	8,21
<i>PO_{AX}</i>	40,83	17,12	8,27
<i>Fluidos Minerais</i>			
<i>HG</i>	25,29	13,11	4,82
<i>HKM</i>	13,67	7,83	3,22

As viscosidades nos biofluidos e fluidos minerais diminuíram com o aumento da temperatura. Isto acontece devido ao aumento nas quantidades de calor e na movimentação entre as moléculas, reduzindo as forças intermoleculares e facilitando a fluidez, consequentemente diminuindo a viscosidade (SANTOS; SANTOS; SOUZA, 2005).

Fasina et al. (2006) estudaram a viscosidade de óleos vegetais em faixas de temperaturas de 35 a 180°C e concluíram que a viscosidade diminui exponencialmente com a temperatura.

Os fluidos minerais HG e HKM apresentam menores valores de viscosidades entre todos fluidos avaliados.

O SO e SO_{AX} apresentaram os menores valores de viscosidade a 40°C em relação ao PO e PO_{AX}. Este comportamento é justificado pela concentração de ácidos graxos saturados e monoinsaturados, quanto menor a concentração destes ácidos, menor é a viscosidade do óleo (FASINA et al., 2006).

As bioformulações SO_{AX} e PO_{AX} apresentaram valores de viscosidades similares aos óleos puros, a adição dos antioxidantes Irganox® L109 e galato de propila não alteraram as propriedades de viscosidade dos óleos.

A Figura 51 apresenta o comportamento das viscosidades dos óleos vegetais, minerais e das bioformulações em função das temperaturas analisadas.

Figura 51 – Comportamento da viscosidade cinemática dos diferentes fluidos.

Analisando o comportamento das viscosidades em função da temperatura fica evidente que o aumento da temperatura resulta na diminuição da viscosidade, como esperado.

O índice de viscosidade (VI) exprime as mudanças de viscosidade com a mudança da temperatura, quanto maior o VI de um óleo menor será a alteração da viscosidade com a temperatura.

A comparação entre o índice de viscosidade dos biofluidos estudados é apresentada na Figura 52.

Os SO, SO_{AX} e os biofluidos de palma, apresentaram os maiores valores de VI e indicam menores variações das viscosidades em função da temperatura, comportamento este reportado na literatura, devido as fortes ligações intermoleculares entre as moléculas do triacilglicerídeos, presentes nos óleos vegetais. (QUINCHIA et al., 2010).

Os valores de VI estão de acordo com os valores reportados na literatura (ABOLLÉ; KOUAKOU; PLANCHE, 2009; ESTEBAN et al., 2012; QUINCHIA et al., 2014).

Figura 52 – Análise comparativa do índice de viscosidade (VI) entre os biofluidos e os fluidos derivados de petróleo.

5.4.2 Curvas de resfriamento dos fluidos à temperatura de 60°C, antes do envelhecimento acelerado

As Figuras 53 e 54 apresentam as curvas e taxas de resfriamento a 60°C dos óleos de palma, soja e suas respectivas bioformulações antes do envelhecimento acelerado, em comparação com os fluidos minerais. Os parâmetros de resfriamento são apresentados na Tabela 15.

Os fluidos a base de soja SO e SO_{AX} apresentaram as menores camadas de vapor entre os fluidos estudados, como observado na Figura 53. Isso também pode ser evidenciado pelas maiores temperaturas T_{A-B} (temperatura de Leidenfrost) mostradas na Tabela 15. As camadas de vapor destes fluidos romperam-se respectivamente, a 790°C, em 5,0 segundos para o SO e 786°C, em 6,6 segundos para o SO_{AX}, enquanto que para os fluidos derivados do petróleo as temperaturas de rompimento do primeiro estágio ficaram em 715°C para o HG e 770°C para o HKM.

Os dados comparativos entre os tempos de rompimento das camadas de vapor sugerem que a adição dos antioxidantes promove um atraso de aproximadamente 2 segundos no tempo da taxa de resfriamento dos óleos vegetais.

Os tempos de rompimento das camadas de vapor do SO e SO_{AX} é praticamente a metade do tempo observado para o HG.

É importante observar que os fluidos HG e HKM, apesar de serem fluidos minerais, apresentam uma grande diferença na camada de vapor. O HKM não apresenta o estágio A de uma forma tão efetiva quanto o HG.

As análises da curva de resfriamento junto aos dados de viscosidades sugerem que os fluidos HG e HKM não possuem a mesma base de formulação. O fluido HKM apresentou a maior taxa de resfriamento, este resultado está de acordo com os dados fornecidos do fabricante que classificam HKM como um fluido super-acelerado. Fluidos super-acelerados apresentam em sua composição um pacote de aditivos capazes de reduzir e/ou eliminarem a camada de vapor e proporcionar um aumento na taxa máxima de resfriamento (CR_{max}).

Tabela 15 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 60°C, sem agitação, para os fluidos antes do envelhecimento acelerado.

Parâmetros de Resfriamento (60°C)	<i>Biofluidos</i>				<i>Fluidos Derivados de petróleo</i>	
	<i>SO</i>	<i>SO_{AX}</i>	<i>PO</i>	<i>PO_{AX}</i>	<i>HG</i>	<i>HKM</i>
T_{A-B} (°C)	790	786	683	704	715	770
t_{A-B} (s)	5,0	6,6	16,6	14,5	14,4	8,8
CR_{A-B} (°C/s)	57	44	26	28	20	35
T_{max} (°C)	699	688	591	593	625	582
t_{max} (s)	7,6	9,7	19,6	18,3	17,6	14,0
CR_{max} (°C/s)	92	93	88	92	102	115
$CR_{700}^{\circ C}$ (°C/s)	92	92	26	28	38	68
$CR_{300}^{\circ C}$ (°C/s)	6,6	6,6	28	27	6	34
$CR_{200}^{\circ C}$ (°C/s)	2,6	2,6	9,3	6,0	2,6	10

Os fluidos PO e PO_{AX} apresentaram as maiores camadas de vapor e ocorrem nas temperaturas de 683°C e 704°C, respectivamente. As análises das curvas das taxas de resfriamento estão em concordância com as viscosidades destes fluidos, os óleos com maiores viscosidades a 40°C apresentam menores molhabilidades e consequentemente tempos maiores da camada de vapor (TOTTEN; BATES; CLINTON, 2003; FERNANDES; PRABHU, 2008).

Figura 53 – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 60°C, sem agitação.

Figura 54 – Curvas das taxas de resfriamento obtidas a 60°C, sem agitação.

A taxa de resfriamento a 700°C é um dos principais parâmetros e é desejável maximizar a velocidade de resfriamento nesta temperatura para evitar a formação de perlita. (TOTTEN; BATES; CLINTON, 2003).

O SO e o SO_{AX} apresentaram valores consideravelmente maiores de CR₇₀₀°C entre todos os fluidos. Este comportamento indica que os resfriamentos nestes fluidos ocorrem predominantemente por convecção, como observado nos trabalhos de Farah, 2002; Souza et al., 2009; Said et al., 2013.

Os biofluidos apresentam os menores valores de CR_{max}. Os resultados obtidos corroboram que os fluidos a base de óleos vegetais apresentam características físico-químicas como molhabilidade diferentes dos fluidos minerais.

Nas taxas CR₃₀₀ e CR₂₀₀ é imprescindível que haja a diminuição da taxa de resfriamento, os fluidos PO, PO_{AX} e HKM obtiveram as maiores taxas de resfriamento, o que pode promover maiores tendências no surgimento de trincas e distorções no aço.

O fluido SO apresentou uma taxa de resfriamento relativamente baixa em CR₃₀₀°C e CR₂₀₀°C, iguais a do fluido HG.

5.4.3 Curvas de resfriamento dos fluidos à temperatura de 100°C, antes do envelhecimento acelerado

As curvas e taxas de resfriamento a 100°C dos óleos de palma, soja e suas respectivas bioformulações antes do envelhecimento acelerado, em comparação com os fluidos minerais são apresentadas nas Figuras 55 e 56.

Os parâmetros de resfriamento são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 100°C, sem agitação, para os fluidos antes do envelhecimento acelerado.

Parâmetros de Resfriamento (100°C)	Biofluidos				Fluidos Derivados de petróleo	
	SO	SO _{AX}	PO	PO _{AX}	HG	HKM
T _{A-B} (°C)	847	831	812	747	710	687
t _{A-B} (s)	4,31	5,06	5,80	9,66	8,80	16,48
CR _{A-B} (°C/s)	44	42	40	36	18	24
T _{max} (°C)	702	692	633	630	618	585
t _{max} (s)	8,3	9,0	9,9	12,9	10,6	19,5
CR _{max} (°C/s)	100	106	98	98	77	118
CR _{700°C} (°C/s)	98	105	109	72	23	26
CR _{300°C} (°C/s)	4,06	4,60	4,82	7,69	3,68	27,9
CR _{200°C} (°C/s)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,8	6,0

Figura 55 – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 100°C, sem agitação.

Figura 56 – Curvas das taxas de resfriamento obtidas a 100°C, sem agitação.

O estágio de camada de vapor de uma maneira geral tornou-se menos prolongado, com maiores temperaturas de Leidenfrost para os fluidos vegetais, quando comparados à condição de 60°C resultando em maiores CR_{max} e $CR_{700^{\circ}C}$ (Figura 56). O fluido HKM apresentou uma camada de vapor mais efetiva com o t_{A-B} duas vezes maior que o tempo de rompimento da camada a 60°C, resultando em uma menor taxa de resfriamento a 700°C (Figura 57).

Entre os fluidos minerais observou-se o mesmo comportamento que em 60°C, o fluido HKM apresentou as maiores taxas de resfriamentos comparado ao fluido HG (Figura 58). Este resultado indica que os fluidos minerais são indicados para diferentes temperaturas de trabalho de têmpera.

As curvas e taxas de resfriamento em função das temperaturas de banho são melhores observadas nas Figuras 57 a 62 que apresentam as curvas de resfriamento das formulações.

Figura 57 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do fluido derivado de petróleo HKM em função da temperatura de banho.

Figura 58 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do fluido derivado de petróleo HG em função da temperatura de banho.

Nos óleos de soja (SO) e palma (PO) e nos fluidos SO_{AX} PO_{AX} a 100°C houveram as reduções do primeiro estágio, o que resultou no aumento das taxas de resfriamento em CR_{max} e CR_{700°C}, nas temperaturas de 300 e 200°C observou-se taxas de resfriamento menores, resultado desejado como discutido anteriormente (Figuras 59 a 62).

Figura 59 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do óleo de soja (SO) em função da temperatura de banho.

Figura 60 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do óleo de palma (PO) em função da temperatura de banho.

Figura 61 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento da bioformulação PO_{AX} em função da temperatura de banho.

Figura 62 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento da bioformulação SO_{AX} em função da temperatura de banho.

Os fluidos HKM, SO e PO_{AX} apresentaram as menores variações das taxas máximas de resfriamento com a mudança da temperatura. Enquanto o HG exibiu a maior variação da taxa máxima, indicando que mesmo em um fluido a base de petróleo, a mudança da temperatura é um fator limítrofe na faixa de temperatura de trabalho do HG. Esse comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 63.

Figura 63 – Variação da taxa máxima de resfriamento (CR_{max}) dos fluidos em função da mudança da temperatura de 60°C para 100°C.

5.5 Envelhecimento acelerado

5.5.1 Caracterização das bioformulações a base dos óleos de soja e palma após do envelhecimento acelerado.

Os biofluidos a base de óleos vegetais podem oferecer vantagens ambientais significativas a respeito de biodegradabilidade. No entanto, uma consequência direta da sua composição graxa é oxidar mais rapidamente quando comparados a fluidos derivados do petróleo (COLZATO et al., 2008).

As Tabelas 17 a 20 apresentam os resultados a partir das curvas de integração dos espectros de 1H NMR de 500 MHz das bioformulações a base dos óleos de palma e soja, antes e após o envelhecimento acelerado durante 48 horas (APÊNDICES C e D).

A análise da Tabela 17 e 18 indica a redução das áreas dos sinais referentes às insaturações presentes nos ácidos graxos do óleo de palma. Após o envelhecimento acelerado o óleo de palma sem a adição dos antioxidantes teve completa oxidação do ácido linoleico e aumento no teor de óleos saturados.

As bioformulações apresentaram as mesmas composições graxas, evidenciando a atividade dos antioxidantes utilizados.

Tabela 17 – Valores das áreas de ressonâncias dos sinais de hidrogênios obtidos pelo espectro de ^1H NMR de 500 MHz das bioformulações de palma antes e após envelhecimento acelerado.

Sinal	Área			
	PO	PO _{ENV}	PO _{AX}	POA _{ENV}
A	4,32	2,01	4,33	4,32
A'	0,76	0,86	0,76	0,74
B	6,93	6,81	6,95	6,93
C	7,38	4,41	7,41	7,30
D	7,32	7,77	7,34	7,29
E	73,16	69,78	73,48	73,06
F	9,54	9,66	9,63	9,63
F'	-	-	-	-
G	0,72	0	0,69	0,69
J	4,00	4,00	4,00	4,00

Tabela 18 - Parâmetros calculados a partir dos espectros de ^1H NMR (500 MHz) das bioformulações a base de palma antes e após envelhecimento acelerado.

Composição graxa (%)	Bioformulações de palma			
	PO	PO _{ENV}	PO _{AX}	POA _{ENV}
Ácidos Saturados	46,75	67,62	46,69	47,33
Ácido Oleico	42,86	32,38	43,38	42,71
Ácido Linoleico	10,39	-	9,92	9,95
Ácido Linolênico	-	-	-	-
Massa molar média (g/mol)	946,40	870,19	950,01	945,67

Assim como no óleo de palma envelhecido, o óleo de soja apresentou maiores teores de ácidos saturado e oleico e reduções significativas dos ácidos linoleico e linolenico (Figura 19 e Tabela 20).

Tabela 19 – Valores das áreas de ressonâncias dos sinais de hidrogênios obtidos pelo espectro de ^1H NMR de 500 MHz das bioformulações de soja antes e após envelhecimento acelerado.

Sinal	Área			
	SO	SO _{ENV}	SO _{AX}	SOA _{ENV}
A	8,79	6,22	8,81	8,79
A'	1,12	0,42	1,13	0,94
B	4,59	4,61	4,63	4,41
C	7,81	6,22	7,89	7,93
D	9,21	9,11	9,32	9,28
E	57,32	57,13	58,19	57,61
F	6,12	6,11	6,16	6,02
F'	0,61	0,36	0,66	0,92
G	3,38	1,76	3,44	3,44
J	4,00	4,00	4,00	4,00

Tabela 20 - Parâmetros calculados a partir dos espectros de ^1H NMR (500 MHz) das bioformulações a base de soja antes e após envelhecimento acelerado.

Composição graxa (%)	Bioformulações de soja			
	SO	SO _{ENV}	SO _{AX}	SOA _{ENV}
Ácidos Saturados	14,92	32,54	14,79	10,09
Ácido Oleico	20,50	38,36	19,92	21,44
Ácido Linoleico	55,51	27,05	54,94	51,49
Ácido Linolênico	9,06	5,56	9,68	13,26
Massa molar média (g/mol)	898,38	839,25	907,23	901,26

A Figura 64 apresenta o espectro do óleo de soja após 48 horas de envelhecimento acelerado com as reduções das áreas dos sinais referentes as insaturações. No entanto, não é possível verificar sinais característicos aos produtos de oxidação.

Figura 64 – Espectro de ^1H NMR (500 MHz) do óleo de soja após envelhecimento acelerado durante 48 horas.

A formação de produtos de oxidação é relativamente lenta, mesmo nas condições aplicadas neste trabalho. Os hidroperóxidos derivados da oxidação de óleos e gorduras vegetais têm os deslocamentos químicos na região de 8,5 ppm, 6,0 ppm e 4,35 ppm de acordo com a Tabela 21 (GUILLÉN; RUIZ, 2001).

Tabela 21 – Deslocamentos químicos dos sinais de ^1H NMR dos produtos de oxidação de óleos vegetais.

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição
8,4 – 8,9	-OOH grupo hidroperóxido
5,45; 5,58; 6,00 e 6,56	-CH=CH-CH=CH-dienos conjugados <i>cis,trans</i>
5,75 e 6,25	-CH=CH-CH=CH-dienos conjugados <i>cis,trans</i>
4,35	>CH-OOH

Fonte: Guillén e Ruiz (2001).

Na região de deslocamento igual a 4,35 ppm encontram-se os sinais referentes aos hidrogênios metilenos do glicerol, sobrepondo um dos sinais dos produtos de oxidação. Enquanto nas regiões de 8,5 ppm e 6,0 ppm não se observam os sinais referentes aos grupos hidroperóxidos e dienos conjugados *cis* e *trans*.

Colzato et al. (2008) estudaram os espectros de ^1H NMR dos óleos oxidados de canola, macadâmia e do azeite de oliva. Após termo-oxidação induzida por 30 dias, os autores não observaram a formação dos sinais referentes aos produtos de oxidação para o azeite de oliva. Nos óleos de canola e macadâmia foi observada a formação de dienos conjugados após o décimo dia em 5,58 ppm.

Guillén e Ruiz (2001) reportaram que no óleo de soja termicamente oxidado a 72 °C durante 69 horas, os espectros de ^1H NMR exibem sinais a 8,58; 8,63 e 8,65 ppm referentes ao grupo hidroperóxido.

Nos espectros obtidos para os óleos de palma, soja e suas respectivas bioformulações não se observaram os sinais característicos dos produtos de oxidação. A ausência destes sinais pode ser suprimida por sinais de maiores intensidades referentes à composição graxa dos óleos ou pela atividade dos antioxidantes nas bioformulações (INGOLD, 1961; ZHU; ZHANG; FRY, 1997; LUCARINI; MUGNAINI; PEDULLI, 2001; ROHRBACH; HAMBLIM; RIBEAUD, 2006).

Nos espectros dos óleos de palma e soja observam-se reduções significativas das áreas dos sinais de ressonância, resultando em diferentes composições graxas.

No óleo de palma houve reduções de 24,5% no teor de ácido oleico, total do ácido linoleico, e o aumento de 44,6% no teor de ácidos saturados. Assim, também no óleo de soja observaram-se as reduções de 51,3% e 38,6% nos teores dos ácidos linoleico e linolenico, respectivamente, e o aumentos de 118,1% no teor de ácidos saturados e 87,12% teor de ácido oleico. Os trabalhos de Claxson et al. (1994) e Haywood et al. (1995) concluíram que os óleos vegetais ricos em grupos acil poli-insaturados após termo-oxidação experimentam altos níveis de ácidos saturados e mono-insaturados, ratificando os resultados obtidos.

Em contrapartida, após o envelhecimento acelerado das bioformulações, observou-se que as composições graxas foram pouco afetadas. Essa constatação indica que os antioxidantes foram efetivos na melhora da estabilidade termo-oxidativa dos óleos vegetais. Os estudos de Gearhar e Stucket (1955); Zhang, Shin e Shin (2007); Aluyor e Ori-Jesus (2008), Souza et al., 2009, Souza et al., (2011), Belinato et al., (2011), Marques (2012) e Souza et al., (2013) corroboram estes resultados.

Gearhart e Stucket (1955) estudaram a comparação de antioxidantes fenólicos em óleos vegetais comestíveis e concluíram que alguns antioxidantes primários, quando utilizados em combinações com outros antioxidantes atuam como

sinergistas, potencializando a atividade antioxidante e inibindo a formação de produtos de oxidação.

Zhang; Shi; Shi (2007) desenvolveram o estudo teórico da auto-oxidação de ácidos graxos e a atividade antioxidante de compostos fenólicos. De acordo com esses estudos, quanto menor a energia de dissociação da ligação O-H mais efetivos são os compostos fenólicos na atividade antioxidante dos ácidos graxos. Os antioxidantes atuam na inibição do radical alquil livres (C_nH_{2n+1})- na etapa de iniciação ou propagação da oxidação. Na fase de propagação funcionam principalmente como doadores de oxigênio formando compostos estáveis (ALUYOR; ORI-JESUS, 2008).

5.5.2 Viscosidade cinemática das bioformulações e dos fluidos minerais após do envelhecimento acelerado

As medidas de viscosidade cinemática em função da temperatura dos fluidos após envelhecimento acelerado de 48 horas podem ser observadas na Tabela 22.

Tabela 22 – Viscosidade cinemática dos fluidos após envelhecimento acelerado.

Biofluidos	Viscosidade (cSt)		
	40 °C	60 °C	100 °C
<i>SO_{ENV}</i>	46,96	19,85	10,34
<i>SOA_{ENV}</i>	31, 72	17,68	8,02
<i>PO_{ENV}</i>	46,24	18,32	9,12
<i>POA_{ENV}</i>	40,87	17,34	8,39
<i>Fluidos Minerais</i>			
<i>HG_{ENV}</i>	25,31	13,0	4,82
<i>HKM_{ENV}</i>	13,76	7,86	4,81

Assim, como nas amostras antes do envelhecimento acelerado, os fluidos analisados apresentaram diminuição das viscosidades com o aumento da temperatura. O comportamento da viscosidade dos fluidos antes e após o envelhecimento é mostrado nas Figuras 65 a 66.

Figura 65 – Comportamento da viscosidade cinemática dos fluidos de soja.

Figura 66 – Comportamento da viscosidade cinemática dos fluidos de palma.

Os óleos de palma e soja sem a presença dos antioxidantes apresentaram os maiores valores de viscosidade e menores massas molares médias, indicando que ocorre a formação de produtos de oxidação de massas molares inferiores a do

triacilglicerídeo, ocorreram mudanças efetivas nas composições graxas destes óleos (INGOLD, 1961; GUILLÉN; RUIZ, 2001).

Os fluidos minerais apresentaram os mesmos comportamentos de viscosidade antes e após o envelhecimento acelerado como se observa na Figura 67.

Figura 67 – Comportamento da viscosidade cinemática dos fluidos derivados de petróleo.

A Figura 68 apresenta a variação de viscosidade em porcentagem apenas dos fluidos vegetais.

Figura 68 – Comparação da variação de viscosidade entre os fluidos vegetais antes e após envelhecimento acelerado.

Os óleos oxidados de palma (PO_{ENV}) e soja (SO_{ENV}) apresentaram os maiores valores de viscosidade nas temperaturas avaliadas. Este comportamento é justificado pela diminuição das insaturações e a formação de hidroperóxidos e outros produtos de degradação, formando compostos voláteis como monômeros cíclicos e dímeros de alto peso molecular (BAILEY, 1951; KOWALSKI et al., 1997; MORETTO; FETT, 1998). No entanto, nas bioformulações a adição dos antioxidantes fenólicos mostrou-se efetiva, já que os valores de viscosidade antes e após a termo-oxidação possuem diferenças inferiores a 1%.

Igwe (2003) estudou o efeito da temperatura na viscosidade do óleo de soja e verificou que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura conforme esperado.

As viscosidades dos fluidos HG e HKM não sofreram alterações após a oxidação acelerada, demonstrando a grande estabilidade termo-oxidativa destes fluidos a base de óleo mineral.

Os valores de viscosidade para os óleos de palma e soja estão condizentes com os valores encontrados na literatura e as adições dos antioxidantes fenólicos resultaram na melhora das estabilidades termo-oxidativas avaliadas pela viscosidade, uma característica importante a um possível fluido de tempera.

A viscosidade está diretamente relacionada à habilidade de transferência de calor entre o meio de resfriamento e o aço que será temperado. (NOUREDDINI; TEOH; CLEMENTS, 1992; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; IGWE, 2003; KESHVADI et al., 2011; MARQUES; 2012; ESTEBAN et al., 2012; TOSCANO et al., 2012).

Analisando amostras de óleos de soja com a adição conjunta dos antioxidantes Irganox® L109 e Irganox® L57, Souza (2013) observou-se aumentos significativos nas viscosidades. Após 48 horas as formulações com 0,7% de Irganox® L109 + 0,3% L57 e 0,5% de Irganox® L109 + 0,5% de Irganox® L57 apresentaram aumentos respectivos de 512% e 913% nas viscosidades. Esses dados sugerem que os antioxidantes não apresentaram atividade sinérgica.

As análises comparativas dos dados obtidos das composições graxas das amostras dos fluidos e a variações das viscosidades indicam que a adição dos antioxidantes Irganox® L109 e galato de propila foi eficiente e apresentam atividade sinérgica. Após 48 horas de termo-oxidação acelerada, as composições graxas e as viscosidades das bioformulações permaneceram semelhantes às condições iniciais.

5.5.3 Curvas de resfriamento dos fluidos à temperatura de 60°C, após o envelhecimento acelerado

A Tabela 23 apresenta os parâmetros de resfriamento dos fluidos a 60°C após o envelhecimento acelerado.

Tabela 23 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 60 °C e sem agitação, para fluidos após envelhecimento acelerado.

Parâmetros de Resfriamento (60°C)	<i>Biofluidos</i>				<i>Fluidos derivados de petróleo</i>	
	SO_{ENV}	SOA_{ENV}	PO_{ENV}	POA_{ENV}	HG_{ENV}	KHM_{ENV}
T_{A-B} (°C)	804	ND	811	748	722	805
t_{A-B} (s)	5,93	ND	5,88	9,17	13,38	7,15
CR_{A-B} (°C/s)	25	ND	24	21	10	19
T_{max} (°C)	707	735	678	655	608	614
t_{max} (s)	8,29	6,54	9,44	12,02	17,28	12,59
CR_{max} (°C/s)	114	105	102	82	102	112
$CR_{700}^{\circ C}$ (°C/s)	106	109	101	69	42	83
$CR_{300}^{\circ C}$ (°C/s)	4,67	4,69	5,26	5,27	4,37	5,86
$CR_{200}^{\circ C}$ (°C/s)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8

O envelhecimento acelerado promoveu o aumento da T_{A-B} , CR_{max} e $CR_{700}^{\circ C}$ e consequentemente as reduções da camada de vapor e das $CR_{300}^{\circ C}$ dos fluidos, exceto para o SOA_{ENV} onde o estágio A não foi observado (Figura 69), onde o resfriamento ocorreu de forma convectiva.

No óleo de palma o envelhecimento traz uma redução maior da camada de vapor quando não há a presença do antioxidante e uma redução mais significativa da taxa máxima (Figura 70).

Figura 69 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento dos fluidos de soja antes e após envelhecimento acelerado durante 48 horas.

Figura 70 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento dos fluidos de palma antes e após envelhecimento acelerado durante 48 horas.

No fluido HG o envelhecimento acelerado não alterou significativamente as propriedades de resfriamento quando comparadas com os parâmetros iniciais. No entanto, o fluido HKM apresentou variações bruscas nas taxas a 300°C como mostrado na Figura 71.

Figura 71 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento dos fluidos HG e HKM antes e após envelhecimento acelerado durante 48 horas.

5.5.4 Curvas de resfriamento dos fluidos à temperatura de 100°C, após o envelhecimento acelerado

A Figura 72 apresenta as taxas de resfriamento dos fluidos a 100°C, e a Tabela 24, apresenta um resumo dos parâmetros de ambas, as curvas e taxas de resfriamento.

De uma maneira geral não há variações significativas de comportamento entre os óleos vegetais envelhecidos e ensaiados a 60°C e 100°C.

As maiores variações são observadas no fluido mineral HG_{ENV}, que a 100°C teve a camada de vapor reduzida praticamente em 8 segundos.

Tabela 24 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 100°C e sem agitação, para fluidos após envelhecimento acelerado.

Parâmetros de Resfriamento (100°C)	Biofluidos				Fluidos derivados de petróleo	
	SO_{ENV}	SOA_{ENV}	PO_{ENV}	POA_{ENV}	HG_{ENV}	KHM_{ENV}
T_{A-B} (°C)	819,70	ND	826,80	821,29	707,10	697,98
t_{A-B} (s)	5,56	ND	5,08	5,09	15,64	15,92
CR_{A-B} (°C/s)	28,49	ND	23,13	19,45	10,39	11,80
T_{max} (°C)	707,61	755,78	675,65	684,74	613,68	523,12
t_{max} (s)	8,03	6,27	10,12	10,12	18,16	19,45
CR_{max} (°C/s)	110	119	110	97	100	115
$CR_{700}^{\circ C}$ (°C/s)	110	110	105	95	24	42
$CR_{300}^{\circ C}$ (°C/s)	4,68	4,68	4,68	4,68	4,68	4,68
$CR_{200}^{\circ C}$ (°C/s)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

As Figuras 73 e 74 apresentam resumidamente as variações em relação às temperaturas de 60 °C e 100°C, dos parâmetros de resfriamento dos fluidos $CR_{700}^{\circ C}$, CR_{Max} , $CR_{300}^{\circ C}$ e $CR_{200}^{\circ C}$ nas condições iniciais e após 48 horas de envelhecimento acelerado, discutidos anteriormente.

Figura 72 – Curvas de taxas de resfriamento obtidas à temperatura de 100°C, após envelhecimento acelerado.

Figura 73 – Comparação entre as taxas de resfriamento máxima (CR_{max}) dos fluidos antes e após envelhecimento acelerado em função da temperatura do banho.

Figura 74 – Comparação entre as taxas de resfriamento a 300 $^{\circ}C$ ($CR_{300^{\circ}C}$) dos fluidos antes e após envelhecimento acelerado em função da temperatura do banho.

Na faixa de transformação martensítica ($\pm 300^{\circ}\text{C}$) observou-se o mesmo comportamento para os fluidos envelhecidos com baixas taxas de resfriamento, favorecendo o controle de distorções. Porém, o HKM antes do envelhecimento apresentou maiores taxas de resfriamento.

5.5.5 Coeficiente de transferência de calor – Método Inverso

Os coeficientes de transferência de calor foram simulados pelo programa QuenchLab em função da temperatura média superficial para cada fluido, por meio das respectivas curvas de resfriamento a 60°C e 100°C . Esses dados foram obtidos em parceria com Cremonini (2014) nas condições antes e após o envelhecimento acelerado.

Analisando a Figura 75 observou-se que o fluido HKM em 60°C apresentou o maior pico de transferência de calor ($4316 \text{ W/m}^2\text{C}$).

No entanto, é interessante que a transferência de calor ocorra mais rapidamente nas temperaturas onde ainda há possibilidade de formar estruturas de menores durezas como a ferrita, perlita e bainita. Nesse sentido o óleo vegetal de palma e sua respectiva formulação tiveram um bom desempenho, apresentando coeficientes de transferência de calor com valores altos numa faixa de temperatura onde as transformações por difusão ainda são possíveis.

Os coeficientes máximos de transferência de calor dos fluidos de óleos vegetais ocorreram em temperaturas superficiais mais elevadas que os fluidos derivados do petróleo, comportamento semelhante ao observado nos banhos a 60°C e a 100°C (Figuras 76 e 77).

Figura 75 – Coeficientes de transferência de calor em função da temperatura. Temperatura do banho de 60°C, sem agitação antes do envelhecimento acelerado.

Figura 76 – Coeficientes de transferência de calor em função da temperatura. Temperatura do banho de 100°C, sem agitação antes do envelhecimento acelerado.

Os óleos vegetais e suas formulações após o envelhecimento acelerado apresentaram valores máximos dos coeficientes de transferência de calor (banho a 100°C) maiores do que no banho a 60°C e com comportamento similar em termos de faixa de temperatura onde esses valores ocorrem. Na faixa de 100°C a 250°C é possível observar ruídos nas curvas de transferência de calor. (Figura 77 e 78).

Figura 77 – Coeficientes de transferência de calor em função da temperatura. Temperatura do banho de 60°C, sem agitação após o envelhecimento acelerado.

Figura 78 – Coeficientes de transferência de calor em função da temperatura. Temperatura do banho de 100°C, sem agitação após envelhecimento acelerado.

Os anexos de E a I apresentam diferentes comparações das curvas e taxas de resfriamento dos fluidos antes e após o envelhecimento acelerado.

5.6 Tratamento térmico de têmpera

5.6.1 Análise da dureza e microestruturas

A Figura 79 e Tabela 25 apresentam as comparações entre as curvas em U, obtidas a partir das médias das medidas de dureza dos corpos de prova dos aços AISI/SAE 1045 com 15mm de diâmetro, para os diferentes fluidos analisados.

Os valores de dureza foram tratados estatisticamente pelo Teste t de Student para avaliar as diferenças entre as medidas obtidas (APÊNDICE J a N).

É possível observar que as bioformulações a partir do óleo de soja produziram os menores valores de dureza para o aço AISI/SAE 1045, atingindo valores superficiais de $44 \pm 0,07$ HRC e no centro de $38,4 \pm 0,05$ a $40,2 \pm 0,14$ HRC.

Figura 79 – Curvas em U, para os fluidos antes e após o envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 1045.

Tabela 25 – Comparação dos valores médios das durezas entre os fluidos antes do envelhecimento acelerado, aferidas em diferentes posições do corpo de prova. Aço AISI/SAE 1045.

Fluidos de resfriamento	Dureza média (HRC)							
	Posição na barra							
	Superfície	σ^*	1/2 R	σ	1/4 R	σ	Centro	σ
Sem têmpera	23,01	0,05	22,91	0,07	22,72	0,08	22,5	0,05
SO_{AX}	44,0	0,07	41,5	0,07	40,8	0,07	40,2	0,14
SOA_{ENV}	43,9	0,21	40,6	0,14	40,4	0,12	39,8	0,07
PO_{AX}	48,6	0,14	46,2	0,23	45,8	0,21	45,5	0,07
POA_{ENV}	48,1	0,07	45,9	0,05	44,2	0,09	44,1	0,11
HG	48,3	0,07	47,0	0,14	47,0	0,14	46,9	0,22
HG_{ENV}	48,1	0,14	46,9	0,15	46,6	0,04	46,4	0,05
HKM	49,6	0,14	47,7	0,21	47,6	0,15	47,3	0,07
HKM_{ENV}	49,8	0,28	46,8	0,07	46,3	0,07	46,1	0,07

* Desvio padrão das medidas.

As Figuras 80 e 81 apresentam as microestruturas da superfície e do centro respectivamente, e são representativas das condições dos fluidos novos e envelhecidos. É evidente a presença de outras fases (perlita e bainita) junto a martensita. Em comparação com o atlas do Instituto Max-Planck sugere-se que para esses níveis de dureza a microestrutura é composta por aproximadamente 60% de martensita e 40% de outras fases (perlita e bainita).

Figura 80 – Microestrutura da superfície do corpo de prova do aço AISI/SAE 1045 tratado com SO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%.

Figura 81 – Microestrutura do centro do corpo de prova do aço AISI/SAE 1045 tratado com SO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%.

No caso das formulações do óleo de palma, verifica-se que as curvas em U tem comportamento similar às dos óleos minerais, sendo a menor dureza de centro encontrada de 44 HRC para o POA_{ENV} e a maior dureza de 48 HRC para o óleo mineral HKM. As Figuras 82, 83 e 84 são representativas das situações de têmpera das formulações do óleo de palma.

A microestrutura do centro da amostra temperada com POA_{ENV} apresenta uma diminuição da porcentagem de martensita (fase clara), responsável pela menor dureza encontrada (Figura 82).

A Figura 84 ilustra a microestrutura da superfície da amostra do aço AISI/SAE 1045 temperada com PO_{AX} . Verifica-se maior porcentagem de martensita (fase clara) em relação à fase escura (perlita e bainita), promovendo assim maior dureza comparativamente à microestrutura do centro (Figura 83), onde se observa um aumento da presença de perlita e bainita.

Esse comportamento metalúrgico encontra-se em concordância com os valores dos coeficientes de transferência de calor discutidos anteriormente.

Figura 82 – Microestrutura do centro do corpo de prova do aço AISI/SAE 1045 tratado com POA_{ENV} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%.

Figura 83 – Microestrutura da superfície do corpo de prova do aço AISI/SAE 1045 tratado com POA_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%.

Figura 84 – Microestrutura do corpo de prova do aço AISI/SAE 1045 tratado com PO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%.

A Figura 85 e a Tabela 26 ilustram os perfis de dureza do aço AISI/SAE 4140 com 20mm de diâmetro.

Diferentemente do comportamento do aço AISI/SAE 1045 em que se observou um comportamento distinto das formulações de soja quando comparadas com as demais, neste caso não houve distinção clara de comportamentos. Isso é explicado pela maior temperabilidade do aço AISI/SAE 4140. No estado sem envelhecimento o comportamento da formulação do óleo de palma produziu a menor dureza de centro, por volta de 51 HRC. Entretanto, metalurgicamente variações de 2 HRC não são significativas em termos de microestruturas geradas. Nas superfícies, a maior dureza encontrada foi de 56 HRC e a menor de 54 HRC. Desta maneira as microestruturas observadas são praticamente as mesmas, sendo destacadas nas Figuras 86 e 87 para o centro e a superfície respectivamente. Os apêndices O a R trazem diferentes comparações entre as curvas em U.

Figura 85 – Curvas em U, para os fluidos antes e após o envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 4140.

Tabela 26 – Comparação dos valores médios das durezas entre os fluidos antes do envelhecimento acelerado, aferidas em diferentes posições do corpo de prova. Aço AISI/SAE 4140.

Fluidos de resfriamento	Dureza média (HRC)							
	Posição na barra							
	Superfície	σ^*	1/2 R	σ	1/4 R	σ	Centro	σ
Sem têmpera	33,01	0,21	32,51	0,14	31,72	0,14	30,5	0,05
SO _{AX}	56,5	0,13	55,1	0,05	54,5	0,17	53,5	0,10
SOA _{ENV}	53,4	0,17	50,2	0,21	49,7	0,14	49,3	0,06
PO _{AX}	53,8	0,32	52,6	0,31	51,5	0,07	51,3	0,04
POA _{ENV}	56,4	0,12	55,9	0,05	54,2	0,05	53,6	0,05
HG	56,2	0,48	55,5	0,43	53,8	0,14	53,3	0,02
HG _{ENV}	55,8	0,14	53,1	0,11	52,7	0,10	50,5	0,05
HKM	54,5	0,27	53,5	0,14	52,8	0,07	52,5	0,05
HKM _{ENV}	52,8	0,13	51,9	0,12	49,2	0,05	48,1	0,07

* Desvio padrão das medidas.

Figura 86 – Microestrutura do centro do corpo de prova do aço AISI/SAE 4140 tratado com SO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%.

Figura 87 – Microestrutura da superfície do corpo de prova do aço AISI/SAE 4140 tratado com SO_{AX} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%.

Observando a Figura 24 (página 74), verifica-se que para 0,4%C, a variação de 48 HRC (menor dureza de centro encontrada) para 53 HRC (maior dureza de centro encontrada), corresponde a uma variação de 90% a 99% de martensita.

Assim, a visualização desta diferença por microscopia não é evidente. Desta maneira, as microestruturas apresentadas nas Figuras 88 e 89 são representativas das posições de centro e superfície respectivamente, para o biofluido SOA_{ENV}.

Figura 88 – Microestrutura do centro do corpo de prova do aço AISI/SAE 4140 tratado com SOA_{ENV}, com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%.

Figura 89 – Microestrutura da superfície dos corpos de prova do aço AISI/SAE 4140 tratado com SOA_{ENV} , com ampliação de 1000 vezes, evidenciando a fase martensita (clara) e fases de difusão (escura). Ataque com nital 3%.

Em suma, dada a maior temperabilidade do aço AISI/SAE 4140, as variações de comportamento no resfriamento não promovem alterações microestruturais significativas.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

- As análises qualitativas de HPLC sugeriram a presença de tocoferóis nas amostras de óleos vegetais.
- Os estudos de PDSC indicaram que a adição conjunta dos antioxidantes fenólicos Irganox® L109 e galato de propila foi efetiva na melhora das estabilidades termo-oxidativas dos óleos de soja e palma.
- A ^1H NMR mostrou-se uma técnica eficiente na análise das composições graxas dos óleos vegetais e na avaliação da tendência oxidativa dos óleos.
- As comparações dos índices de viscosidade sugeriram que as bioformulações antes e após o envelhecimento acelerado apresentaram boa estabilidade termo-oxidativa.
- As análises das curvas de resfriamento dos fluidos antes do envelhecimento acelerado, mostraram que os fluidos apresentaram os três estágios de resfriamento e apresentaram alterações nas curvas dos fluidos envelhecidos.
- O aumento da temperatura do banho promoveu redução das camadas de vapor das formulações a base de óleos vegetais.
- Óleos vegetais apresentaram bons valores de coeficientes de transferência de calor, sendo comparáveis aos fluidos minerais.
- Todos os fluidos estudados nas condições antes e após o envelhecimento acelerado foram efetivos na têmpera dos aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140, promovendo durezas semelhantes às durezas promovidas pelos fluidos minerais.
- O SO_{AX} e PO_{AX} apresentaram melhores estabilidades termo-oxidativas quando comparados aos óleos vegetais, podendo ser indicados como potenciais fluidos de têmpera para os aços estudados em alternativa aos óleos derivados do petróleo.

CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a têmpera dos metais AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140 utilizando-se como fluidos de resfriamento blends entre óleos vegetais e fluidos derivados de petróleo.
- Avaliar as tensões residuais e distorções nos aços AISI/SAE 1045 e AISI/SAE 4140 temperados com as bioformulações SO_{AX} e PO_{AX} .
- Adicionar as concentrações utilizadas neste trabalho dos antioxidantes Irganox L109 e galato de propila em outros tipos de óleos vegetais.

CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS

8. REFERÊNCIAS

_____. ASTM D341-09: Standard practice for viscosity-temperature charts for liquid petroleum products. West Conshohocken, 2009. DOI: 10.1520/D0341-09.

_____. ASTM D2270-10e1: Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100°C. West Conshohocken, 2010a. DOI: 10.1520/D2270-10E01.

_____. ASTM D255-10: Standard test methods for determining hardenability of steel. West Conshohocken, 2010b. DOI: 10.1520/A0255-10

_____. ASTM D6200-01(2012): Standard test method for determination of cooling characteristics of quench oils by cooling curve analysis. West Conshohocken, 2012c. DOI: 10.1520/D6200-01R12.

_____. ASTM D6186-08 (2013): Standard test method for oxidation induction time of lubricating oils by pressure differential scanning calorimetry (PDSC). West Conshohocken, 2013. DOI: 10.1520/D6186.

ABOLLÉ, A.; KOUAKOU, L.; PLANCHE, H. The viscosity of diesel oil and mixtures with straight vegetable oils: Palm, cabbage palm, cotton, groundnut, copra and sunflower. **Biomass & Bioenergy**, n.33, p. 1116-1121, 2009.

AGROPALMA GROUP. Roundtable on sustainable palm oil. Disponível em: <http://www.rspo.org/en/member/1/agropalma-group>. Acesso em 12 Jun. 2014.

AI, F. et al. Application of random forests to select premium quality vegetable oils by their fatty acid composition. **Food Chemistry**, n. 143, p. 472-478, 2014.

AIME, S. et al. A novel 19F-NMR method for the investigation of the antioxidant capacity of biomolecules and biofluids. **Free Radical Biology & Medicine**, v.27, n.4, p. 356-363, 1999.

ALUYOR, E.; ORI-JESU, M. The use of antioxidants in vegetable oils – A review. **African Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 25, p. 4836-4842, 2008.

ANDRÉS, V.; VILLANUEVA, M.J.; TENORIO, M.D. Simultaneous determination of tocopherols, retinol, ester derivatives and β -carotene in milk- and soy-juice based beverages by HPLC with diode-array detection. **Food Science and Technology**, n. 58, p.557-562, 2014.

ANGELO, P.M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. **Ver. Inst. Adolfo Lutz**, v.66, n. 1, p. 1-9, 2007.

ANNUNZIATA, M.G. et al. An improved fluorimetric HPLC method for quantifying tocopherols in *Brassica rapa* L. subsp. *sylvestris* after harvest. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 27, p. 145-150, 2012.

ARELLANO, B. et al.. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds at frying temperatures in oils differing in unsaturation degree and natural antioxidant content. **J. Sci. Food Agric.**, n.82, p. 1696-1702, 2002.

ATKINS, M. Atlas os continuous cooling transformation diagrams for engineering steels. **American Society for Metals**, 1979.

BAILEY, A. E. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 5 ed., New York, 1996.

BAILEY, A.E. **Industrial Oil and Fat Products**. 2.ed. New York, 1951. 3-39 p.

BASHFORD, A.; MILLS, A. The development of improved additives for quenching oils using laboratoty simulations. **Heat Treatment of Metals**, v. 11, n. 1, p. 9-14, 1984.

BELINATO, G. **Estudo da oxidação dos óleos de soja e dendê aditivados com antioxidantes para uso em tratamentos térmicos de têmpera**. 2010. 120f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos; Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

BELINATO, G.; CANALE, L.C.F.; TOTTEN, G.E. Effect of antioxidants on oxidative stability and quenching performance of soybean oil and palm oil quenchants. **Journal of ASTM International**, v.8, n.9, p. 1-14, 2011.

BOCKISCH, M. **Fats and oils handbook**. AOCS, 838p. 1998.

BOTINESTEAN, C. et al. Fatty Acids Composition by Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS) and most important physicalchemicals parameters of Tomato Seed Oil. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**, v.1, n.18, p. 89-94, 2012.

BROCK, J. et al. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciênc. Tecnol. Alimen.**, v. 28, n. 3, p. 564-570, 2008.

BROOKS, C. R. **Principles of the heat treatment of plain carbon and low alloy steels**. Ohio: ASM international, 1996.

CANALE, L. C. F. et al. Oxidation of vegetable oils and its impact on quenching performance. **International Journal of Materials & Product Technology**, v. 24, n. 1-4, p. 101-125, 2005

CANALE, L.C.F.; VATAVUK, J.; TOTTEN, G.E. Introduction to Steel Heat Treatment. In: **Comprehensive Materials Processing**; Elsevier, 2014. ISBN: 978008096532. v.12, p. 3-37.

CARON, E.J.F.R.; DAUN, K.J.; WELLS, M.A. Experimental heat transfer coefficient measurements during hot forming die quenching of boron steel at high temperatures. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.71, p. 396-404, 2014.

CARPENTER, A.p.. Determination of Tocopherols in Vegetable Oils. **Journal Of The American Oil Chemists Society**, Ohio, v. 56, n. 7, p.668-671, jul. 1979.

CERNÝ, J.; ZELINKA. Oxidation stability of lubricants measured by a PDSC technique. **Petroleum & Coal**, v.46, n.3, p. 56-65, 2004.

CHEN, S.C. et al. Three-phase fluid numerical simulation and water modeling experimento of supersonic oxygen jet impingement on molten bath in EAF. **Journal of Iron and Steel Research International**, v.21, n.6, p.589-595, 2014.

CHRISTIE, W.W. The AOCS Lipid Library - Gas Chromatography and Lipids. Disponível em: <http://lipidlibrary.aocs.org/gc_lipid/gc_lip.html>. Acesso em: 15 Mar. 2014.

CMOLIK, J. et al. Tocopherol retention in physically refined rapeseed oil as a function of deodorization temperature. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, n.110, p. 754-759, 2008.

COLLINS, F.I et al. Analysis of oil content of soybeans by wide-line NMR. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v. 44, n.12, p 708-710, 1967.

COLZATO, M. et al. Análise comparativa dos espectros de ¹H RMN de óleos comestíveis oxidados. Comunicado técnico – Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2008.

CREMONINI, G.E.S.O. **Aplicação do método inverso de condução de calor na avaliação de fluídos de resfriamento para têmpera**, 2014, 200 f, Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

DA LUZ, D.A. **Estudo da degradação da vitamina E (α-tocoferol) durante as etapas do refino do óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.): validação de um método**. 2011. 112f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade da Paraíba, Paraíba, 2011.

ERHAN S.Z. et al. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. **Industrial Crops and Products**, n.24, p. 292-299, 2006.

ESTEBAN, B. et al. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils, **Biomass & Bioenergy**, n.42, p. 164-171, 2012.

FARAH, A.F. **Caracterização de óleos vegetais como alternativa para meios de resfriamento utilizados no tratamento térmico de têmpera**. 2002. 140f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos; Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FARIA, E.A. et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, v.27, 2002.

FASINA, O.O. Predicting temperature-dependence viscosity of vegetable oils from fatty acid composition. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v. 83, n.10, p. 899-903, 2006.

FERNANDES, P.; PRABHU, K. Determination of wetting behavior, spread activation energy, and quench severity of bioquenchant. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 38, n. 4, p. 631-640, 2007.

GARCIA, J.U. et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. **Eclética Química**, v.29, n. 2, p. 41-46, 2004.

GEARHART, W.M.; STUCKEY, N. A comparison of commercially used phenolic antioxidants in edible animals fats. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, n.32, p. 386-390, 1955.

GIESE, J.; Fats, Oils, and Fat Replacers. **Food Technology** – Especial Repot, v.50, n.4, p.78-83, April, 1996.

GIMENO, E. et al. Rapid determination of vitamin E in vegetable oils by reversedphase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.881, p. 251-254, 2000.

GLEIZE, B. et al. Simple and fast HPLC method for simultaneous determination of retinol, tocopherols, coenzyme Q10 and carotenoids in complex samples, **Food Chemistry**, n. 134, p. 2560-2564, 2012.

GLEW, R.H. et al. Amino acid, fatty acid, and mineral composition of 24 indigenous plants of Burkina Faso. **Journal of food comosition and analysis**, n.10, p. 205–217, 1997.

GRANGE, R.A.; STEWART, N.M. The temperature range of martensite formation, **Trans. AIME**, v. 167, p. 467, 1946.

GROSSMANN, M.; BAIN, E. **Principles of heat treatment**. Ohio: ASM. Metals Park, 1964.

GUILLÉN, M.D.; RUIZ, A. ¹H Nuclear Magnetic Resonance as a Fast Tool for Determining the Composition of Acyl chains in Acylglycerol Mixtures. **European Journal Lipid Science Technology**, v. 105, p. 502-507, 2003.

GUINAZ, M. et al. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.

GUINAZZI, M. et al. Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. **Química Nova**, v.32, n.8, p. 2098-2103, 2009.

HAMALAINEN, T.; ELDIN, A.K. Analysis of lipid oxidation products by NMR spectroscopy. **AOCS**, p.70-126, 2005.

HAMBLIN, P. Oxidative stabilisation of synthetic fluids and vegetable oils. **Journal of Synthetic Lubrication**, v. 16, n. 2, p.157-181, 2006.

HARPP, D. N. et al. Organosulfur Antioxidants in Hydrocarbon Oils, **Sulfur Reports**, v. 4, n. 6, p.195-227, 1985.

HARVEY, P.D. **Engineering properties of steel**. American Society for Metals. Ohio: ASM International, 1982.

HARYATI, T. et al. Determination of Iodine Value of Palm Oil Based on Triglyceride Composition. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v. 75, n.7, p. 789 - 792, 1998.

HASAN, H.S.; PEET, M.J. Heat transfer coefficient and latent heat of martensite in a medium-carbon steel. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 39, p. 1519-1521, 2012.

HEINS, A. et al. The location of phenolic antioxidants and radicals at interfaces determines their activity. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, n.42, p. 573-582, 2007.

HIDALGO, F.J; ALAIZ, M.; ZAMORA, R. Pyrrolization and antioxidant function of protein following oxidative stress. **Chemical Research in Toxicology**, v. 14, n.5, p. 582-588, 2001.

HILL, S.E. A comparison of modern instruments for the analysis of the oxidation stability of fats, oils and foods. **Inform**, v.5, n.1, p.104-109, 1994.

IGARASHI, J. Oxidative Degradation of Engine Oils, **Japanese Journal of Tribology**, v. 35, n. 10, p. 1095-1104, 1990.

IGWE, I.O. The effects of temperature on the viscosity of vegetable oils in solution. **Industrial Crops and Products**, n.19, p. 185-190, 2004.

INGOLD, K.U. Inhibition of the Autoxidation of Organic Substances in the Liquid Phase. **Chem. Rev.**, v.61, n.6, p. 563-589, 1961.

ISMAIL, A.; ZAMALIAH, Z.M.; FOONG, C.W. Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables. **Food Chemistry**, n.87, p. 581-586, 2004.

JAGANNATH, V.; PRABHU, K.N. Severity of Quenching and Kinetics of Wetting of Nanofluids and Vegetable Oils. **Journal of ASTM International**, v. 6, n. 3, 2009.

JASELSKIS, B.; STEMM, N.L.; JONHSTON, W.D. **Determination of the fatty-acid composition of soybean oil by high-pressure liquid chromatography**. Talanta. 29. p. 54-56, 1982.

KAMAL-ELDIN, A.; POKORNÝ, J. **Analysis of lipid oxidation**. AOCS Press, Urbana, 2005.

KESHVADI, A. et al. The effect of high temperature on viscosity of palm oil during the ripening process of fresh fruits, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, v. 2, n. 6, p. 1-7, 2011.

KIENEN, V. **Desenvolvimento de método cromatográfico limpo para a determinação de vitaminas lipossolúveis em alimentos explorando a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ambientes micelares**, 2007, 109 f, Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Estadual do Maringá, Maringá, 2007.

KIM, J. et al. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. **Food Chemistry**, n. 118, p. 398-402, 2010.

KLEE, L.; BENHAM, H. The determination of the true iodine numbers of oils containing conjugated double-bond systems. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v.27, n.4, p. 130-133, 1950.

KOBASKO, N.I. et al. **Intensive quenching systems: engineering and design**. Ohio: ASTM International, 2010.

KÖCKRITZ, A.; MARTIN, A. Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, n.110, p. 812-824, 2008.

KODALI, D. High performance Ester lubricants from natural oils. **Industrial Lubrication and Tribology**, v. 54, n. 4, p. 165-170, 2002.

KONGBONGA, Y.G.M. et al. Classification of vegetable oils based on their concentration of saturated fatty acids using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Food Chemistry**, n. 147, p. 327-331, 2014.

KORCEK, S.; JENSEN, R. K. Relation Between Base Oil Composition and Oxidation Stability at Increased Temperatures, **ASLE Transactions**, v. 19, n. 2, p. 83-94, 1975.

KOWALSKI, B. et al. Monitoring of rapessed oil autoxidation with a pressure differential scanning calorimeter. **Thermochimica Acta**, v. 307, n. 2, p. 117-121, 1997.

KOWALSKI, B. Thermal-oxidative decomposition of edible oils and fats. DSC studies. **Thermochimica Acta**, v. 184, p. 49-57, 1991.

KRAUSS, G. **Steels: heat treatment and processing principles**. Ohio: ASM International, 1989.

LEE, P.M. et al. Characterizayion of fatty acids composition in vegetable oils by gás chromatography and chemometrics. **Analytica Chimica Acta**. v. 358, n.2, p-163-175, 1998.

LIMA, J.R; GONÇALVES, L.A.G. **Quantificação de tocoferóis em óleos de milho, soja, castanha-do-pará e castanha de caju por cromatografa líquida de alta eficiência de fase reversa**, *Alim. Nutri.*, v.8, p.65-73, 1997.

LISCIC, B. Hardenability. In: TOTTEN, G.E. (Ed.). **Steel heat treatment: metallurgy and Technologies**. CRC Press, 2006. ISBN 0849384559. cap. 5, p. 213-276.

LISCIC, B et al. Non-lubricating Process Fluids: Steel Quenching Technology. In: TOTTEN, G.E.; WESTBROOK, S.R.; SHAH, R.J. (Ed.). **Fuels and lubricants hadbook: technology, properties, performance, and testing**. ASTM Intenational, 2003. ISBN 0803120966. Cap. 22, p. 587-634.

LUCARINI, M.; MUGNAINI, V.; PEDULLI, G.F. Bond dissociation enthalpies of polyphenols: The Importance of Cooperative Effects. **Journal Org. Chem.**, n.67, p.928-931, 2002.

MANINA, L.; SEGRE, A. High resolution nuclear magnetic resonance: from chemical structure to food authenticity. **Grasas y aceites**. v.53, n.1, p. 22-33, 2002.

MANZANAREZ-LÓPEZ, F. et al. Release of α -Tocopherol from Poly (lactic acid) films, and its Effect on the Oxidative Stability of Soybean oil. **Journal of Food Engineering**, v.104, n.1, p.508-517, 2011.

MARGARI, M.T.; OKOGERI, O. Simultaneous determination of phenolic compounds and tocopherols in virgin olive using HPLC and UV detection. **Food Chemistry**, v. 74, n. 3, p. 377-383, 2001.

MARQUES, A. **Estudo do efeito da adição de diésteres em fluidos industriais de origem vegetal e suas propriedades**. 2012. 215 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

MAX-PLANCK –INSTITUT FÜR EISENFROSCHUNG. **Atlas zur wärmebehandlung der stähle**. Düsseldorf: VerlagStahleisen, 1961.

MIYAKE, Y., YOKOMIZO, K., MATSUZAKI, N. Rapid Determination of Iodine by ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemistry's Society (AOCS)**, v. 75, n. 1 p.15-19, 1998.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V. et al.; **Introdução à Ciência de Alimentos**. 1ª ed., Florianópolis: UFsc, 2002.

MORRIS, S.G. et al. Antioxidant Properties of the Fatty Alcohol Esters os Gallic Acid. **Journal of the American Oil Chemistry's Society (AOCS)**, v. 24, n. 9 p.309-311, 1947.

NATHAN, J.P. **Resonancia Magnetica Nuclear de Hidrogenio $^{-1}$ y de Carbono 13** . Instituto Politécnico Nacional, México, 1982.

NETO, P.R.C. et al. Quantification of Soybean Oil Ethanolysis with ^1H NMR. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v.81, n.12, p. 1111-1114, 2004.

NOH, A. et al. Variability in fatty acid composition, iodine value and carotene content in the mpob oil palm germplasm collection from Angola. **Journal of Oil Palm Research**, v.14, n.2, p. 18-23, 2002.

NORIZZAH, A.R. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends. **Food Chemistry**. v. 86, n.2, p.229-235, 2004.

NOUREDDINI, H.; TEOH, B.C.; CLEMENTS, L.D. Viscosities of vegetable oils and fatty acids. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v. 69, n.12, p. 1189-1191, 1992.

NUNES, S.P. **Produção e Consumo de Óleos Vegetais no Brasil**. Conjuntura Agrícola, n.159, 2007.

OMURA, K. Antioxidant synergism between butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene. **JAOCS**, v. 72, n.12, p.1565-15670, 1995.

OTERO, R.L. et al. **Epoxidized soybean oil: evaluation of oxidative stabilization and metal quenching/heat transfer performance**. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.22, n.5, p. 1937-1944, 2013.

OTERO, R.L.S. **Potencialidade do uso de formulações de óleo de soja epoxidado e éster metílico de ácido graxo como fluidos de resfriamento no tratamento térmico de têmpera de aços**. 2014. 252f. Tese (Doutorado em Ciência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

PARDAUIL, J.J.R. et al. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian área. **Bioresource Technology**, n.102, p. 5873-5877, 2011.

PARK, Y.W.; CHANG, P.S.; LEE, J. Application of triacylglycerol and fatty acid analyses to discriminate blended sesame oil with soybean oil. **Food Chemistry**, n. 123, p. 377-383, 2010.

PENHA, R.N. et al. Simulation of heat transfer properties and residual stress analyses of cooling curves obtained from quenching studies. **ASTM Int**, v.3, n.5, p 1-14, 2006.

PEREIRA, T.A.; DAS, N.P. The effects of flavonoids on the thermal autoxidation of palm oil and other vegetable oils determined by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 165, p. 129-137, 1990.

POCKLINGTON, W. D.; DIEFFENBACHER A. Determination of tocopherols and tocotrienols in vegetable oils and fats by high performance liquid chromatography, **Pure & Applied Chem.**, v. 60, n. 6, p. 877-892, 1988.

POPESCU, R. et al. Discrimination of vegetable oils using NMR spectroscopy and chemometrics. **Food Control**. p.1-7, 2014.

PORTER, N.A et al. Unified mechanism for polyunsaturated fatty acid autoxidation competition of peroxy radical hydrogen atom abstraction, β -scission, and cyclization. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v.103, n.21, p. 6447-6455, 1981.

PRABHU, K.N.; ASHISH, A.A. Inverse modeling of heat transfer with application to solidification and quenching. **Materials and Manufacturing processes**, v. 17, n. 4, p. 469–481, 2002.

QUINCHIA, L.A. et al. Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers. **Tribology International**, n.69, p.110-117, 2014.

QUINCHIA, L.A. et al. Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications. **Industrial Crops and Products**, n. 32, p. 607-612, 2010.

RAMALHO, V.C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, **Química Nova**, v.29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RAVIKUMAR, S.V. et al. Enhancement of heat transfer rate in air-atomized spray cooling of a hot steel plate by using an aqueous solution of non-ionic surfactant and ethanol. **Applied Thermal Engineering**, v.64, p. 64-75, 2014.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P.I.B. Parâmetros físico-químicos do óleo de milho in natura e sob aquecimento calculado pelo programa proteus RMN H1, **Publ. UEPG Ci. Exatas Terra., Ci. Agr. Eng.**, Ponta Grossa, 12 (2): p.31-36, Ago., 2006.

RUPEREZ, F.J. et al. Chromatographic analysis of alpha-tocopherol and related compounds in various matrices. **Journal Chromatogr A**, n. 935, p.45-69, 2001.

RYYNANEM, M. et al. A small-scale sample preparation method with HPLC analysis for determination of tocopherols and tocotrienols in cereals. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.17, p.749-765, 2004.

SAAD, B.; WAI, W.T.; LIM, B.P. Comparative study on oxidative decomposition behavior of vegetable oils and its correlation with iodine value using thermogravimetric analysis. **Journal of Oleo Science**, v.57, n. 4, p. 257-261, 2008.

SAID, D. et al. Comparison of oxidation stability and quenchant cooling curve performance of soybean oil and palm oil. **Journal of Materials Engineering and Performance**, p. 1-8, 2013.

SANTORI, G. et al. A review analyzing the industrial biodieses production practice starting from begetable oil refining. **Applied Energy**, v.92, n.1, p.109-132, 2012.

SANTOS, J.C.O.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. **Journal of Food Engineering**, n.67, p.401-405, 2005.

SARMIENTO, G.S.; GASTÓN, A.; VEJA, J. Inverse heat conduction coupled with phase transformation problems in heat treating process. In: ONATE, E.; IDELSOHN, S.R. (Ed.). **Computational mechanics** – new trends and applications. Barcelona: CD Book, 1998. Part VI, Section 1, Paper 16.

SCHWARTZ, H. et al. Tocopherol, tocotrienol and plant sterol contents of vegetable oils and industrial fats. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.21, p.152-161, 2008.

SEPPANEN, C.M.; SONG, Q.; CSALLANY, A.S. The Antioxidant Functions of Tocopherol and Tocotrienol Homologues in Oils, Fats, and Food Systems. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, n. 87, p.469–481, 2010.

SHAHIDI, F. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and **Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects**. v.1, 6.ed. New Jersey, WileyInterscience, p. 1-9, 2005.

SHASHIDHARA, Y.M., JAYARAM, S.R. Vegetable oils as a potential cutting fluid – An evolution. **Tribology Internacional**, v. 43, n. 5-6, p.1073-1081, 2010.

SHERWIN, E.R. Oxidation and Antioxidants in Fat and Oil Processing. **Journal of the American Oil Chemistry's Society (AOCS)**, v. 55, p.809-814, 1978.

SLAVIN, M.; YU, L. A single extraction and HPLC procedure for simultaneous analysis of phytosterols, tocopherols and lutein in soybeans. **Food Chemistry**, n.135, p. 2789-2795, 2012.

SOUZA, E.C. **Comparação do desempenho nas características de resfriamento entre óleos vegetais e minerais**. 2013. 149f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013

SOUZA, E.C. **Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera**. 2007. 160p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SOUZA, E.C. et al. Comparison of structure and quenching performance of vegetable oils. **Journal of ASTM International**, v. 6, N. 9, P. 1-25, 2009.

TAGAYA, M., TAMURA, I. On the Deterioration of Quenching Oils, **Technology Report**, v.7, p. 403-424, 1957.

TAN, C.P. et al. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. **Food Chemistry**, v.76, p. 385-389, 2002.

TANGOLAR, S.G. et al. Tocopherol content in fifteen grape varieties obtained using a rapid HPLC method. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, p. 481–486, 2011.

TAO, Z.; GHANNAM, M. Heat transfer in concrete-filled carbon and stainless steel tubes exposed to fire. **Fire Safety Journal**, v.61, p. 1-11, 2013.

THOMAIDIS, N.S.; GEORGIU, C.A. Edible oil analysis by flow injection. **Laboratory Automation and Information Management**, v.34, p.101-114, 1999.

TOSCANO, G. et al. Vegetable oil and fat viscosity forecast models based on iodine number and saponification number. **Biomass and bioenergy**, n.46, p. 511-516, 2012.

TOTTEN, G.E. et al. Limitations of the use of Grossmann quench severity factors. In: CONFERENCE HEAT TREATING, 1997, Materials Park. Proceedings Materials Park: ASM International, 1997, p. 411-422.

TOTTEN, G.E.; BATES, C.E.; CLINTON, N. **Handbook of quenchants and quenching technology**. Ohio: ASM International, 1993.

WILLIAMS, F.C; OSBURN, J.O. Fatty acid distillation – comparison of two column types. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v.26, n.11, p. 663-668, 1949.

XIAO, H. et al. High oleic and low trans fatty acid formation by an electrochemical process. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, n.87, p. 9 -17, 2010.

ZEMAN, A. et al. M. Biodegradable lubricants – studies on thermo – oxidation of metal – working and hydraulics fluids by differential scanning calorimetry (DSC). **Thermochimica Acta**, v. 268, p. 9-15, 1995.

ZHANG, W.; SHI, B.; SHI, J. A theoretical study on autoxidation of unsaturated fatty acids and antioxidant activity of phenolic compounds. **The Journal of the American Leather Chemists Association**, v.102, n.3, p.99-105, 2007.

ZHANG, X. et al. Quantitative analysis of beta-sitosterol oxides induced in vegetable oils by natural sunlight, artificially generated light, and irradiation. **Journal Agric. Food Chem**, v. 54, n.15, p. 5410-5415, 2006.

ZHU, Q.; ZHANG, X.M.; FRY, A.J. Bond dissociation energies of antioxidants. **Polymer Degradation and Stability**, n.57, p.43-50, 1997.

APÊNDICE A – Espectro de ^1H RMN (500 MHz) do óleo de soja antes do envelhecimento acelerado.

Espectro de ^1H RMN (500 MHz) do óleo da bioformulação SO_{AX} antes do envelhecimento acelerado.

APÊNDICE B – Espectro de ^1H RMN (500 MHz) do óleo de palma antes do envelhecimento acelerado.

Espectro de ^1H RMN (500 MHz) do óleo da bioformulação PO_{AX} antes do envelhecimento acelerado.

APÊNDICE C – Espectro de ^1H RMN (500 MHz) do óleo de soja após o envelhecimento acelerado (SO_{ENV}).

Espectro de ^1H RMN (500 MHz) do óleo da bioformulação SOA_{ENV} .

APÊNDICE D – Espectro de ^1H RMN (500 MHz) do óleo de palma após o envelhecimento acelerado (PO_{ENV}).

Espectro de ^1H RMN (500 MHz) da bioformulação POA_{ENV} .

APÊNDICE E – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 60°C, após envelhecimento acelerado.

Curvas de taxas de resfriamento obtidas à temperatura de 60°C, após envelhecimento acelerado.

APÊNDICE F – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 100°C, após envelhecimento acelerado.

Comparação entre as taxas de resfriamento a 700°C ($CR_{700^{\circ}C}$) dos fluidos antes e após envelhecimento acelerado em função da temperatura do banho.

APÊNDICE G – Comparação entre as taxas de resfriamento a 200°C ($CR_{200^{\circ}C}$) dos fluidos antes e após envelhecimento acelerado em função da temperatura do banho.

Coeficientes de transferência de calor em função do tempo. Temperatura do banho de 60°C, sem agitação antes do envelhecimento acelerado.

APÊNDICE H – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo. Temperatura do banho de 100°C, sem agitação antes do envelhecimento acelerado.

Coeficientes de transferência de calor em função do tempo. Temperatura do banho de 60°C, sem agitação após o envelhecimento acelerado.

APÊNDICE I – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo.
Temperatura do banho de 100°C, sem agitação após o envelhecimento acelerado.

APÊNDICE J – Teste t de Student para avaliação dos valores de dureza para o óleo de soja antes do envelhecimento.

Teste-t: SO		
	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	41	41
Variância	9,42	8,83333333
Observações	4	4
gl	3	3
F	1,066415	
P(F<=f) uni-caudal	0,479542	
F crítico uni-caudal	9,276628	

Teste t de Student para avaliação dos valores de dureza para a bioformulação de soja SO_{AX} antes do envelhecimento.

Teste-t: SO _{AX}		
	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	41,85	41,75
Variância	4,416667	4,11
Observações	4	4
gl	3	3
F	1,074615	
P(F<=f) uni-caudal	0,477109	
F crítico uni-caudal	9,276628	

APÊNDICE K – Teste t de Student para avaliação dos valores de dureza para o óleo de palma antes do envelhecimento.

Teste-t: PO		
	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	47,2	47,2
Variância	2,64	2,446666667
Observações	4	4
gl	3	3
F	1,07901907	
P(F<=f) uni-caudal	0,47580927	
F crítico uni-caudal	9,27662815	

Teste t de Student para avaliação dos valores de dureza para a bioformulação de palma PO_{AX} antes do envelhecimento.

Teste-t:PO _{AX}		
	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	46,525	46,4
Variância	1,995833333	1,846666667
Observações	4	4
gl	3	3
F	1,08077617	
P(F<=f) uni-caudal	0,47529249	
F crítico uni-caudal	9,27662815	

APÊNDICE L – Teste t de Student para avaliação dos valores de dureza para o óleo de soja após o envelhecimento (SO_{ENV}).

Teste-t: SO_{ENV}		
	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	40	40
Variância	10,94667	10,4333333
Observações	4	4
gl	3	3
F	1,049201	
P(F<=f) uni-caudal	0,484716	
F crítico uni-caudal	9,276628	

Teste t de Student para avaliação dos valores de dureza para a bioformulação SOA_{ENV} .

Teste-t: SOA_{ENV}		
	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	41,2	41,25
Variância	3,6	3,28333333
Observações	4	4
gl	3	3
F	1,096447	
P(F<=f) uni-caudal	0,470723	
F crítico uni-caudal	9,276628	

APÊNDICE M – Teste t de Student para avaliação dos valores de dureza para o fluido HG antes do envelhecimento.

Teste-t: HG		
	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	47,3	47,25
Variância	0,44666667	0,27
Observações	4	4
gl	3	3
F	1,65432099	
P(F<=f) uni-caudal	0,34467006	
F crítico uni-caudal	9,27662815	

Teste t de Student para avaliação dos valores de dureza para o fluido HG após o envelhecimento (HG_{ENV}).

Teste-t: HG_{ENV}

	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	47	46,9
Variância	0,58	0,5
Observações	4	4
gl	3	3
F	1,16	
P(F<=f) uni-caudal	0,45288614	
F crítico uni-caudal	9,27662815	

APÊNDICE N – Teste t de Student para avaliação dos valores de dureza para o fluido HKM antes do envelhecimento.

Teste-t: HKM		
	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	48,05	47,925
Variância	1,09666667	0,9758333
Observações	4	4
gl	3	3
F	1,12382579	
P(F<=f) uni-caudal	0,46290408	
F crítico uni-caudal	9,27662815	

Teste t de Student para avaliação dos valores de dureza para o fluido HKM após o envelhecimento (HKM_{ENV}).

Teste-t: HKM _{ENV}		
	<i>Variável 1</i>	<i>Variável 2</i>
Média	47,25	47,1
Variância	2,97666667	2,42
Observações	4	4
gl	3	3
F	1,23002755	
P(F<=f) uni-caudal	0,43444925	
F crítico uni-caudal	9,27662815	

APÊNDICE O – Curvas em U, para os fluidos derivados do petróleo antes e após o envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 1045.

Comparação entre as curvas em U dos fluidos analisados, antes do envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 1045.

APÊNDICE P – Comparação entre as curvas em U dos fluidos analisados, após do envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 1045.

Curvas em U, para os óleos e bioformulações de soja antes e após o envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 4140.

APÊNDICE Q – Curvas em U, para os óleos e bioformulações de palma antes e após o envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 4140.

Curvas em U, para os fluidos derivados do petróleo antes e após o envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 4140.

APÊNDICE R – Comparação entre as curvas em U dos fluidos analisados, antes do envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 4140.

Comparação entre as curvas em U dos fluidos analisados, após do envelhecimento acelerado. Aço AISI/SAE 4140.