UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ROSA LUCIA SIMENCIO OTERO

**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**

São Carlos
2014

ROSA LUCIA SIMENCIO OTERO

**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**

Versão Corrigida
(original na unidade)

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

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

Orientadora: Profa. Dra. Lauralice 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.

087p Otero, Rosa Lucia Simencio
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 / Rosa Lucia Simencio Otero; orientadora Profa. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale; co-orientador 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 Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Óleos vegetais. 2. Óleo de soja epoxidado. 3. Tratamento térmico. 4. Têmpera. 5. Fluidos de resfriamento. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **ROSA LUCIA SIMENCIO OTERO**.

Título da tese: "Potencialidade do uso de formulação de óleo de soja epoxidado e éster metílico de ácido graxo como fluidos de resfriamento no tratamento térmico de têmpera de aços".

Data da defesa: 30/05/2014.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Associada **Lauralice de Campos Franceschini Canale**
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Lauralice Canale

Prof. Dr. **Cassius Olivio Figueiredo Terra Ruchert**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Dr. **Marcos Roberto Monteiro**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Monteiro

Prof. Dr. **Juno Gallego**

(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Ilda Solteira)

APROVADA

Juno Gallego

Prof. Dr. **Alessandro Fraga Farah**

(Faculdade de Tecnológica do Estado de São Paulo/FATEC-Sertãozinho)

Aprovada

Alessandro Fraga Farah

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

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

DADOS CURRICULARES

Rosa Lucia Simencio Otero

Formação Acadêmica

Graduação: Bacharelado em Química Tecnológica

Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Instituto de Química (Araraquara)
Conclusão: 12/1999

Mestrado em Química Analítica

Universidade de São Paulo (USP) – Instituto de Química (São Carlos)
Conclusão: 08/2005

Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais

Universidade de São Paulo (USP) – Escola de Engenharia de São Carlos
Conclusão: 05/2014

Experiência Profissional

Cargill Agrícola S/A

Cargo: Químico de Desenvolvimento / Supervisor da Qualidade
Período: 01/2008 – 03/2009

Tecumseh do Brasil Ltda.

Cargo: Analista de Produtos Sênior
Período: 10/2004 – 12/2007

CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais

Cargo: Analista Químico
Período: 03/2001 – 10/2004

Johnson & Johnson Ind Com Ltda.

Cargo: Pesquisador Associado
Período: 06/2000 – 02/2001

Electrolux do Brasil S/A

Cargo: Estagiário do Laboratório da Qualidade
Período: 07/1999 – 10/1999

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Cargo: Auxiliar de Laboratório
Período: 10/1994 – 09/1997

Artigos publicados durante o doutorado

OTERO, R. L. S.; CANALE, L. C. F.; SCHICCHI, D. S.; AGALLOTIS; TOTTEN, G. E.; SARMIENTO; G. S. 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.

SAID, D.; BELINATO, G.; SARMIENTO, G. S.; OTERO, R. L. S.; TOTTEN, G. E.; GASTÓN, A.; CANALE, L. C. F. Comparison of oxidation stability and quenchant cooling curve performance of soybean oil and palm oil. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 5, p. 1929-1936, 2013.

SIMENCIO-OTERO, R. L.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Use of vegetable oils and animal oils as steel quenchant: a historical review 1850-2010. **Journal of ASTM International**, v. 9, n. 1, 38 p., 2012.

OTERO, R. L. S. Calculation of Kobasko's simplified heat transfer coefficients from cooling curve data obtained with small probes. **Journal of ASTM International**, v. 9, n.4, p. 1-8, 2012.

SOUZA, E. C.; BELINATO, G.; OTERO, R. L. S.; SIMÊNCIO, E. C. A.; AUGUSTINHO, S. C. M.; CAPELUPI, W.; CONCONI, C.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Thermal oxidative stability of vegetable oils as metal heat treatment quenchant. **Journal of ASTM International**, v. 9, n. 1, 30 p., 2012.

KAVALCO, P. M.; OTERO, R. L. S.; CANALE, L.C.F.; TOTTEN, G. E. Redução da distorção de ligas de alumínio por meio de têmpera em solução aquosa de polímero. *Industrial Heating - Brasil*, v. 1, p. 54-58, 2012.

SOUZA, E. C.; OTERO, R. L. S.; CANALE, L.C.F.; TOTTEN, G. E. Fluidos de têmpera derivados de óleos vegetais como alternativa aos óleos minerais. *Industrial Heating - Brasil*, v. 1, p. 55-59, 2012.

Artigos aceitos para publicação

OTERO, R. L. S., OTERO, W. R.; TOTTEN, G. E., CANALE, L. C. F. Quench factor characterization of quenchant for hardening steel. In: *ASM Handbook, Vol. 4B –Heat Treating of Iron and Steels*, Eds. J. Dossett and G. Totten, 2014, ASM International, Materials Park, OH.

CIVERA, C.; , RIVOLTA, B., SIMENCIO-OTERO, R. L.; LÚCIO, J. G.; TOTTEN, G. E.; CANALE, L. C. F. Vegetable oils as quenchant for steels: residual stresses and dimensional changes. *Journal of Materials Performance and Characterization*, 2014.

Trabalhos apresentados em congressos/eventos durante o doutorado

OTERO, R. L. S.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Selected history of vegetable oil and animal quenchants. 2nd Mediterranean Conference & New Challenges on Heat Treatment and Surface Engineering, 2013, Dubrovnik - Cavtat, Croatia.

SIMENCIO-OTERO, R. L.; MORO, G.; ORELLI, R. A.; TOTTEN, G. E.; CANALE, L. C. F. Estudo da aplicação de biofluidos de óleos vegetais na têmpera de aço SAE 1045. ECEM-SC 2013 – 1º Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos: Energia, Sustentabilidade e Inovação, 2013, São Carlos – SP, Brasil.

MORO, G; SIMENCIO OTERO, R. L.; CANALE, L.C.F. Estudo das relações viscosidade-temperatura e características de resfriamento de biofluidos à base de óleo vegetal. 21º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2013, São Carlos – SP, Brasil.

ORELLI, R. A.; SIMENCIO OTERO, R. L.; CANALE, L. C. F. Efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades de biofluidos de óleos vegetais para o uso em têmpera de aços. 21º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2013, São Carlos – SP.

SIMENCIO OTERO, R. L.; SCHICCHI, D. S.; PENHA, R. N.; SARMIENTO, G. S.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Utilização do óleo de soja epoxidado e blendas com éster metílico de óleo de soja como de fluidos de têmpera: parte II têmpera e tensões residuais. 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville, SC, Brasil.

SCHICCHI, D. S.; OTERO, R. L. S.; SARMIENTO, G. S.; TOTTEN, G. E.; CANALE, L. C. F. Epoxidized soybean oil/fame blends as metal quenchants: part II – quenching and residual stress performance. 20th Congress of International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, 2012, Beijing, China.

SIMENCIO-OTERO, R. L.; FARAH, A. F.; CRNKOVIC, O. R.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Castor oil: studies for heat treatment applications. 20th Congress of International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, 2012, Beijing, China.

SIMENCIO OTERO, R. L.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Epoxidized soybean oil: evaluation of oxidative stabilization and metal quenching/heat transfer performance. COBEM 2011 - 21st International Congress of Mechanical Engineering, 2011, Natal – RN, Brazil.

SOUZA, E. C.; SIMENCIO, E. C. A.; AUGUSTINHO, S. C. M.; SIMENCIO OTERO, R. L.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Use of NMR H^1 for physic-chemical properties of vegetable oils. COBEM 2011 - 21st International Congress of Mechanical Engineering, 2011, Natal – RN, Brazil.

OTERO, R. L. S.; CANALE, L. C. F.; SCHICCHI, D. S.; AGALLOTIS, E.; TOTTEN, G. E.; SARMIENTO, G. S. Epoxidized soybean oil: evaluation of oxidative stabilization

and metal quenching/heat transfer performance. 26th ASM Heat Treating Society Conference, 2011, Cincinnati - OH, USA.

SAID, D.; BELINATO, G.; SIMENCIO OTERO, R. L.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E.; SARMIENTO, G. S.; GASTÓN, A. Effect of the oxidation stability of soybean oil and palm oil on steel quenching performance. 26th ASM Heat Treating Society Conference, 2011, Cincinnati - OH, USA.

SIMENCIO OTERO, R. L.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Oxidative stabilization of vegetable oils by structural modification and heat transfer performance during quenching. IFHTSE 19th Congress, 2011, Glasgow, Scotland.

SIMENCIO OTERO, R. L. ; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Use of vegetable oils and animal oils as steel quenchants: a historical review 1850-2010. Symposium on Testing and Use of Environmentally Acceptable Lubricants. ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants, 2010, Jacksonville – FL, USA.

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo querido, Walker, por todo amor, carinho, apoio incondicional e, principalmente, pela paciência e compreensão, durante o desenvolvimento e finalização deste trabalho.

“... and we can build this dream together
Stand strong forever
Nothing's gonna stop us now
And if this world runs out of lovers
We'll still have each other
Nothing's gonna stop us
Nothing's gonna stop us...”

Diane Warren/ Albert Hammond
Starship

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela infinita bondade e amor, que me foi concedida para vencer todos os obstáculos da minha vida.

Ao meu querido esposo Walker, por me amar tão verdadeiramente, apesar de todas as minhas limitações e defeitos.

À minha mãe, por me dar a oportunidade de fortalecer, ainda mais, os nossos laços de amor, principalmente, nos momentos difíceis que passamos juntas.

Ao meu irmão querido Éder, pelo carinho e apoio, críticas e elogios, frustrações e conquistas, durante este trabalho, além das discussões sempre produtivas.

Às queridas Eliete, Eliana e Vanessa pelo carinho e palavras de apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

À Profa. Luralice C.F. Canale, pela orientação e desenvolvimento deste trabalho, pelo incentivo e oportunidades a mim oferecidas, que contribuíram, efetivamente, na minha formação acadêmica profissional e pessoal. Mais ainda, pelas palavras de carinho e paciência, amizade sincera e pelo ombro amigo de sempre. Obrigada de coração, Laura.

Words of encouragement, respect, gestures of kindness, appreciation and also being a unique role model, when expressed by Dr. George E. Totten in his very special way, were translated into my technical, personal and also spiritual growth. These years were filled with pleasurable moments, immeasurable experiences and his influences are permanently engraved my existence. Thank you so much, George.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais, Antônio José Félix de Carvalho, Luiz Carlos Casteletti, Marcelo A. Chinelatto e Rafael Salomão, pelas conversas tão produtivas.

Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, por colocar seu laboratório LATEQS à minha disposição, pelas conversas motivadoras, mas em especial, pela amizade sincera.

À Profa. Dra. Márcia Martinelli (UFRGS), pela ajuda no entendimento de reações de epoxidação de óleos vegetais.

Ao Prof. Dr. Juno Gallego (UNESP) pela orientação sobre o tema de tensões residuais.

Ao, Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro pelo incentivo profissional e pessoal, e, principalmente, pela amizade sincera.

Ao Prof. Dr. Adriano Ferreti Borgatto (UFSC) pela valiosa ajuda no tratamento e entendimento estatístico dos dados de dureza.

Ao Marcos Monteiro e Clayton Oliveira, pelas discussões sempre produtivas.

À Sylvana Augustinho e Nivaldo Borallo, pelas análises de NMR.

Ao Ricardo Gomes, pela imensa ajuda técnica durante este trabalho.

À Tecumseh do Brasil Ltda, por disponibilizar seus laboratórios e funcionários (Marco Marega, Jurandir Florencio, entre outros), contribuindo efetivamente com este trabalho.

Às empresas Inbra Indústrias Químicas Ltda, Basf Brasil, Houghton International e Houghton Brasil, pela doação dos fluidos derivados de petróleo.

Ao Victor Barioto, por todas as informações burocráticas da pós-graduação, pela imensa paciência e pela amizade.

À amiga Renata Neves Penha, por todo apoio, discussão de resultados, revisão da escrita, mas principalmente, pela amizade construída durante estes anos.

Aos alunos Bruno Adarme de Castro, Fernando Misina, Gabriela Moro, Joaquim M. Justino Netto, Luiz Felipe de Siqueira Penteado e Renan Augusto Orelli, por toda ajuda e apoio.

À Carlotta Civera e à Profa. Barbara Rivolta (Politecnico di Milano) pela valiosa contribuição no estudo de distorções apresentado neste trabalho;

Aos pesquisadores da Argentina, Diego M. Said Schicchi (Centro de Mecánica - Instituto Nacional de Tecnología Industrial), Profa. Analía Gastón (Universidad Nacional de Rosario - CIUNR-FCEIA) e Prof. Gustavo Sanchez Sarmiento (Facultad de Ciencia y Tecnología - Universidad del Salvador) pela ajuda essencial com a simulação dos resultados de coeficientes de transferência de calor e tensões residuais apresentados neste trabalho.

Às funcionárias da biblioteca da EESC, Lilian Pereira Rossi e Elena Luzia Palloni Gonçalves pela paciência em responder as minhas diversas dúvidas a respeito da norma ABNT e pela correção das referências bibliográficas.

Às minhas queridas amigas, Maria Cristina Mazza, Eliana Sanchez, Tatiane Koga, Evelin Oliveira, Camila Fabrício, Lucíola Lucena, Sandra Messaddeq, Simone Protti, e ao André Zanatta por todas as palavras de motivação e carinho.

Ao querido André Goy, por ensinar Inglês com tanta habilidade e principalmente pela amizade.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida durante o doutorado e à Universidade de São Paulo (USP) pela infraestrutura disponibilizada para o estudo realizado.

A todos que, de certa forma, contribuíram para realização deste trabalho, muito obrigada.

“Somos responsáveis por nossa tragédia
e por nossa glória”.

Chico Xavier/Emmanuel

"Se pude ver mais longe, foi por estar apoiado
em ombros de gigantes”.

Isaac Newton

RESUMO

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.** 252 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

A demanda pelo uso de formulações biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis tem motivado o desenvolvimento de biofluidos de resfriamento para aplicação em têmpera de aços. Os óleos vegetais são potenciais candidatos a serem empregados como base destas formulações, porém, a baixa estabilidade termo-oxidativa inibe sua maior utilização pela indústria. As modificações químicas na cadeia carbônica dos óleos vegetais podem promover melhoria nesta característica, sendo epoxidação uma das mais comuns. O presente trabalho estudou, primeiramente, a estabilidade termo-oxidativa de formulações contendo óleo de soja epoxidado (ESBO) e éster metílico de ácido graxo (FAME), em diferentes concentrações, por Calorimetria Exploratória Diferencial com Pressão (PDSC). Posteriormente, o desempenho destes biofluidos, no tratamento térmico de têmpera, foi avaliado pela análise microestrutural e medições de dureza (curvas em U) nos aços SAE 1045 e SAE 4140, comparando-o com o desempenho promovido pelos fluidos derivados de petróleo. As tensões térmicas residuais foram simuladas com o ABAQUS, usando os coeficientes de transferência de calor obtidos pela solução do problema inverso. As distorções causadas pelos biofluidos foram estudadas em corpos *Navy-C-rings* modificados de aço SAE 4140. Além disto, a viscosidade dos biofluidos também foi estudada em função da temperatura por estar diretamente relacionada à propriedade de molhamento, que influencia a transferência de calor durante o processo de resfriamento. A adição de FAME no ESBO foi eficiente na redução da viscosidade das formulações propostas, em função da temperatura, adequando-as para utilização como fluidos de resfriamento. As formulações EF30 e EF38 apresentaram temperatura inicial de oxidação (OOT) superior ao óleo de soja, indicando assim, maior estabilidade termo-oxidativa. Todas bioformulações foram eficientes na têmpera de ambos os aços, nos diâmetros ensaiados, promovendo dureza mínima de aproximadamente 52 HRC no centro dos corpos SAE 4140, dureza esta, comparável àquela promovida pelos fluidos minerais. Comportamento similar foi observado para o aço de menor temperabilidade. As tensões térmicas residuais simuladas não variam em magnitude em função da composição das formulações, enquanto que as distorções tenderam a aumentar em função do aumento do FAME nas formulações.

Palavras-chave: Óleos vegetais. Óleo de soja epoxidado. Tratamento térmico. Têmpera. Fluidos de resfriamento.

ABSTRACT

OTERO, R. L. S. **Potential use of epoxidized soybean oil and fatty acid methyl ester formulations as quenchants to steel heat treatment.** 252 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The search for biodegradable and renewable basestocks has motivated the development of bioquenchants for steel heat treatment. Vegetable oils are potential candidates, however, their poor thermo-oxidative stability inhibits a wide industrial application. Modifications of the chemical structure of vegetable oils may be used to improve this characteristic and epoxidation is one of the most common approaches reported to date. The first step of the study reported here was to analyze and compare the thermo-oxidative stability of soybean oil, epoxidized soybean oil (ESBO) and different blend ratios of ESBO with a soybean oil-derived fatty acid methyl ester (FAME) by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC). Subsequently, the quenching performance of the formulations was evaluated by cooling curve analysis and microstructural analysis and hardness measurements by U-curves analysis of SAE 1045 and SAE 4140 steels and then, compared with results obtained using commercially available petroleum oil quenchants. Thermal residual stress profiles were simulated with ABAQUS, using the heat transfer coefficients obtained by an inverse method. Bioquenchant distortions were determined using SAE 4140 steel and a so-called modified Navy C-ring test. Moreover, the viscosity-temperature property of bioquenchants was also studied, since it is directly related to the heat transfer and wetting behavior occurring during the cooling process. Although the viscosity of ESBO was too high for use as a quenchant, increasing FAME addition to ESBO provided sufficient reduction of resulting kinematic viscosities to permit their potential use as quenchants. EF30 and EF38 (30% and 38% FAME, respectively) exhibited onset oxidation temperatures (OOT) higher than soybean oil, thus indicating better thermo-oxidative stability. All bioquenchants were effective for both steels, at the specimen diameters tested, producing a minimum hardness of approximately 52 HRC at the center of the SAE 4140 test specimen. This hardness is comparable to that obtained with the petroleum-based fluids. Comparable results were obtained for the lower hardenability SAE 1045 steel. The simulated residual stress profiles did not vary in terms of magnitude as a function of formulation composition while the distortions tended to increase as FAME is added in the formulations.

Keywords: Vegetable oils. Epoxidized soybean oil. Steel heat treatment. Quenching. Quenchants.

LISTA DE FIGURAS

FIGURAS DO CAPÍTULO 2

Figura 2.1 – Comparação entre as estruturas químicas do óleo vegetal e substâncias derivadas de petróleo. Adaptado de Kodali (2002)	46
Figura 2.2 – Espectro de ^1H NMR de um óleo vegetal	50
Figura 2.3 – Determinação do índice de viscosidade (VI)	56
Figura 2.4 – Taxa de oxidação de ácidos graxos. Adaptado de Kodali (2002)	59
Figura 2.5 – Representação clássica do mecanismo de auto-oxidação de óleos vegetais. Adaptado de Bockisch (1998); Fox e Stachowiak (2007)	60
Figura 2.6 – Estrutura química do ácido linoleico conjugado (C18:2 9c,11t). Adaptado de Fernie (2003)	61
Figura 2.7 – Variação da viscosidade cinemática à temperatura de 40°C em função da temperatura de envelhecimento acelerado. Adaptado de Mannekote e Kailas (2012)	62
Figura 2.8 – Mecanismo de ação dos antioxidantes sequestrantes de radicais livres ou primários. Adaptado de Ramalho e Jorge (2006)	64
Figura 2.9 – Determinação da estabilidade oxidativa	66
Figura 2.10 – Esquema do teste de Rancimat. Adaptado de Jain e Sharma (2010)	69
Figura 2.11 – Determinação gráfica do tempo de indução (t) através do método das tangentes. Adaptado de Jain e Sharma (2010)	69
Figura 2.12 – Curva típica de PDSC para determinação da temperatura inicial de oxidação (OOT)	72
Figura 2.13 – Curva típica de PDSC para determinação do tempo de indução oxidativa (OIT)	73
Figura 2.14 – Estrutura química de um óleo vegetal epoxidado	76
Figura 2.15 – Transesterificação de triacilgliceróis com álcool. Adaptado de Ma e Hanna (1999)	77
Figura 2.16 – Diagrama de equilíbrio Fe-C até 7% de carbono. Adaptado de Krauss (1989)	80
Figura 2.17 – Principais tratamentos térmicos utilizados em aços	82

Figura 2.18 – Diagrama de transformação de aço eutetoide com as curvas de resfriamento para vários fluidos usados em têmpera. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	84
Figura 2.19 – Mecanismos de resfriamento durante o processo de têmpera. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	85
Figura 2.20 – Processo de resfriamento mostrando a transição entre os estágios de transferência de calor. Material: sonda cilíndrica de aço CrNi (15 x 45 mm) temperado em água a 60°C, sem agitação. Adaptado de Tensi, Stich e Totten (2006)	86
Figura 2.21 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura superficial de um cilindro de aço austenítico (25 mm de diâmetro x 100 mm) temperado em água a 30°C e em óleo a 60°C. Adaptado de Tensi, Stich e Totten, (2006)	88
Figura 2.22 – Variação do coeficiente de transferência de calor ao redor da barra, para fluxo transversal sem agitação (a) e com agitação de 79m/min (b). Adaptado de Sedighi e McMahon (2000)	88
Figura 2.23 – Relação aproximada entre a dureza Rockwell C (HRC) e o teor de carbono para diferentes porcentagens de martensita. Adaptado de Liscic (2006)	92
Figura 2.24 – Curvas em U de aços SAE 1045 e SAE 6140 com diferentes diâmetros, temperadas em água. Adaptado de Grossmann e Bain (1964)	94
Figura 2.25 – Dureza do centro de barras de aço SAE 3140 com diferentes diâmetros, temperadas em água e óleo. Adaptado de Grossmann e Bain (1964)	95
Figura 2.26 – Fator H de Grossmann para diversos meios de têmpera. Adaptado de Fernandes e Prabhu (2008)	96
Figura 2.27 – Gráficos para conversão de valores de diâmetro crítico (D_{crit}) em diâmetro ideal (D_i), ou vice-versa, dada a severidade de têmpera (H). Adaptado de Thelning (1984)	97
Figura 2.28 – Diâmetro ideal (D_i) em função do teor de carbono e do tamanho de grão da austenita para aços carbonos. Adaptado de Thelning (1984)	98
Figura 2.29 – Fatores multiplicadores para diferentes elementos de liga quando a temperabilidade é calculada o diâmetro ideal (D_i), de acordo com American Iron and Steel Institute (AISI). Adaptado de Thelning (1984)	99
Figura 2.30 – Comparação entre o ângulo de contato e a molhabilidade	101

Figura 2.31 – Comparação entre as curvas de resfriamento da água, óleos de têmpera convencional e acelerado. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	102
Figura 2.32 – Comparação entre as curvas de resfriamento de óleos vegetal, animal e de petróleo. Adaptado de Marsh e Mills (1932)	104
Figura 2.33 – Comparação do processo de têmpera de óleos vegetal, animal e de petróleo. Adaptado de Marsh e Mills (1932)	105
Figura 2.34 – Resumo do efeito do teste de oxidação nas propriedades dos óleos de colza (a) e coco (b). Adaptado de Tagaya e Tamura (1957)	106
Figura 2.35 – Comparação de vários antioxidantes industriais na estabilização do óleo de soja. Adaptado de Belinato (2011)	108
Figura 2.36 – Comparação de vários antioxidantes industriais na estabilização do óleo de palma. Adaptado de Belinato (2011)	109
Figura 2.37 – Mudança da viscosidade de formulações de biofluidos de óleo de soja e antioxidantes, em função do envelhecimento acelerado. Adaptado de Souza et al. (2012)	110
Figura 2.38 – Relação entre deformação, transferência de calor e transformação de fase. Adaptado de Inoue (2002) e Penha (2006)	111
Figura 2.39 – Incidência de raios-X em uma amostra e intensidade do raio difratado para determinado valor de 2θ	114
Figura 2.40 – Princípios da medida de tensão residual por difração de raios-X. a) $\psi = 0$; b) $\psi = \psi$ (amostra rotacionada em um ângulo conhecido ψ); D: detector de raios-X; S: fonte de raios-X; N, normal à superfície. Adaptado de Prevéy (1986)	115
Figura 2.41 – Variação do espaçamento interplanar de $\{311\}$ da liga de alumínio 5056-0 em função de seno quadrado de ψ ($\sin^2 \psi$), após o processo de shot peening. Adaptado de Prevéy (1986)	116
Figura 2.42 – Distorção de cilindro promovida durante o tratamento térmico de têmpera em água a 30°C. Adaptado de Arimoto et al. (1998) e Narazaki, Totten e Webster (2002)	118
Figura 2.43 – Exemplos de corpos de prova <i>C-rings</i> usados nos estudos de distorção de têmpera. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	120
Figura 2.44 – Corpo de Prova <i>Navy C-ring</i> modificado. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	121

FIGURAS DO CAPÍTULO 3

Figura 3.1 – Sonda de Inconel 600, de acordo com a ASTM D6200-01(ASTM, 2012c). Adaptado de Chen et al., 2006	129
Figura 3.2 – Principais parâmetros das curvas de resfriamento. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993)	130
Figura 3.3 – Posições adotadas nos corpos de prova para medida de dureza Rockwell C	133
Figura 3.4 – Corpo de prova <i>Navy C-ring</i> modificados, dimensões em milímetros	135
Figura 3.5 – Medições dos corpos de prova <i>Navy C-ring</i> modificados (a) diâmetro externo, (b) diâmetro interno	136
Figura 3.6 – Projetor de perfil utilizado na medida da abertura de rasgo (G_o) e dos entalhes superior e inferior dos corpos de prova <i>Navy C-ring</i> modificados	137
Figura 3.7 – Posições adotadas nos corpos de prova <i>Navy C-ring</i> modificados para avaliação da dureza	138

FIGURAS DO CAPÍTULO 4

Figura 4.1 – Espectro de ^1H NMR (500 MHz) do óleo de soja	142
Figura 4.2 – Espectro de ^1H NMR (500 MHz) do óleo de soja epoxidado	144
Figura 4.3 – Espectro de ^1H NMR (500 MHz) do éster metílico de ácido graxo	146
Figura 4.4 – Reação de transesterificação com alguns sinais observados no espectro de ^1H NMR. Adaptado de Knothe (2000)	147
Figura 4.5 – Curvas PDSC das amostras analisadas para determinação da temperatura inicial de oxidação (OOT)	150
Figura 4.6 – Comportamento da viscosidade cinemática de todas as formulações estudadas em função da temperatura	152
Figura 4.7 – Comportamento da viscosidade cinemática das formulações estudadas, exceto do ESBO, em função da temperatura	153
Figura 4.8 – Comparação entre o índice de viscosidade (VI) dos biofluidos estudados e os fluidos derivados de petróleo (HG e HKB)	154
Figura 4.9 – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 60°C, sem agitação	156

Figura 4.10 – Curvas das taxas de resfriamento obtidas à temperatura de 60°C, sem agitação	157
Figura 4.11 – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 100°C, sem agitação	160
Figura 4.12 – Curvas das taxas de resfriamento obtidas à temperatura de 100°C, sem agitação	160
Figura 4.13 – Variação da taxa de máxima de resfriamento (CR_{max}) dos fluidos estudados em função da mudança de temperatura de 60°C para 100°C	161
Figura 4.14 – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 120°C, sem agitação	163
Figura 4.15 – Curvas das taxas de resfriamento obtidas à temperatura de 120°C, sem agitação	163
Figura 4.16 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do óleo de soja (SO) em função da temperatura de banho	164
Figura 4.17 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do óleo de soja epoxidado (ESBO) em função da temperatura de banho	164
Figura 4.18 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento da formulação EF60 em função da temperatura de banho	165
Figura 4.19 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do éster metílico de ácido graxo (FAME) em função da temperatura de banho	166
Figura 4.20 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento da formulação EF30 em função da temperatura de banho	166
Figura 4.21 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento da formulação EF38 em função da temperatura de banho	167
Figura 4.22 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do fluido HG em função da temperatura de banho	168
Figura 4.23 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do fluido HKB em função da temperatura de banho	168
Figura 4.24 – Comparação entre as taxas de resfriamento a 700°C ($CR_{700^{\circ}C}$) dos fluidos estudados em função da temperatura do banho	169
Figura 4.25 – Comparação entre as taxas de resfriamento máxima (CR_{max}) dos fluidos estudados em função da temperatura do banho	169

Figura 4.26 – Comparação entre as taxas de resfriamento a 300°C ($CR_{300^{\circ}C}$) dos fluidos estudados em função da temperatura do banho	170
Figura 4.27 – Comparação entre os coeficientes médios de transferência de calor entre as temperaturas de 700°C e 300°C ($h_{700-300^{\circ}C}$) dos fluidos de resfriamento, em função da temperatura de banho	173
Figura 4.28 – Comparação entre os coeficientes médios de transferência de calor entre as temperaturas de 300°C e 200°C ($h_{300-200^{\circ}C}$) dos fluidos de resfriamento, em função da temperatura de banho	174
Figura 4.29 – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo. Temperatura do banho = 60°C, sem agitação	176
Figura 4.30 – Coeficientes de transferência de calor em função da temperatura superficial. Temperatura do banho = 60°C, sem agitação	177
Figura 4.31 – Fatores H de Grossmann calculados para os fluidos de resfriamento em função da temperatura do banho	178
Figura 4.32 – Diagrama CCT para o aço SAE 1045. Adaptado de Voort (1991) ...	181
Figura 4.33 – Diagrama CCT para o aço SAE 4140. Adaptado de Voort (1991) ...	182
Figura 4.34 – Comparação entre as curvas em U das durezas médias com desvio padrão promovidas pelo óleo de soja (SO), óleo de soja epoxidado (ESBO), éster metílico de ácido graxo (FAME) e pelos fluidos derivados de petróleo, HG e HKB. Aço SAE 1045	183
Figura 4.35 – Comparação entre as curvas em U das durezas médias com desvio padrão promovidas pelo óleo de soja (SO), óleo de soja epoxidado (ESBO), éster metílico de ácido graxo (FAME) e pelos fluidos derivados de petróleo, HG e HKB. Aço SAE 4140	184
Figura 4.36 – Microestrutura da superfície do corpo de prova de aço SAE 1045 tratado com óleo de soja (SO), com ampliação de 1000 vezes (Nital 2%)	187
Figura 4.37 – Microestrutura do centro do corpo de prova de aço SAE 1045 tratado com óleo de soja (SO), com ampliação de 1000 vezes (Nital 2%)	188
Figura 4.38 – Microestrutura da superfície do corpo de prova de aço SAE 4140 tratado com óleo de soja epoxidado (ESBO), com ampliação de 1000 vezes (Nital 2%)	189
Figura 4.39 – Microestrutura do centro do corpo de prova de aço SAE 4140 tratado com óleo de soja (SO), com ampliação de 1000 vezes (Nital 2%)	189

Figura 4.40 – Microestrutura da superfície do corpo de prova de aço SAE 1045 tratado com éster metílico de ácido graxo (FAME), com ampliação de 1000 vezes (Nital 2%)	191
Figura 4.41 – Comparação entre as curvas em U das durezas médias com desvio padrão promovidas pelas formulações contendo ESBO e FAME e pelos fluidos derivados de petróleo, HG e HKB. Aço SAE 1045	192
Figura 4.42 – Comparação entre as curvas em U das durezas médias com desvio padrão promovidas pelas formulações contendo ESBO e FAME e pelos fluidos derivados de petróleo, HG e HKB. Aço SAE 4140	192
Figura 4.43 – Microestrutura do centro corpo de prova de aço SAE 1045 tratado com a formulação EF30, com ampliação de 1000 vezes	193
Figura 4.44 – Tensões radiais calculadas na superfície (a) e no centro (b) da sonda Inconel 600 resfriada nos fluidos de resfriamento estudados a 60°C	195
Figura 4.45 – Tensões longitudinais calculadas na superfície (a) e no centro (b) da sonda Inconel 600 resfriada nos fluidos de resfriamento estudados a 60°C	196
Figura 4.46 – Tensões tangenciais calculadas na superfície (a) e no centro (b) da sonda Inconel 600 resfriada nos fluidos de resfriamento estudados a 60°C	197
Figura 4.47 – Formação de martensita no corpo de prova <i>C-ring</i> durante a simulação do resfriamento no tratamento térmico de têmpera. Adaptado de Da Silva et al. (2012)	201
Figura 4.48 – Porcentagem da distorção G_o dos corpos <i>Navy C-ring</i> modificados de aço SAE 4140 em função da viscosidade cinemática dos fluidos de resfriamento à temperatura de 60°C	202
Figura 4.49 – Dureza média obtida nos corpos <i>Navy C-ring</i> modificados de aço SAE 4140 após o tratamento de têmpera utilizando os fluidos de resfriamento estudados	204
Figura 4.50 – Microestrutura da posição A do corpo <i>Navy C-ring</i> modificado de aço SAE 4140 tratado com óleo de soja epoxidado (EBSO), com ampliação de 1000 vezes	204

LISTA DE TABELAS

TABELAS DO CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 – Distribuição graxa alguns de óleos vegetais	47
Tabela 2.2 – Estrutura química dos principais AG presentes nos óleos vegetais	48
Tabela 2.3 – Viscosidade cinemática de alguns óleos vegetais e animais	54
Tabela 2.4 – Índice de viscosidade de óleos vegetais e minerais	58
Tabela 2.5 – Estrutura química de antioxidantes	65
Tabela 2.6 – Exemplos de técnicas termoanalíticas	71
Tabela 2.7 – Fases e microconstituintes dos aços	81
Tabela 2.8 – Tempo de resfriamento e Fator <i>H</i> de Grossmann para óleos vegetais e animais	106
Tabela 2.9 – Distorção relativa de <i>C-ring</i> com diferentes meios de resfriamento ..	121
Tabela 2.10 – Distorção relativa de <i>Navy C-ring</i> modificados de aço SAE 4140 em três meios de resfriamento	121

TABELAS DO CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 – Formulações de biofluidos contendo ESBO e FAME	125
Tabela 3.2 – Propriedades termofísicas da sonda Inconel 600	131
Tabela 3.3 – Composição química dos aços SAE 1045 e SAE 4140	132
Tabela 3.4 – Composição química dos corpos <i>Navy C-ring</i> modificado de aço SAE 4140	136

TABELAS DO CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 – Valores das áreas de ressonância dos sinais de hidrogênios obtidos pelo espectro de ^1H NMR de 500 MHz do óleo de soja	141
Tabela 4.2 – Massa molar média, índice de iodo e composição graxa do óleo de soja, obtidos por meio do espectro de ^1H NMR (500 MHz) e metodologias convencionais	142
Tabela 4.3 – Estabilidade termo-oxidativa das amostras analisadas por PDSC	148

Tabela 4.4 – Viscosidade cinemática das formulações estudadas em função da temperatura	151
Tabela 4.5 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 60°C e sem agitação	155
Tabela 4.6 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 100°C e sem agitação	159
Tabela 4.7 – Coeficientes médios de transferência de calor (h) calculados pelo método Kobasko	171
Tabela 4.8 – Diâmetro ideal base (D_{IB}) e fatores multiplicadores para os diferentes elementos de ligas presentes nos aços estudados.....	180
Tabela 4.9 – Análise da variância (ANOVA) para a dureza Rockwell C (HRC) realizada nos corpos de prova de aço SAE 1045 tratados com os fluidos de resfriamento estudados	184
Tabela 4.10 – Comparação das durezas médias da interação entre os fluidos de resfriamento e posição dos corpos de prova de aço SAE 1045 obtidas por meio do teste de Sidak	185
Tabela 4.11 – Análise da variância (ANOVA) para a dureza Rockwell C (HRC) realizada nos corpos de prova de aço SAE 4140 tratados com os fluidos de resfriamento estudados	185
Tabela 4.12 – Comparação das durezas médias da interação entre os fluidos de resfriamento e posição dos corpos de prova de aço SAE 4140 obtidas por meio do teste de Sidak	186
Tabela 4.13 – Dimensões, em milímetros, dos corpos <i>Navy C-ring</i> modificados de SAE 4140 antes do tratamento térmico de têmpera	198
Tabela 4.14 – Dimensões dos corpos <i>Navy C-ring</i> modificados de SAE 4140 após o tratamento térmico de têmpera	199
Tabela 4.15 – Diferença nas dimensões dos corpos <i>Navy C-ring</i> modificados de SAE 4140 após o tratamento térmico de têmpera	199
Tabela 4.16 – Porcentagem de distorção nas dimensões dos corpos <i>Navy C-ring</i> modificados de SAE 4140 após o tratamento térmico de têmpera	200
Tabela 4.17 – Valores de dureza Vickers (HV30) dos corpos <i>Navy C-ring</i> modificados de aço SAE 4140 após o tratamento térmico de têmpera	203

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
AG	Ácido Graxo
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANOVA	Análise de Variância
AOCS	American Oil Chemists' Society
AOM	Método do Oxigênio Ativo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BHT	3,5 di- <i>terc</i> -butil-4-hidroxi-tolueno
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CCT	Continuous Cooling Transformation
CFC	Cúbico de Face Centrada
CR	Taxa de resfriamento
cSt	Centistokes
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espectroscopia de raios-X em Energia Dispersiva
EF30	Formulação de óleo de soja epoxidado com 30% de FAME
EF38	Formulação de óleo de soja epoxidado com 38% de FAME
EF60	Formulação de óleo de soja epoxidado com 60% de FAME
EOC	Teor de epóxido
ESBO	Óleo de soja epoxidado
FAME	Éster Metílico de Ácido Graxo
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GC	Cromatografia Gasosa
GSH	Glutationa
HG	Houghto-Quench G
HKB	Houghto-Quench KB
¹ H NMR	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

HRC	Dureza Rockwell C
HT-MOD	Heat Treating Modeling
HV	Dureza Vickers
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
IP	Período de Indução
IV	Índice de iodo
JIS	Japanese Industrial Standard
MM	Massa Molecular Média
M_s	Temperatura inicial de formação martensítica
M_{50}	Temperatura cuja estrutura martensítica é de 50%
M_{90}	Temperatura cuja estrutura martensítica é de 90%
NIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo
NMR	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
OIT	Tempo de Indução Oxidativa
OOT	Temperatura Inicial de Oxidação
OSI	Índice de Estabilidade Oxidativa
PAH	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
PDSC	Calorimetria Exploratória Diferencial sob Pressão
PG	Galato de Propila
SAE	Society of Automotive Engineers
SO	Óleo de soja
T_{A-B}	Temperatura de Leidenfrost
TBHQ	<i>tert</i> -butil-hidroquinona
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
TG	Termogravimetria
TMA	Análise Termomecânica
VI	Índice de viscosidade

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
ν	viscosidade cinemática
C	carbono
A_1	temperatura de transformação eutetoide
A_3	limite entre os campos ferrita-austenita e austenita
A_{cm}	limite entre as zonas cementita-austenita e austenita
Cr	cromo
Ni	níquel
h	coeficiente de transferência de calor
Q	fluxo de calor entre a peça e o fluido de resfriamento
T_s	temperatura superficial da peça
T_f	temperatura do fluido de resfriamento
K_n	número de Kondratjev
Bi_v	número de Biot generalizado
α	difusividade térmica
K	fator de forma de Kondratjev
R	raio do cilindro
k	condutividade térmica
D_{crit}	diâmetro crítico
D_I	diâmetro ideal
H	fator de Grossmann
D_{IB}	diâmetro ideal base
f	fator de elemento de liga
Mn	manganês
Mo	molibdênio
Si	silício
n	ordem de difração
λ	comprimento de onda do feixe incidente de raios-X
d	espaçamento entre os planos atômicos
θ	ângulo de difração do plano
Ψ	ângulo entre a normal da superfície da peça e ao plano de difração

σ_r	tensão residual
E	módulo de elasticidade
ν	coeficiente de Poisson
d_{ψ}	espaçamentos interplanares sob tensão
d_o	espaçamentos interplanares livres de tensão
a	coeficiente angular da reta
c	calor específico
ρ	densidade
P	fósforo
S	enxofre
G_o	abertura de rasgo
G_1	entalhe superior
G_2	entalhe inferior
D_o	diâmetro externo na posição horizontal
D_i	diâmetro interno

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	37
1 INTRODUÇÃO	39
1.1 Justificativa e objetivos do trabalho	41
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	45
2.1 Óleos vegetais e gorduras	45
2.1.1 Composição graxa	46
2.1.1.1 Cromatografia gasosa (GC)	49
2.1.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H NMR)	50
2.1.2 Biodegradabilidade	52
2.1.3 Viscosidade	53
2.1.3.1 Relação entre viscosidade e temperatura	55
2.1.4 Oxidação dos óleos vegetais	58
2.1.4.1 Antioxidantes	63
2.1.4.2 Métodos de determinação da estabilidade oxidativa	66
2.1.4.2.1 Índice de iodo (IV)	67
2.1.4.2.2 Método do oxigênio ativo (AOM)	67
2.1.4.2.3 Índice de estabilidade oxidativa (OSI)	68
2.1.4.2.4 Rancimat	68
2.1.4.2.5 Análise térmica	70
2.1.4.2.5.1 Calorimetria exploratória diferencial sob pressão (PSDC)	71
2.1.5 Modificações químicas de óleos vegetais	73
2.1.5.1 Epoxidação de óleos vegetais	75
2.1.5.2 Transesterificação de óleos vegetais	77
2.2 Tratamentos térmicos	78
2.2.1 Tratamento térmico de têmpera	82
2.2.1.1 Mecanismos de resfriamento – Curvas de resfriamento	84
2.2.1.1.1 Coeficiente de transferência calor	87
2.2.1.1.1.1 Método de Kobasko	89
2.2.1.1.1.2 Método inverso	90

2.2.1.2	Temperabilidade dos aços	91
2.2.1.2.1	Curvas em U, Diâmetro crítico e Diâmetro ideal	93
2.2.1.3	Meios de resfriamento	99
2.2.1.3.1	Fluidos derivados de petróleo	100
2.2.1.3.2	Biofluidos de origem vegetal e animal	103
2.2.1.4	Tensões residuais e distorções após tratamento de têmpera	111
2.2.1.4.1	Tensões residuais	111
2.2.1.4.1.1	Difração de Raios-X	113
2.2.1.4.1.2	Simulação das tensões residuais	116
2.2.1.4.2	Distorções	117

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS 123

3	MATERIAIS E MÉTODOS	125
3.1	Materiais e Reagentes	125
3.2	Análises Físico-Químicas	125
3.2.1	Índice de iodo – Método de Wijs	125
3.2.2	Teor de epóxido	126
3.3	Técnicas analíticas	127
3.3.1	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H NMR)	127
3.3.2	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (GC-FID)	127
3.3.3	Calorimetria Exploratória Diferencial com Pressão (PDSC)	128
3.3.4	Viscosidade cinemática	128
3.4	Avaliação das formulações como fluidos de resfriamento para têmpera	129
3.4.1	Curvas de resfriamento	129
3.4.2	Coeficiente de transferência de calor	130
3.4.3	Cálculo da severidade de têmpera	132
3.4.4	Tratamento térmico de têmpera	132
3.4.5	Análise da dureza	133
3.4.6	Análise microestrutural	134
3.4.7	Avaliação de distorções e tensões residuais	134
3.4.7.1	Tensões residuais	134
3.4.7.2	Distorções	135

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	139
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	141
4.1 Caracterização do óleo de soja (SO)	141
4.2 Caracterização do óleo de soja epoxidado (ESBO)	143
4.3 Caracterização do éster metílico de ácido graxo (FAME)	145
4.4 Estabilidade termo-oxidativa das formulações de biofluidos	148
4.5 Viscosidade cinemática das formulações de biofluidos	150
4.6 Comportamento das curvas de resfriamento dos fluidos estudados	154
4.6.1 Comportamento dos fluidos à temperatura de 60°C	154
4.6.2 Comportamento dos fluidos à temperatura de 100°C	158
4.6.3 Comportamento dos fluidos à temperatura de 120°C	162
4.6.4 Coeficiente de transferência de calor – Método Kobasko	170
4.6.5 Coeficiente de transferência de calor – Método Inverso	174
4.7 Fator <i>H</i> de Grossmann	177
4.8 Tratamento térmico de têmpera	179
4.8.1 Análise da dureza e microestruturas	182
4.8.2 Tensões residuais	194
4.8.3 Avaliação das distorções dos corpos <i>Navy C-ring</i> modificados	198
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	205
5 CONCLUSÕES	207
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	209
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	211
REFERÊNCIAS	213
APÊNDICES	237
APÊNDICE A	239
APÊNDICE B	241
APÊNDICE C	242
APÊNDICE D	243
APÊNDICE E	244
APÊNDICE F	245

APÊNDICE G 246

APÊNDICE H 247

APÊNDICE I 248

ANEXOS 249

ANEXO A 251

ANEXO B 252

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um aumento significativo na demanda mundial pelo uso de produtos de fontes renováveis, tais como, biolubrificantes, biofluidos, biocombustíveis, etc. No Brasil, em meados da década de 1970, houve a criação do Proálcool com o objetivo de diminuir a dependência da importação de petróleo, promovendo assim, a produção de etanol, a partir da cana-de-açúcar. Os apelos de caráter ambiental e social não tiveram um papel expressivo na ocasião (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO - BNDES, 2008).

A introdução em 2003 dos carros bicomcombustíveis e a sua aceitação pelos consumidores impulsionaram novamente a produção do etanol no Brasil. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2012 foram vendidos 19,1 milhões de m³ de etanol (etanol hidratado e anidro misturado na gasolina C) e 31,7 milhões de m³ de gasolina automotiva (ANP, 2013). Além da produção do etanol, o Brasil ainda possui o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel com foco na inclusão social e no desenvolvimento regional. Este biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais e seus derivados ou de gorduras animais e, principalmente, utilizado em ônibus e caminhões. O óleo de soja é a matéria-prima mais empregada na produção de biodiesel, representando 75,2% da participação da produção em 2012 (BRASIL, 2013).

Neste contexto, os Estados Unidos criaram uma política nacional para promover e motivar o uso de produtos renováveis e biodegradáveis. Para garantir tal política, as agências federais foram obrigadas a comprar e utilizar bioprodutos, para comprovar a viabilidade de desempenho e, eventualmente, levar ao sucesso comercial destes produtos em mercados privados competitivos (HONARY; RICHTER, 2011).

O apelo ambiental para substituição dos óleos derivados de petróleo, na formulação de fluidos industriais, vem ocorrendo, principalmente, devido à baixa biodegradabilidade e alta toxicidade destes fluidos, além dos diversos aumentos no preço do petróleo e da possibilidade de esgotamento das reservas naturais. Além disto, os custos envolvidos no tratamento adequado do descarte destes produtos e os riscos inerentes para a saúde tem incentivando o uso de fluidos biodegradáveis e renováveis (WILLING, 2001; ERHAN et al., 2008; ALVES et al., 2013).

Os óleos vegetais e seus derivados tem sido alternativas interessantes e potenciais candidatos para substituição dos óleos derivados de petróleo, pois apresentam algumas vantagens como procedência de fontes renováveis, maior biodegradabilidade e baixa toxicidade, quando comparados aos óleos de origem mineral. Além disto, possuem excelente lubricidade, alto ponto de fulgor, baixa volatilidade, alto índice de viscosidade e boa miscibilidade com outros fluidos (LATHI; MATTIASSON, 2006). As fontes dos óleos vegetais atualmente mais utilizadas na formulação de fluidos ecológicos incluem: canola (MADANKAR; DALAI; NAIK; 2013), soja (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008), mamona (QUINCHIA et al., 2012), palma (CHEENKACHORN; FUNGTAMMASAN, 2010), entre outras.

Apesar das suas propriedades promissoras, os óleos vegetais apresentam algumas limitações como baixa estabilidade hidrolítica, térmica e oxidativa (CHAN, 1987), propriedades de baixa temperatura não apropriadas (ASADAUSKAS; ERHAN, 1999). Destas desvantagens citadas, talvez a mais significativa seja a baixa estabilidade oxidativa, que está relacionada à presença das insaturações nos ácidos graxos linoleico e linolênico (KODALI, 2002; SCHNEIDER, 2006). Estas insaturações nos triacilgliceróis podem ser modificadas quimicamente obtendo-se estruturas químicas mais complexas que melhoram, tanto as propriedades de baixa temperatura como, a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais (HWANG; ERHAN, 2001). Assim, as modificações químicas dos óleos vegetais são rotas importantes na obtenção de formulações de fluidos industriais, com propriedades físico-químicas adequadas, utilizando matérias-primas biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis.

A epoxidação é uma das reações mais utilizadas para modificação da estrutura química dos óleos vegetais. Os estudos desenvolvidos por Wu et al. (2000) e Hwang e Erhan (2001) comprovaram o aumento significativo da estabilidade termo-oxidativa após a epoxidação do óleo de canola e de soja. Entretanto, o método convencional, normalmente, promove de 80 a 85% de epoxidação das insaturações, causando um aumento significativo na viscosidade e no ponto de fluidez do produto (CAMPANELLA; FONTANINI; BALTANAS, 2008; DOLL; SHARMA; ERHAN, 2008), limitando muitas aplicações industriais, entre elas, a utilização como fluido de resfriamento no tratamento térmico de têmpera de aços.

Os óleos vegetais tem sido empregados em formulações para a têmpera de aços por centenas de anos. Entretanto, com a disponibilidade comercial do petróleo, no final do século XIX, o uso destes óleos foi rapidamente reduzido, em adição às desvantagens nas propriedades físico-químicas já mencionadas (SIMENCIO-OTERO, 2012).

Souza, Canale e Totten (2009) reportaram que, a seleção de antioxidantes adequados e efetivos melhorou, substancialmente, a inibição da oxidação de óleos vegetais, porém, não foi suficiente para competir com a estabilidade oxidativa dos fluidos derivados petróleo. Claramente, algo significativamente mais efetivo se faz necessário para promover uma estabilidade oxidativa desejada, para aplicações onde o fluido industrial será submetido a condições térmicas relativamente severas.

1.1 Justificativa e objetivos do trabalho

Devido à motivação no desenvolvimento de biofluidos baseados em óleos vegetais, porém, com uma melhor estabilidade termo-oxidativa, neste trabalho pretende-se estudar bioformulações a partir de um óleo de soja modificado quimicamente, para aplicação no tratamento térmico de têmpera de aços. Para adequação das propriedades viscosidade-temperatura dos biofluidos, será utilizada a adição de éster metílico de ácido graxo, visto que esta classe de substâncias apresenta baixa viscosidade.

Desta forma, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Propor formulações contendo óleo de soja epoxidado e éster metílico de ácido graxo, com viscosidade adequada para o tratamento térmico de têmpera de aços;
- Avaliar a estabilidade termo-oxidativa das formulações e compará-la com o óleo de soja e fluidos derivados de petróleo;
- Avaliar as propriedades de resfriamento das formulações de biofluidos propostas;
- Estudar o desempenho destas formulações no tratamento térmico de têmpera dos aços SAE 1045 e SAE 4140, e, compará-lo com dois fluidos derivados do petróleo, comercialmente disponíveis no Brasil;

- Simular as tensões térmicas residuais promovidas pelos biofluidos propostos;
- Medir as distorções geradas após o tratamento térmico de têmpera empregando as formulações estudadas como fluidos de resfriamento.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óleos vegetais e gorduras

Os óleos vegetais e as gorduras são largamente encontrados na natureza e compostos, principalmente, por ésteres do glicerol, ou seja, por triacilgliceróis. São biodegradáveis, apresentam baixa toxicidade e são provenientes de fontes renováveis. O termo gordura é utilizado quando, na temperatura ambiente, estas substâncias estão no estado sólido, como por exemplo, o sebo bovino. Já a terminologia óleo é empregada quando estas substâncias são líquidas nas mesmas condições de temperatura (BAILEY, 1951).

Além da importância nutricional, os óleos vegetais tem sido utilizados em diversas aplicações industriais, sendo elas: alimentícia (aromatizantes, agentes de cremosidade e maciez), farmacêutica (excipiente de medicamentos), fluidos industriais (hidráulico, de corte, têmpera), combustíveis, entre outras (ERHAN, 2005). Possuem grande parte das propriedades lubrificantes desejáveis, tais como: alto índice de viscosidade, alto ponto de fulgor, baixa volatilidade e boa lubrificação limítrofe.

A diversidade de aplicações é explicada justamente pela natureza química dos triacilgliceróis, devido à sua estrutura éster polar e pelo seu alto peso molecular, quando comparados aos hidrocarbonetos apolares derivados do petróleo, conforme apresentado na Figura 2.1. Em termos químicos, são moléculas de glicerol esterificadas com três cadeias longas de ácidos graxos (AG) (KODALI, 2002). Estes AG diferem-se entre eles, no tamanho e no número de insaturações presentes nas cadeias carbônicas.

Em adição à presença predominante dos triacilgliceróis, os óleos vegetais apresentam em sua composição outras substâncias em menor concentração, como: mono e diglicerídeos, fosfatídeos, AG livres, esteróis, pigmentos de carotenoides, tocoferóis, vitaminas, entre outras. Entretanto, durante o processo de refinamento, algumas destas substâncias são completamente, ou, substancialmente removidas dos óleos brutos (GUNSTONE, 2005).

Figura 2.1 – Comparação entre as estruturas químicas do óleo vegetal e substâncias derivadas de petróleo. Adaptado de Kodali (2002).

2.1.1 Composição graxa

De acordo com Hammond (2003), as propriedades físico-químicas dos óleos vegetais estão diretamente relacionadas com a composição graxa dos triacilgliceróis que, por sua vez, está intimamente ligada com a sua fonte de extração. A Tabela 2.1 apresenta os principais AG, bem como, a composição graxa típica de alguns óleos vegetais. Já na Tabela 2.2 é possível observar a estrutura química de alguns dos principais AG presentes nos óleos vegetais.

Os AG possuem cadeias carbônicas contendo de 4 a 24 átomos de carbono, e são classificados de acordo com os diferentes graus de insaturação, sendo classificados como: saturados, monoinsaturados e poli-insaturados (GUNSTONE, 2005).

Os AG saturados, ou seja, aqueles que apresentam apenas ligações simples entre os átomos de carbono, são os mais estáveis quimicamente e exibem pontos de fusão relativamente altos, devido à conformação da molécula. Assim, quanto maior a cadeia carbônica, maior o ponto fusão do AG (KNOTHE, 2005). Exemplos de ácidos graxos saturados: láurico (C12:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), entre outros.

Os AG monoinsaturados possuem uma única insaturação C=C e essa dupla ligação pode apresentar configuração espacial *cis* ou *trans*. São líquidos à temperatura ambiente e relativamente resistentes à rancidez quando armazenados apropriadamente, entretanto, são menos estáveis à oxidação que os AG saturados (FOX; STACHOWIAK, 2007). Exemplos de AG monoinsaturados: palmitoleico (C16:1), oleico (C18:1), erúico (C22:1), entre outros.

Os AG poli-insaturados apresentam duas ou mais insaturações e são tipicamente líquidos, mesmo quando resfriados. O aumento no número de insaturações promove um acréscimo progressivo na instabilidade biológica e oxidativa dos AG poli-insaturados (KODALI, 2002). Exemplos de AG poli-insaturados: linoleico (C18:2), linolênico (C18:3), araquidônico (C20:4), entre outros.

Tabela 2.1 - Distribuição graxa de alguns óleos vegetais.

Ácidos Graxos		Composição graxa aproximada (%) ¹					
Nome comum	Identificação ^a	Canola	Girassol	Mamona	Milho	Palma	Soja
Láurico	C12:0	-	0,5	-	-	0,2	0,3
Mirístico	C14:0	0,1	0,1	-	0,05	0,1	0,3
Palmítico	C16:0	4,3	6,5	1,0	8,0	45,4	11,0
Palmitoleico	C16:1 9c ^b	0,2	0,1	-	0,1	0,2	0,1
Esteárico	C18:0	1,9	3,5	1,0	2,2	5,0	4,0
Oleico	C18:1 9c	59,0	29,3	3,5	34,5	39,0	23,1
Linoleico	C18:2 9c, 12c	22,0	59,5	4,2	48,0	9,5	54,1
Linolênico	C18:3 9c, 12c, 15c	9,5	0,5	0,3	1,0	0,3	7,2
Ricinoleico	C18:1, 9c (OH)	-	-	89,5	-	-	-

1. As porcentagens podem não somar 100% devido à presença de algum constituinte não listado.

a. Número de átomos de carbonos: número de insaturações. Exemplo: C10:0

b. Configuração *cis*

Fonte: Bockisch (1998).

Tabela 2.2 – Estrutura química dos principais AG presentes nos óleos vegetais.

Nome comum (Nome científico)	Fórmula Química	Estrutura Química
Láurico (Dodecanoico)	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico Tetradecanoico	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico Hexadecanoico	$C_{16}H_{32}O_2$
Palmitoleico 9- <i>cis</i> -hexadecenoico	$C_{16}H_{30}O_2$
Estearíco Octadecanoico	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleico 9- <i>cis</i> -octadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico 9,12- <i>cis</i> - octadecadienoico	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico 9,12,15- <i>cis</i> - octadecatrienoico	$C_{18}H_{30}O_2$

A composição graxa dos óleos e gorduras pode ser estudada por diversos métodos de análises, tais como Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR (GUILLÉN; CABO, 1998; VLACHOS et al., 2006; MAGGIO et al., 2009), Espectroscopia na região do Infravermelho próximo – NIR (HONG; YAMAOKA-KOSEKI; YASUMOTO, 1996; AZIZIAN; KRAMER, 2005), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – HPLC (CHRISTIE, 1987; BRONDZ, 2002; HOLČAPEK et al., 2003), Cromatografia Gasosa - GC (CRASKE; BANNON, 1987; CHRISTIE, 1989; MUKHERJEE; WEBER, 1993; AOCS, 2009; DELMONTE et al., 2011) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – NMR (HOPKINS; BERNSTEIN, 1959; MIYAKE; YOKOMIZO; MATSUZAKI, 1998a; GUILLÉN; RUIZ, 2003; ZAMORA; HIDALGO, 2006; SKIERA et al., 2012, SOUZA, 2013), entre outros.

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas analíticas GC e ^1H NMR que são descritas na sequência.

2.1.1.1 Cromatografia gasosa (GC)

Para determinação da composição graxa por meio da GC é necessário a preparação do óleo ou gordura, para que os AG sejam isolados da molécula do triacilglicerol. Estes AG são convertidos nos ésteres metílicos correspondentes por meio de processos de derivatização, tais como: hidrólise seguida de esterificação, transesterificação (CHRISTIE, 1989; MUKHERJEE; WEBER, 1993). Após a derivatização, a amostra é analisada por GC, onde é possível a separação e identificação dos ésteres metílicos, que é feita por meio dos diferentes picos, relacionados com cada composto químico. A determinação da composição graxa é realizada pela área de cada pico, relacionando-a com a curva de calibração dos padrões de ésteres metílicos, previamente criada (CHRISTIE, 1989).

A GC é largamente empregada na análise da composição graxa de óleos e gorduras, devido, principalmente, a sua alta resolução, associada com a alta sensibilidade e boa reprodutibilidade nas análises quantitativas (CHRISTIE, 1989). A American Oil Chemists' Society (AOCS) indica o método por GC para quantificação e determinação de ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras por meio do método oficial AOCS Ce 1f-96.

Apesar de comumente empregada, a GC possui limitações como longo tempo de análise, alto consumo de reagentes, custo elevado dos padrões utilizados, além

de possível oxidação da amostra durante o processo de derivatização dos AG (SACCHI et al., 1993; IGARASHI et al., 2000).

2.1.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H NMR)

A espectroscopia de ^1H NMR é uma técnica alternativa à GC na determinação da composição graxa. O espectro de ^1H NMR fornece uma grande quantidade de informação, a respeito da amostra, que pode ser obtida em um curto período de tempo. Os sinais de ressonância, presentes no espectro de óleos e gorduras (Figura 2.2), estão relacionados às características estruturais dos triacilgliceróis, tais como: estrutura molecular, conformação molecular, posição das insaturações, geometria das duplas ligações (MANNINA; SEGRE, 2002; ZAMORA; HIDALGO, 2006).

Figura 2.2 – Espectro de ^1H NMR de um óleo vegetal.

A ^1H NMR tem sido empregada na determinação quantitativa de características dos óleos vegetais como: composição graxa, número de insaturações (índice de iodo), acidez, massa molar média, entre outras (HOPKINS; BERNSTEIN, 1959; MIYAKE; YOKOMIZO; MATSUZAKI, 1998a, 1998b; MANNINA; SEGRE, 2002; GUILLÉN; RUIZ, 2003; SKIERA et al., 2012).

Miyake, Yokomizo e Matsuzaki (1998a, 1998b) obtiveram a massa molecular média e o índice de iodo de óleos vegetais por ^1H NMR. Os resultados obtidos do índice de iodo apresentaram boa correlação com o método convencional de análise ($R^2 = 0,9994$). Nestes trabalhos, os autores calcularam a massa molar média (MM) e o índice de iodo (IV), por meio dos sinais de ressonância apresentados na Figura 2.2, utilizando as Equações 2.1 e 2.2, respectivamente:

$$MM = 15,034(F + F') / 3FN + 14,026(B + C + D + E + G) / 2FN + 26,016(A - FN) / 2FN + 173,1 \quad (2.1)$$

$$IV = \left[\frac{253,8}{2} \times (A - FN) \times 100 \right] / MM \quad (2.2)$$

onde:

FN = fator de normalização (área relativa de apenas um hidrogênio), calculado da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (**J**). Portanto, **FN** = **J**/4;
F = a área de ressonância dos hidrogênios do grupo metila (CH_3 : 15,034g) presentes nos ácidos graxos saturados e nos ácidos oleico e linoleico;

F' = a área de ressonância dos hidrogênios do grupo metila do ácido linolênico;

B, C, D e E = áreas relacionadas aos hidrogênios dos grupos metilenos (14,026 g);

A = a área de ressonância dos hidrogênios olefínicos (26,016 g);

173,1 = valor da massa molar do fragmento do triacilglicerol.

Guillén e Ruiz (2003) determinaram, além do IV, a proporção de AG saturados (S), oleico (O), linoleico (L) e linolênico (Ln) em sessenta e seis amostras de óleos, empregando as Equações 2.3 a 2.6. Em geral, os resultados obtidos mostraram pouca variação quando comparados aos valores obtidos por GC e também descritos na literatura.

$$Ln(\%) = 100[F' / (F + F')] \quad (2.3)$$

$$L(\%) = 100\{(G / B) - 2[F' / (F + F')]\} \quad (2.4)$$

$$O(\%) = 100\{(C / 2B) - (G / B) + [F' / (F + F')]\} \quad (2.5)$$

$$S(\%) = 100[1 - (C / 2B)] \quad (2.6)$$

Devido à sobreposição de sinais, a ^1H NMR permite a distinção somente das classes de AG, ou seja, AG com 0, 1, 2 ou três duplas ligações. Além disto, para análises quantitativas, as condições experimentais exerce forte interferência com os sinais de NMR, sendo, portanto, de fundamental importância a definição adequada dos parâmetros de análise (MANNINA; SEGRE, 2002; MAMBRINI; RIBEIRO; COLNAGO, 2012).

2.1.2 Biodegradabilidade

Em termos gerais, biodegradabilidade significa que, uma substância é suscetível à decomposição bioquímica, promovida pela ação de micro-organismos. A primeira etapa da decomposição é chamada de degradação primária, ou seja, é a etapa em que ocorre o desaparecimento da molécula original. A mineralização é a etapa final da biodegradabilidade. Nesta fase, as substâncias são convertidas em gás carbônico e água, e ao mesmo tempo, em biomassa (WILLING, 2001).

Os óleos vegetais são biodegradáveis e atendem aos padrões americano e europeu de biodegradabilidade, seguindo os requisitos da American Society for Testing and Materials (ASTM) e da Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) (HONARY; RICHTER, 2011). Estudos mostraram que, os óleos vegetais possuem biodegradabilidade entre 70-100% (HONARY; RICHTER, 2011; ALUYOR; OBAHIAGBON; ORI-JESU, 2009).

Em função desta característica, atualmente, estes óleos vem sendo empregados como formulação base de vários biofluidos devido, além da vantagem de não afetarem o equilíbrio de dióxido de carbono global, quando comparados com fluidos derivados de petróleo (ERHAN; 2005; FERNANDES; PRABHU, 2008; SHASHIDHARA; JAYARAM, 2010; ARUMUGAM; SRIRAM; SUBADHRA, 2012).

2.1.3 Viscosidade

A viscosidade é definida como a resistência de um fluido ao cisalhamento e, esta resistência ocorre principalmente, devido à interação entre as moléculas do fluido.

De maneira geral, os lubrificantes, fluidos hidráulicos, fluidos de resfriamento possuem como principal função, a extração de calor do meio, sendo a viscosidade, a propriedade física que mais influencia no desempenho deste papel.

No caso específico do tratamento térmico de têmpera, a transferência de calor está exponencialmente relacionada com a viscosidade do meio de resfriamento. Quando o aço resfria, a viscosidade na interface entre a superfície do metal e o meio de resfriamento diminui, e a transferência de calor interfacial é aumentada. Assim, a relação viscosidade-temperatura, de qualquer base de formulação, influencia as características da curva de tempo-temperatura do fluido de resfriamento, que por sua vez, controla as transformações metalúrgicas do aço promovidas durante a têmpera (FERNANDES; PRABHU, 2008; OTERO et al., 2013).

A viscosidade relativamente alta dos óleos vegetais, quando comparada à viscosidade da água, é resultado da estrutura das longas cadeias carbônicas dos triacilgliceróis. O grau de instauração dos ácidos graxos também influencia nesta propriedade física. Quanto maior o grau de instauração do AG, menor a viscosidade do óleo (BAILEY, 1951). A presença das insaturações pode levar à ocorrência de isomeria na configuração *cis* ou *trans* da cadeia graxa. A configuração *trans* causa um incremento na linearidade da cadeia carbônica, favorecendo assim, as interações intermoleculares, fazendo com que as propriedades físicas destes compostos sejam semelhantes ao seu correspondente saturado, como por exemplo, o aumento na viscosidade (GUNSTONE, 2005)

Na Tabela 2.3 apresenta a viscosidade cinemática de alguns óleos vegetais e animais.

Tabela 2.3 – Viscosidade cinemática de alguns óleos vegetais e animais.

Óleos	Viscosidade Cinemática	
	Temperatura (°C)	(cSt)
Amendoim	37,8	32
Canola	40	24,9
Coco	37,8	29,8-31,6
Girassol	40	33,2
Linhaça	37,8	30,5
Milho	40	33,5
Oliva	37,8	43,2
Palma	37,8	47,8
Peixe	37,8	32,1
Porco	37,8	41-47,5
Sardinha	37,8	27,9
Sebo bovino	40	45,34
Soja	40	31,5

Fonte: Simencio-Otero, Canale e Totten (2012).

A oxidação diminui a vida útil dos biofluidos derivados de óleo vegetal devido ao aumento promovido na viscosidade do fluido, característica esta, que é acelerada por altas temperaturas e pelo contato com metais como o ferro e o cobre (RUGER; KLINKER; HAMMOND, 2002). Desta forma, a avaliação da viscosidade dos óleos vegetais é utilizada como uma medida do estado de degradação do óleo.

Said et al. (2013) estudaram o efeito do envelhecimento acelerado na viscosidade dos óleos de soja e palma. Os testes foram realizados com ciclos de temperatura entre 120 e 150°C, a cada 15 minutos, por 60 horas. Os resultados mostraram que a viscosidade do óleo de soja aumentou significativamente após 24 horas, enquanto que a viscosidade do óleo de palma manteve-se mais estável. Os resultados foram justificados devido a grande diferença na composição graxa dos óleos estudados, uma vez que, o óleo de palma contém maior concentração de AG saturados (palmítico e esteárico) e óleo de soja maior concentração de AG poli-insaturados (linoleico e linolênico). A maior concentração de AG poli-insaturados presente no óleo de soja causa uma instabilidade oxidativa maior, quando comparada ao óleo de palma.

As modificações químicas promovidas na estrutura dos óleos vegetais, também alteram a viscosidade destes óleos. A epoxidação, por exemplo, aumenta a viscosidade de óleos vegetais em uma ordem de magnitude. Este aumento na viscosidade ocorre, pois o óleo epoxidado possui maior peso molecular e estrutura

química mais polar do que o óleo sem modificações, resultando em uma interação intramolecular mais forte (ADHVARYU; ERHAN, 2002; DOLL; SHARMA; ERHAN, 2008; CAMPANELLA et al., 2010).

A transesterificação é amplamente empregada para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, pois a reação leva à formação de ésteres metílicos (SRIVASTAVA; PRASAD, 2000). A baixa viscosidade destes ésteres reduz problemas operacionais nos motores a diesel como, por exemplo, a atomização do combustível no cilindro (KNOTHE; STEIDLEY, 2011).

2.1.3.1 Relação entre viscosidade e temperatura

A temperatura tem grande influência no comportamento da viscosidade dos fluidos. Em geral, viscosidade destes fluidos diminui com o aumento da temperatura (RAO, 1999). Sendo assim, em qualquer avaliação da viscosidade de fluidos, a temperatura deve ser cuidadosamente considerada.

Embora existam várias correlações numéricas para caracterizar a relação viscosidade-temperatura de um lubrificante (O'DONNELL; ZAKARIAN, 1984), a relação clássica e empregada para vários óleos, é a equação de Walther:

$$\log \log(v + K) = A - B \log T \quad (2.7)$$

onde, v é a viscosidade cinemática (cSt), K é uma constante universal, A e B são constantes de um dado óleo, T é a temperatura absoluta (Kelvin).

Para os lubrificantes com base proveniente do petróleo, o valor mais usado da constante K é de 0,7. Entretanto, outros valores podem ser determinados para diferentes lubrificantes com o objetivo de melhorar o ajuste dos dados, se necessário. A ASTM D341-09 (ASTM, 2009) é uma norma industrial empregada para representar a mudança de viscosidade em função da temperatura de produtos de petróleo e está fundamentada na equação de Walther.

A relação entre a viscosidade e a temperatura dos fluidos pode ser avaliada pelo índice de viscosidade (VI), que é uma medida arbitrária da mudança da viscosidade em função da temperatura sendo bastante utilizada para caracterizar fluidos industriais. Quanto maior o valor de VI menor será a mudança da viscosidade do fluido em função da temperatura. O VI é calculado de acordo com a Equação 2.8:

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100 \quad (2.8)$$

onde:

L = viscosidade a 40°C de um óleo com VI igual a zero, tendo a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo;

H = viscosidade a 40°C de um óleo com VI igual a 100, tendo a mesma viscosidade a 100°C do óleo em análise;

U = viscosidade a 40°C do óleo em estudo.

O sistema original do VI foi estabelecido pela seleção arbitrária de duas séries de óleos derivados do petróleo. A série H é composta por óleos que a viscosidade é pouco influenciada pela temperatura, enquanto que a série L apresenta mudanças significativas. Os óleos da série H foram assumidos com VI igual a zero e os da série L, como VI igual a 100 (MANNING; HOOVER, 2003). Desta forma, o VI fornece uma comparação numérica da viscosidade do fluido em duas temperaturas diferentes (40°C e 100°C), conforme apresentado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Determinação do índice de viscosidade (VI).

As equações para o cálculo do VI são descritas na ASTM D2270-10 (ASTM, 2010a), juntamente com as tabelas dos valores de L e H e, as equações para os valores de L e H acima de 70 mm²/s (cSt). Para valores de VI entre zero e 100, a equação 2.2 é empregada no cálculo do VI (Procedimento A). Para óleos com VI acima de 100, a equação 2.8 é corrigida para refletir o comportamento real da relação viscosidade-temperatura e o VI é calculado pelo procedimento B da norma (Equação 2.9):

$$VI = \frac{(\text{anti log}_{10} N) - 1}{0,00715} \times 100 \quad (2.9)$$

onde:

$$N = \frac{\log H - \log U}{\log Y} \quad (2.10)$$

N = número obtido através da equação 2.10;

Y = viscosidade cinemática (cSt) do óleo em estudo a 100°C.

Alguns programas de cálculo, baseados na ASTM D2270-10 (ASTM, 2010a), estão disponíveis na internet e podem ser utilizados para o cálculo do VI, como por exemplo, o programa publicado pela empresa Evonik Industries (EVONIK, 2013).

A viscosidade dos óleos vegetais diminui exponencialmente com a temperatura, conforme os estudos descritos na literatura (NOUREDDINI; TEOH; CLEMENTS, 1992; COUPLAND; MCCLEMENTS, 1997, FASINA et al., 2006).

Fasina et al.(2006) avaliaram a viscosidade de uma série de óleos vegetais em função da temperatura (entre 5 e 95°C) e correlacionaram-na com a concentração de AG mono e poli-insaturados. Os autores observaram que as viscosidades dos óleos analisados aumentaram em função da concentração dos AG monoinsaturados e que, a concentração dos AG poli-insaturados está inversamente relacionada à viscosidade destes óleos, ou seja, quanto maior a quantidade de AG poli-insaturados menor a viscosidade observada.

As fortes interações intermoleculares dos óleos vegetais são responsáveis pela

pequena variação da viscosidade destes óleos em função da temperatura, assim, os óleos vegetais apresentam alto índice de viscosidade, quando comparados aos fluidos derivados do petróleo (LATHI; MATTIASSON, 2007; LAWAL; CHOUDHURY; NUKMAN, 2012; QUINCHIA et al., 2014). Por exemplo, o óleo de soja tem um VI por volta de 220, enquanto que um óleo naftênico possui um VI de 53 (HONARY; RICHTER, 2011). A Tabela 2.4 mostra a comparação de VI de alguns óleos vegetais e derivados do petróleo, utilizados como fluidos industriais.

Tabela 2.4 – Índice de viscosidade de óleos vegetais e minerais.

Óleos	Índice de viscosidade (VI) ASTM D2270
Canola	215
Girassol	206
Mamona	116
Palma	190
Soja bruto	222
Soja refinado	200
Mineral ISO VG32 Grupo I	105
Mineral ISO VG32 Grupo II	116
Mineral ISO VG32 Grupo III	123
Mineral ISO VG 100	28
Mineral ISO VG 500	53

Fonte: Shashidhara e Jayaram (2010); Honary e Richter (2011).

2.1.4 Oxidação dos óleos vegetais

Segundo Kodali (2002), a oxidação dos óleos vegetais é o maior obstáculo para utilização em formulações de lubrificantes, pois esta reação promove a degradação e polimerização do fluido. A polimerização diminui a lubricidade do fluido devido ao aumento promovido na viscosidade, enquanto que a degradação favorece a formação de produtos que são voláteis e corrosivos, diminuindo a estrutura química e as propriedades lubrificantes.

A estabilidade oxidativa dos óleos vegetais está diretamente relacionada à composição graxa, mais especificamente, ao grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, além da presença de fatores que promovem a oxidação, tais como: luz, oxigênio, íons metálicos, alta temperatura, entre outros (ACHIR et al., 2006; ROMAN et al., 2013). Todos estes fatores afetam o grau de

oxidação dos óleos vegetais e dificultam a diferenciação das suas respectivas influências no processo oxidativo.

Adhvaryu et al. (2000) estudaram o efeito da oxidação cinética de óleos vegetais e concluíram que, o óleo de soja oxida a uma taxa, de no mínimo, uma ordem de grandeza maior que os óleos derivados do petróleo. Este comportamento está relacionado às duplas ligações que funcionam como sítios ativos para muitas reações, incluindo a oxidação. Quanto maior o grau de insaturação presente na composição graxa do óleo, maior a sua susceptibilidade aos processos oxidativos (SHERWIN, 1978). Esta tendência aumenta exponencialmente de um grupo metileno alílico para um metileno *bis*-alílico presente no AG (KODALI, 2002), a taxa de oxidação relativa segue uma ordem relativa, conforme apresentado na Figura 2.4. Desta forma, o aumento da instabilidade oxidativa das cadeias de ácidos graxos poli-insaturados é justificado, principalmente, pela presença dos grupamentos metilenos *bis*-alílicos entre as insaturações dos ácidos linoleico e linolênico.

Figura 2.4 - Taxa de oxidação de ácidos graxos. Adaptado de Kodali (2002).

Os processos oxidativos promovem nos óleos vegetais alterações no sabor, perda de aminoácidos, vitaminas presentes na composição, bem como, nas suas propriedades físico-químicas e lubrificantes (FOX; STACHOWIAK, 2007). Exemplos de processos oxidativos podem ser citados como: auto-oxidação, foto-oxidação,

oxidação térmica, oxidação enzimática, entre outros. A grande maioria destes processos envolve a formação de algum tipo de radical livre ou espécies ativas de oxigênio.

A auto-oxidação, também chamada de rancidez, é o principal processo oxidativo dos óleos e gorduras e refere-se à reação espontânea entre o oxigênio da atmosfera e o triacilglicerol (KAMAL-ELDIN, 2003).

Os óleos vegetais que apresentam alta porcentagem de AG monoinsaturados sofrem tipicamente o processo de auto-oxidação somente em altas temperaturas. Entretanto, os óleos que contêm os AG poli-insaturados, como linoleico e linolênico, sofrem este processo oxidativo, mesmo à temperatura ambiente (FOX; STACHOWIAK, 2007).

O mecanismo da auto-oxidação está muito bem descrito na literatura (FRANKEL, 1985; PORTER; CALDWELL; MILLS, 1995; HAMILTON et al., 1997) e pode ser observado na Figura 2.5.

1. Iniciação (formação dos radicais livres)

Iniciação Secundária

2. Propagação (reações em cadeia dos radicais livres)

3. Terminação (formação de produtos estáveis)

Figura 2.5 – Representação clássica do mecanismo de auto-oxidação de óleos vegetais. Adaptado de Bockisch (1998); Fox e Stachowiak (2007).

A oxidação do óleo vegetal é iniciada pela formação de radicais livres ($R\bullet$ e $H\bullet$), que são formados facilmente pela retirada de um átomo de hidrogênio, presente no grupo metileno próximo à instauração. Estes radicais livres reagem rapidamente com o oxigênio, formando o radical peróxido ($ROO\bullet$), que por sua vez, pode atacar uma outra molécula do óleo, removendo um átomo de hidrogênio, para formar hidroperóxido alílico ($ROOH$) e um outro radical livre ($R\bullet$), propagando assim, o processo de oxidação.

Uma iniciação secundária poderá ocorrer por meio da clivagem homolítica do hidroperóxido alílico, formando outros radicais ($RO\bullet$ e $\bullet OH$), que conseqüentemente, levarão à produção de compostos de baixo peso molecular.

Na última fase da oxidação, a terminação, ocorre uma recombinação dos radicais livres presentes no meio, com a formação de produtos estáveis, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos, promovendo a polimerização de compostos com alto peso molecular, aumentando assim, a viscosidade do óleo vegetal.

Os óleos vegetais, sob condições térmicas associadas ao processo de auto-oxidação, também sofrem isomerização dos ácidos graxos poli-insaturados, formando os ácidos graxos conjugados (KODALI, 2002). Estes AG conjugados polimerizam com maior facilidade que os seus precursores, causando assim, o aumento do peso molecular, que conseqüentemente, aumenta a viscosidade do óleo vegetal, conforme já mencionado anteriormente. A Figura 2.6 mostra a estrutura química simplificada do ácido linoleico conjugado (C18:2 9c, 11t).

Figura 2.6 – Estrutura química do ácido linoleico conjugado (C18:2 9c,11t). Adaptado de Fernie (2003).

É evidente que a oxidação causa grandes alterações nas propriedades físicas, químicas e tribológicas dos óleos vegetais, principalmente, na viscosidade, diminuindo assim, a vida útil destes óleos.

Mannekote e Kailas (2012) estudaram o efeito da oxidação no desempenho

tribológico de alguns óleos vegetais, entre eles o óleo de amendoim, palma, soja e gergelim. Estes óleos foram submetidos ao envelhecimento acelerado em diferentes temperaturas em um forno escuro para eliminar as possibilidades de foto-oxidação. As amostras foram mantidas nestas condições por 42 dias e posteriormente, foram analisadas quanto à viscosidade cinemática a 40°C e testes tribológicos, e comparadas aos óleos de origem. Os autores observaram o aumento na viscosidade destes óleos em função da temperatura de envelhecimento. Este aumento foi muito significativo quando as amostras foram envelhecidas em temperatura elevada, como observado na Figura 2.7. Estes resultados corroboram com outros estudos da literatura (NEWLEY; SPIKES; MACPHERSON, 1980; KODALI, 2002; FOX; STACHOWIAK, 2007) que justificam este aumento da viscosidade como resultado da oxidação e, conseqüentemente, da formação de compostos poliméricos resultantes da reação entre os produtos de oxidação formados durante o envelhecimento acelerado.

Figura 2.7 – Variação da viscosidade cinemática à temperatura de 40°C em função da temperatura de envelhecimento acelerado. Adaptado de Mannekote e Kailas (2012).

As modificações genéticas (HONARY; RICHTER, 2011) e químicas de óleos vegetais são recursos empregados para melhorar a estabilidade termo-oxidativa destes óleos, pois as insaturações dos ácidos graxos são transformadas em

estruturas mais complexas, conferindo melhor desempenho nas propriedades de baixa temperatura como a estabilidade oxidativa (COENEN, 1976; MA; HANNA, 1999; HWANG; ERHAN, 2001; DEMIRBAŞ; KARA, 2006; LATHI; MATTIASSEN, 2007; MADANKAR; DALAI; NAIK, 2013).

Em termos genéticos, a alteração da composição graxa dos óleos vegetais pode promover benefícios na estabilidade termo-oxidativa. Estudos mostraram que óleos vegetais com alto teor de ácido oleico, obtidos por modificação genética, exibiram maior estabilidade termo-oxidativa, quando comparados aos óleos vegetais convencionais (ASADAUSKAS; PEREZ; DUDA, 1996; ADHVARYU et al., 2000; ROMAN et al., 2013). Este comportamento é resultado do decréscimo ou, até mesmo, a eliminação dos AG poli-insaturados presentes na cadeia carbônica do óleo original. Vale ressaltar que, a estabilidade termo-oxidativa apresentada pelos óleos geneticamente modificados, embora melhorada, ainda foi menor que a exibida pelos óleos minerais.

2.1.4.1 Antioxidantes

Os antioxidantes são compostos químicos ou substâncias (sintéticas ou naturais) que quando adicionadas a um substrato, mesmo que em baixas concentrações, diminuem ou inibem consideravelmente a oxidação deste produto (SHERWIN, 1976; ALUYOR; ORI-JESU, 2008; QUINCHIA et al., 2011).

Os antioxidantes agem na auto-oxidação de acordo com a estrutura química e seu mecanismo de ação. Podem ser classificados como sequestrantes de radicais livres (primários) e decompositores de peróxido (secundários) (BAILEY, 1951).

Os compostos fenólicos promovem a remoção e, até mesmo, a inativação dos radicais livres formados durante as etapas de iniciação ou propagação do processo oxidativo, devido à doação de átomos de hidrogênio a estes radicais, promovendo assim, a interrupção da reação em cadeia (Figura 2.8). Entre os principais antioxidantes fenólicos sintéticos conhecidos e utilizados pela indústria estão: butil-hidroxi-tolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ), galato de propila (PG) (RAMALHO; JORGE, 2006; AZEEZ et al., 2013). Os tocoferóis, encontrados na composição dos óleos vegetais, também fazem parte desta classe de antioxidantes, porém, durante o processo de refinamento destes vegetais, a concentração destas substâncias é diminuída consideravelmente (BAILEY, 1951).

ROO[•] e R[•] = radicais livres

AH = antioxidante com um átomo de hidrogênio ativo

A[•] = radical inerte

Figura 2.8 – Mecanismo de ação dos antioxidantes sequestrantes de radicais livres ou primários. Adaptado de Ramalho e Jorge (2006).

O processo de decomposição de peróxidos transforma os hidroperóxidos (ROOH) em produtos não reativos e termicamente estáveis. Os decompositores de hidroperóxidos são usualmente utilizados em combinação como antioxidantes primários. Exemplos destes antioxidantes secundários incluem compostos orgânicos de fósforo trivalente, como fosfitos ou fosfonatos, e compostos orgânicos de enxofre, como sulfetos e sais de metais de dialquilditiocarbamatos (SOUZA et al., 2012). A catalase e a glutathione também são exemplos de decompositores de peróxidos comumente utilizados em óleos vegetais.

A reação geral da decomposição de hidroperóxido usando monossulfeto pode ser escrita como:

Na Tabela 2.5 são apresentadas as estruturas químicas de alguns antioxidantes primários e secundários.

Souza et al. (2012) utilizaram antioxidantes comumente empregados em formulações de graxas e lubrificantes para avaliação da estabilidade termo-oxidativa do óleo de soja, após envelhecimento acelerado. Os autores concluíram que a seleção dos antioxidantes mais efetivos melhorou substancialmente a inibição da oxidação do óleo vegetal, porém, não foi suficiente para competir com a estabilidade oxidativa dos fluidos de petróleo.

Tabela 2.5 – Estrutura química de antioxidantes.

Antioxidante	Classificação	Estrutura Química
BHT 3,5 di- <i>terc</i> -butil-4- hidroxi-tolueno	Primário
TBHQ <i>terc</i> -butil- hidroquinona	Primário
α -tocoferol	Primário	α - tocoferol: $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$
Glutationa (GSH)	Secundário

Fonte: Souza et al. (2012).

Azeez et al. (2013) reportaram o efeito de antioxidantes BHT e TBHQ na estabilidade oxidativa de óleos de soja, linhaça e oleína de palma. Os estudos foram realizados em temperatura ambiente e a 70°C por 168 horas. Os resultados mostraram que o antioxidante TBHQ foi mais eficiente para manter a estabilidade oxidativa da oleína de palma, enquanto que, a mistura dos antioxidantes promoveu melhor estabilidade para o óleo de soja, na temperatura ambiente, e para o óleo de linhaça a 70°C, indicando assim, a sinergia entre os antioxidantes utilizados no estudo.

Os estudos descritos na literatura indicam claramente que algo mais eficaz que a adição de antioxidantes adequados, é necessária para promover a estabilidade termo-oxidativa desejada para aplicações onde o fluido seja submetido às condições térmicas relativamente severas, mesmo que por um curto período de tempo.

2.1.4.2 Métodos de determinação da estabilidade oxidativa

Conforme descrito anteriormente, a mudança viscosidade é bastante utilizada para avaliar o estado de oxidação de óleos vegetais. Vários outros métodos (físicos, químicos e físico-químicos) foram desenvolvidos para determinação da estabilidade oxidativa destes óleos. A grande maioria foi desenvolvida pelos esforços da indústria alimentícia em associação com indústria química (HONARY; RICHTER, 2011). Entre os diversos métodos podem ser citados os índices de peróxido, iodo e acidez, que são técnicas volumétricas clássicas e indicam o estado de degradação do óleo em estudo.

Técnicas instrumentais, como análise térmica, espectroscopia na região do infravermelho, espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear, entre outras, tem sido empregadas na determinação da oxidação de óleos vegetais (SILVA, BORGES, FERREIRA; 1999; ANTONIASSI, 2001; PARDAUIL et al., 2011).

A determinação do momento mais adequado do processo oxidativo é uma das dificuldades para avaliar o grau de degradação dos óleos vegetais. Geralmente, os métodos procuram avaliar, em condições padronizadas, o período de indução (IP) da reação (também chamado de índice de estabilidade oxidativa), isto é, o tempo necessário para alcançar um ponto crítico de oxidação (Figura 2.9). Este parâmetro é comparativo e bastante utilizado no processo de fabricação dos óleos vegetais, bem como, no controle de qualidade do produto final (ANTONIASSI, 2001).

Figura 2.9 – Determinação da estabilidade oxidativa.

Exemplos de alguns dos métodos empregados para determinar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais são descritos a seguir.

2.1.4.2.1 Índice de iodo (IV)

O índice de iodo mede o grau de insaturação dos óleos e gorduras, sendo este grau, um indicativo da estabilidade oxidativa destes compostos químicos (SHERWIN, 1978; KODALI, 2002).

O método é baseado na adição de monocloreto de iodo (ICI), na forma de solução de Wijs. Qualquer material insaturado receberá o iodo, que promoverá a saturação da dupla ligação. Assim, quanto maior o grau de insaturação, maior será a quantidade de iodo consumida e, conseqüentemente, maior o índice de iodo.

O IV é padronizado pela AOCS por meio do método Cd 1-87 (AOCS, 2012) e expresso como a quantidade, em gramas, de iodo absorvida para cada 100 gramas de óleo ou gordura.

2.1.4.2.2 Método do oxigênio ativo (AOM)

O método do oxigênio ativo (AOM) é normatizado pela AOCS pelo método Cd 12b-57 (AOCS, 1997) e tem sido empregado por mais de 50 anos (MORRIS et al., 1956; LAUBLI; BRUTTEL, 1986; JAIN; SHARMA, 2010). O procedimento de teste envolve o aquecimento de uma amostra de óleo a uma temperatura pré-determinada, enquanto oxigênio é borbulhado na amostra, a uma taxa definida. Amostras do óleo são retiradas em intervalos regulares de tempo e o valor de peróxido (PV) é determinado pelo método iodométrico. O AOM é expresso em horas e definido como o período de tempo necessário para que a concentração de peróxido presente na amostra seja igual a 100 meq/kg, no caso de óleos vegetais.

O método é limitado, pois mede o nível de peróxidos resultantes, tanto do processo de formação, quanto de decomposição. Além disto, o AOM apresenta desvantagens como o alto consumo de reagentes e longo tempo de análise (SILVA, BORGES; FERREIRA, 1999; JAIN; SHARMA, 2010).

2.1.4.2.3 Índice de estabilidade oxidativa (OSI)

O índice de estabilidade oxidativa (OSI) é similar ao AOM, porém ao invés de oxigênio puro, a amostra de óleo é borbulhada com ar. Posteriormente, os compostos voláteis (ácidos carboxílicos) provenientes da amostra são recolhidos num reservatório de água deionizada e a condutividade elétrica da água é monitorada continuamente. O valor de OSI é expresso em horas, sendo definido como o ponto de mudança máxima na taxa de oxidação, ou matematicamente, como a segunda derivada da condutividade elétrica em função do tempo (ANTONIASSI, 2001).

O método de OSI também é normatizado pela American Oil Chemists' Society por meio do método Cd 12b-92 (AOCS, 2013).

2.1.4.2.4 Rancimat

O princípio de funcionamento do Rancimat (Figura 2.10) é o mesmo do método OSI, ou seja, a estabilidade oxidativa é determinada pela condutividade elétrica, por meio de eletrodo, que indica o final do período de indução (IP), quando a condutividade começa a aumentar rapidamente. O IP é calculado através da intersecção entre as duas tangentes, conforme apresentado na Figura 2.11.

O aumento acelerado da condutividade é causado pela dissociação dos ácidos carboxílicos voláteis produzidos durante o processo oxidativo e que são absorvidos pela água deionizada. Os estudos têm indicado que a espécie ácida primária formada no teste Rancimat OSI é o ácido fórmico (ANTONIASSI, 2001).

O teste de Rancimat é considerado como o método padrão para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel sob as normas EN 14112 (2003) e ASTM D6751 (ASTM, 2012a), pois apresenta boa repetibilidade e é simples de ser obtido (HOEKMAN et al., 2012). A ANP exige como especificação para o biodiesel B100, estabilidade à oxidação mínima de 6 horas, avaliada à temperatura de 110°C (ANP, 2012).

Figura 2.10 – Esquema do teste de Rancimat. Adaptado de Jain e Sharma (2010).

Figura 2.11 – Determinação gráfica do tempo de indução (t) através do método das tangentes. Adaptado de Jain e Sharma (2010).

2.1.4.2.5 Análise térmica

A definição de análise térmica aceita pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) foi formulada por Mackenzie (MACKENZIE, 1979) como:

Um grupo de técnicas, nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação, é medida em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (MACKENZIE, 1979, p.1).

Essa definição implica que, para que uma técnica seja considerada como termoanalítica, três critérios deverão ser atendidos:

- Uma propriedade física deve ser medida;
- A medida tem que ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura;
- Essa medida tem que ser realizada sob um programa controlado de temperatura.

Vários métodos térmicos que diferem nas propriedades medidas e nos programas de temperatura são conhecidos, tais como Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), dentre outros. Estas técnicas termoanalíticas apresentam grande aplicação, tanto no controle de qualidade, como em pesquisa e desenvolvimento de produtos industriais, tais como: polímeros, produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentos, lubrificantes, minerais, metais, cerâmicas, dentre outros (MACKENZIE, 1982; GIRON, 2002; ADHVARYU; LIU; ERHAN, 2005; OTERO et al., 2011; BORUGADDA; GOUD, 2014). A Tabela 2.6 apresenta alguns exemplos destas técnicas termoanalíticas, bem como, a propriedade física medida por elas.

No presente trabalho utilizou-se apenas a DSC sob pressão (PDSC) a qual será descrita a seguir.

Tabela 2.6 – Exemplos de técnicas termoanalíticas.

Propriedade Física	Técnica
Temperatura	Análise Térmica Diferencial (DTA)
Características mecânicas	Análise Termomecânica (TMA)
Entalpia	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)
Dimensões	Termodilatometria
Características elétricas	Termoeletrometria
Massa	Termogravimetria (TG)
Características magnéticas	Termomagnetometria

Fonte: Wendlandt (1986).

2.1.4.2.5.1 Calorimetria exploratória diferencial sob pressão (PSDC)

Os processos de oxidação e decomposição termo-oxidativa dos óleos vegetais envolvem reações exotérmicas e mudanças entálpicas que podem ser analisadas por meio de técnicas termoanalíticas. As técnicas mais promissoras para esta aplicação são a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e, esta mesma técnica, onde a amostra é analisada sob pressão, a PSDC (KOWALSKI et al., 1997; PARDAUIL, 2011).

A PSDC é empregada na determinação da estabilidade termo-oxidativa de produtos, através de um fluxo de calor diferencial entre a amostra e o termopar de referência sob variações de temperatura e pressão (LEVY; NIEUWEBOER; SEMANSKI, 1970). A técnica tem sido aplicada nos estudos da oxidação de óleos vegetais e gorduras, óleos epoxidados, lubrificantes, fluidos industriais, entre outros (ERHAN; SHARMA; PEREZ, 2006; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2011; WU et al., 2013; BORUGADDA; GOUD, 2014). Comparada aos métodos convencionais de avaliação da estabilidade oxidativa, a PSDC apresenta vantagens, como (KOWALSKI et al., 1997; SANTOS et al., 2002; SOUZA et al., 2004):

- Aumenta o número de moles de oxigênio na cela onde a amostra está presente, permitindo assim, a aceleração de reações, mesmo em temperaturas mais baixas;
- Requer pequena quantidade de amostra;

- Apresenta maior precisão e sensibilidade na análise;
- Menor tempo de análise.

Quando o método é realizado através de procedimento isotérmico, o tempo de indução oxidativa é considerado como o tempo necessário para determinar uma reação exotérmica, ou seja, o OIT, entretanto, quando o procedimento não isotérmico é adotado, a temperatura na qual ocorre a mudança exotérmica é determinada como a temperatura inicial de oxidação, OOT.

Para determinar a OOT, a linha base da temperatura, registrada durante o ensaio, é extrapolada até a linha de inclinação da reação de exotérmica da oxidação, que é traçada a partir do ponto de inflexão da curva, conforme mostrado na Figura 2.12. Da mesma forma, o OIT é determinado na interseção entre a linha base da temperatura e a linha de inclinação da reação exotérmica da oxidação (Figura 2.13).

Entre as normas da ASTM que empregam a PSDC estão a ASTM D6186-08 (ASTM, 2013) e ASTM E2009-08 (ASTM, 2008), que foram utilizadas neste trabalho.

Figura 2.12 – Curva típica de PSDC para determinação da temperatura inicial de oxidação (OOT).

Figura 2.13 – Curva típica de PDSC para determinação do tempo de indução oxidativa (OIT).

2.1.5 Modificações químicas de óleos vegetais

As modificações químicas na estrutura dos óleos vegetais têm sido amplamente utilizadas, com o principal objetivo de melhorar ou, até mesmo, eliminar as propriedades físico-químicas limitantes destes óleos (HWANG; ERHAN, 2001; LATHI; MATTIASSON, 2007; BIROVA; PAVLOVIČOVÁ; CVENROŠ, 2002; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2011; PAL; PRAKASH, 2012). As reações de hidrogenação (KING et al., 2001), esterificação (DOLL; SHARMA; ERHAN, 2007), epoxidação (FINDLEY; SWERN; SCANLAN, 1945; CAMPANELLA et al., 2010), acilação (SHARMA et al.; 2006), ou a combinação delas, tem sido empregadas para sintetizar produtos com propriedades superiores, como estabilidade oxidativa, ponto de fluidez e viscosidade, quando comparadas com os óleos originais.

Honary (1999) demonstrou que a estabilidade oxidativa do óleo de soja foi substancialmente melhorada pela hidrogenação parcial do óleo. Entretanto, este aumento no nível de saturação do óleo causou a cristalização de gorduras, que por sua vez, podem ser removidas por processo de filtração em baixa temperatura.

Wu et al (2000) prepararam óleo de colza epoxidado (*Brassica napus*) e

observaram que, a modificação química promoveu um aumento na estabilidade termo-oxidativa do óleo, além de melhorar as propriedades lubrificantes, de redução de atrito e extrema pressão, propriedades estas, analisadas por testes tribológicos específicos.

Kodali (2002) reportou a produção, por uma grande empresa americana, de uma família de ésteres com excelentes propriedades lubrificantes, tais como: baixa viscosidade e alto índice de viscosidade, alto ponto de fulgor, baixa volatilidade e alta estabilidade oxidativa. Estes lubrificantes foram feitos de matéria prima renovável, atóxica e biodegradável.

Di-Hua e Bin (2004) modificaram a estrutura química do óleo de mamona utilizando ácido acético, obtendo um produto final com melhores características como lubricidade, antidesgaste, ponto de fluidez e viscosidade, quando comparado ao óleo mineral utilizado nos estudos.

Bases para formulação de fluidos lubrificantes foram produzidas, através de reações químicas (transesterificação, hidrogenação seletiva e epoxidação) com o óleo de soja. A estabilidade termo-oxidativa foi avaliada e os resultados indicaram uma melhora desta propriedade nos fluidos sintetizados. O óleo de soja modificado pela epoxidação foi o que apresentou maior aumento da estabilidade termo-oxidativa, entretanto, o ponto de fluidez mudou de -6°C para 0°C , sendo uma desvantagem causada pela síntese (ADHVARYU; LIU; ERHAN, 2005).

Recentemente, biolubrificantes foram sintetizados a partir da epoxidação do óleo de canola e apresentaram grande aumento nas propriedades de baixa temperatura (ponto de fluidez e ponto de névoa), viscosidade, estabilidade térmica e lubricidade (MADANKAR; DALAI; NAIK, 2013).

Os óleos vegetais e as gorduras animais tem sido largamente utilizados na produção de ésteres sintéticos, entre eles o biodiesel, através de reação de transesterificação (MA; HANNA, 1999).

No início dos anos de 1900, vários esforços foram realizados para que os óleos vegetais fossem diretamente utilizados nos motores a diesel, entretanto, a alta viscosidade destes óleos, em comparação ao diesel, limitou esta aplicação. Tal fato motivou o desenvolvimento de modificações químicas que promovessem propriedades adequadas a estes óleos, para o uso como combustível. Entre estas modificações está a transesterificação, que foi patenteada em 1937 (NOUREDDINI; ZHU, 1997; DEMELLO et al., 2007). Assim, a qualidade de ignição dos óleos

vegetais foi melhorada, bem como, o ponto de fluidez, índice de viscosidade e a densidade específica (MITTELBAACH et al., 1983; STOURNAS; LOIS; SERDARI, 1995; MA; HANNA, 1999; RAKOPOULOS, 2013).

Neste trabalho, somente as reações de epoxidação e transesterificação serão abordadas, devido à utilização do óleo de soja epoxidado e do éster metílico de ácido graxo, provenientes destas modificações químicas.

2.1.5.1 Epoxidação de óleos vegetais

Os óleos vegetais epoxidados apresentam grande potencial para aplicações comerciais como lubrificantes (ADHVARYU; ERHAN, 2002; SHARMA et al., 2006), detergentes sintéticos (GUO et al., 2007), revestimentos (RAGHAVACHAR et al., 2000) e para a produção de espuma poliuretana (KACZAN et al., 2012), entre outras.

Como citado anteriormente, a epoxidação é uma das reações químicas mais importantes, utilizada para melhorar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, sem afetar a biodegradabilidade do óleo (WU et al, 2000; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2011). A reação ocorre nas insaturações presentes nos ácidos graxos, onde são formados os grupos oxirânicos, através de processos adequados e controlados de oxidação.

Os grupos epóxidos, em virtude da tensão provocada pelo anel oxirânico, são intermediários de várias outras reações, podendo ser convertidos em uma variedade de produtos funcionalizados (FINDLEY; SWERN; SCANLAN, 1945).

Existe um grande interesse na potencialidade do uso de óleos vegetais epoxidados em aplicações como: lubrificantes, produção de espuma de poliuretana, estabilizador e plastificantes de polímeros, etc. Entre os vários óleos vegetais passíveis de epoxidação, os mais produzidos, em escala industrial, são os de soja, linhaça e palma (ERHAN, 2005). A Figura 2.14 ilustra a estrutura química simples de um óleo vegetal epoxidado.

Figura 2.14 – Estrutura química de um óleo vegetal epoxidado.

O método comumente empregado pela indústria na epoxidação dos óleos vegetais e ácidos graxos é reação de Prileszhaev, conhecida desde 1909, e que consiste na obtenção de grupos epóxidos por meio de perácidos (SCHMITZ; WALLACE, 1954; BÄCKVALL, 2010).

O óleo de soja epoxidado utilizado neste trabalho está comercialmente disponível no mercado brasileiro e foi produzido a partir da reação de Prileszhaev.

O perácido é formado por meio da reação entre o ácido fórmico (HCOOH) ou acético (CH_3COOH) e o peróxido de hidrogênio, catalisada por ácidos minerais fortes como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4) (RANGARAJAN et al.; 1995), ou por enzimas (RÜSCH GEN KLAAS; WARWEL, 1999). Assim, a reação é considerada epoxidação *in situ*. Trata-se de uma reação estereoespecífica, ou seja, olefinas com configuração *cis* promovem a formação de epóxidos *cis*, o mesmo ocorrendo para compostos com configuração *trans*. Entre os solventes usualmente utilizados nestas reações estão o diclorometano, benzeno, clorofórmio, etc., por serem solventes apróticos de baixa polaridade (VON HOLLEBEN; SHUCH, 1997).

Estudos demonstraram que o óleo de soja epoxidado apresenta estabilidade termo-oxidativa melhor que o óleo de soja sem modificação química e, até mesmo, quando comparado ao óleo de soja com alto teor de ácido oleico, corroborando assim, de que a epoxidação é uma reação eficiente para alterar a estabilidade termo-oxidativa dos óleos vegetais (ADHVARYU; ERHAN, 2002; ERHAN; ADHVARYU; LIU, 2003).

A epoxidação dos óleos vegetais normalmente promove de 80 a 85% de modificação das insaturações, promovendo assim, um aumento significativo na viscosidade do produto final (ADHVARYU; ERHAN, 2002; LATHI; MATTIASSON,

2007) limitando muitas aplicações industriais, entre eles fluidos de resfriamento para o tratamento térmico de têmpera. Desta forma, existe a motivação da adequação da viscosidade do óleo de soja epoxidado por meio da adição de éster metílico de ácido graxo (FAME), uma vez que esta classe de substâncias apresenta baixa viscosidade.

2.1.5.2 Transesterificação de óleos vegetais

A transesterificação é a reação química entre o óleo ou gordura com álcoois, na presença de um sistema catalítico, que produz ésteres e glicerina, conforme apresentado na Figura 2.15. Consiste de uma sequência de três reações reversíveis onde os triacilgliceróis são convertidos em diglicerídeos, posteriormente em monoglicerídeos e finalmente, em glicerina. Em cada etapa um éster é produzido, portanto, no final de transesterificação três ésteres são formados devido à estrutura do triacilglicerol presente nos óleos e gorduras. A transesterificação é o processo mais viável adotado até o momento para a redução de viscosidade (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

Estequiometricamente, três moles de álcool são necessários para cada mol de triacilglicerol, mas em geral, uma razão molar maior é empregada para obtenção de rendimento produtivo máximo, dependendo do tipo de matéria prima, quantidade de catalisador e temperatura.

Figura 2.15 – Transesterificação de triacilgliceróis com álcool. Adaptado de Ma e Hanna (1999).

Os álcoois comumente utilizados nesta reação são o metanol, etanol, propanol e butanol. O rendimento da reação está relacionado ao tipo do álcool empregado e

esta seleção depende do seu custo. O metanol é o álcool mais usado devido ao seu custo, quando comparado aos demais, além das vantagens físico-químicas, como polaridade e cadeia carbônica curta (KNOTHE, 2006; SILVA et al., 2010).

A transesterificação pode ser catalisada por álcalis, ácidos ou enzimas. Os álcalis incluem o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) e correspondem aos alcóxidos de sódio e potássio, tais como, o metóxido de sódio, etóxido de sódio, metóxido de potássio, entre outros. Os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e clorídrico (HCl) são também frequentemente utilizados como catalisadores, além das lipases. A reação catalisada por álcali é muito mais rápida que a reação por ácidos, portanto, os álcalis são os mais usados comercialmente (MA; HANNA, 1999). A lipase oferece vantagens em relação aos processos catalisados por ácidos e bases, entretanto, o custo desta enzima limita a utilização em larga escala da produção de biodiesel (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008; BAJAJ et al., 2010).

Muitos óleos vegetais são comumente utilizados na produção de biodiesel, como girassol, palma, canola, milho, soja, entre outros. No Brasil, 75,2% da produção de biodiesel é feita a partir do óleo de soja (BRASIL, 2013).

Estudos demonstraram que o biodiesel possui boa biodegradabilidade e que 98% deste éster é degradado biologicamente dentro de três semanas, enquanto que o diesel, no mesmo período, degrada apenas 50% (WILLIAMSON; BADR, 1998). Em comparação aos óleos vegetais e animais, o biodiesel é mais biodegradável visto que apresenta maior susceptibilidade às reações de hidrólise e quebras das cadeias carbônicas.

Além da biodegradabilidade, a queima do biodiesel, quando comparada ao óleo diesel reduz significativamente a emissão de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, material particulado e dióxido de enxofre, sendo estas a principal vantagem sob o aspecto ambiental deste éster (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008),

O éster metílico de ácido graxo (FAME), utilizado neste trabalho, foi produzido por transesterificação do óleo de soja com metanol e catalisada com metóxido de sódio.

2.2 Tratamentos térmicos

O tratamento térmico é o conjunto de procedimentos em que o objeto inteiro, ou parte dele, é intencionalmente submetido a ciclos térmicos e, se necessário, às

ações adicionais físicas e químicas, com o objetivo de obter estruturas e propriedades desejadas ao material. Desta forma, as propriedades dos aços e de ligas metálicas podem ser alteradas através de tratamentos térmicos apropriados, que são capazes de transformar as microestruturas destes materiais, adequando-os para uma dada aplicação que requer propriedades finais específicas (KRAUSS, 1989).

Os principais objetivos dos tratamentos térmicos são:

- Aumento ou diminuição da dureza;
- Aumento da resistência mecânica;
- Remoção de tensões internas;
- Melhora da ductilidade;
- Melhora da usinabilidade;
- Melhora da resistência ao desgaste e à corrosão;
- Modificação de propriedades elétricas e magnéticas.

Os tratamentos térmicos dos aços são baseados nos diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 2.16. As linhas sólidas indicam o diagrama Fe-Fe₃C (ferro-cementita) e as linhas tracejadas, indicam o diagrama ferro-grafita. Este diagrama define as regiões temperatura-composição onde as várias fases no aço são estáveis, assim como, os limites de equilíbrio entre elas. Na Figura 2.16 é possível observar as fases esperadas em equilíbrio dos aços carbonos: austenita, cementita e ferrita. Os aços com concentração de carbono abaixo de 0,77% são definidos como hipoeutetoides; os com 0,77% C são os eutetoides, enquanto que os aços com teor acima deste valor são denominados hipereutetoides. A linha A₁ é a temperatura eutetoide, que corresponde ao limite entre as zona ferrita-cementita e as zonas que contém austenita, γ -ferrita ou austenita e cementita. A₃ corresponde ao limite entre os campos ferrita-austenita e austenita. Por fim, A_{cm} corresponde ao limite entre as zonas cementita-austenita e austenita.

O diagrama de equilíbrio deve ser utilizado apenas como uma simples orientação nestes tratamentos, pois a maioria dos aços contém outros elementos químicos que modificam as posições de limites de formação das fases. Portanto, o uso deste diagrama é limitado, visto que alguns tratamentos térmicos são

empregados especificamente para formar estruturas fora do equilíbrio (BROOKS, 1996). Na Tabela 2.7 é possível observar algumas das principais fases ou microconstituintes que são obtidos durante os ciclos térmicos empregados no tratamento de aços.

Figura 2.16 – Diagrama de equilíbrio Fe-C até 7% de carbono. Adaptado de Krauss (1989).

Tabela 2.7– Fases e microconstituintes dos aços.

Fase (Microconstituente)	Estrutura Cristalina da Fase	Características
Ferrita Ferro α	CCC Cúbica de Corpo Centrado	Fase relativamente mole em baixas temperatura e estável no equilíbrio
Ferrita Ferro δ	CCC	Fase isomórfica com ferro α , fase de alta temperatura e estável no equilíbrio.
Austenita Ferro γ	CFC Cúbico de Face Centrada	Fase relativamente mole em baixas temperaturas e estável no equilíbrio
Cementita Fe_3C	Ortorrômica	Fase metaestável com dureza elevada e fragilidade
Perlita		Microconstituente metaestável. Mistura lamelar de ferrita e cementita. Formada nos aços eutetóides abaixo da temperatura do eutetóide
Martensita	TCC Tetragonal de Corpo Centrado Solução saturada de C na ferrita	Fase metaestável com elevada dureza. Morfologia em ripas para aços com teor de carbono abaixo de 0,6%. Morfologia em placas quando o teor de carbono está acima de 1%. Morfologia mista para teores de carbono intermediários
Bainita		Microconstituente metaestável. Mistura muito fina não lamelar de ferrita e cementita. Bainita superior é formada em altas temperaturas e tem aparência de pena. Bainita inferior é formada em baixas temperaturas e tem aparência acicular. A dureza da bainita aumenta com a diminuição da temperatura de formação.

Fonte: Krauss (1989); Brooks (1996).

O termo tratamento térmico abrange vários processos como: recozimento, têmpera, revenimento, tratamentos termoquímicos e termomecânicos, entre outros. A Figura 2.17 apresenta alguns dos principais tratamentos térmicos comumente utilizados em aços. Dentre eles, a têmpera seguida de revenido é feita quando se deseja produzir no componente de aço, capacidade de suportar esforços mecânicos. Esse tratamento é o que produz maior dureza e resistência à tração (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

Neste trabalho, apenas o tratamento térmico de têmpera foi empregado e será descrito a seguir.

Figura 2.17 – Principais tratamentos térmicos utilizados em aços.

2.2.1 Tratamento térmico de têmpera

A primeira etapa do processo de tratamento térmico de austenitização do aço promove a formação da microestrutura austenita, que ocorre em temperatura específica, geralmente na faixa de 750°C a 1100°C. Posteriormente, o aço é resfriado de maneira que seja formada a microestrutura desejada, promovendo as propriedades desejadas.

A têmpera é o tratamento térmico mais comumente empregado nos aços e, acompanhado do revenimento, obtém-se as estruturas e propriedades adequadas para diversos segmentos industriais. O aço é endurecido através do resfriamento rápido da austenita, permitindo a transformação martensítica, que consiste numa microestrutura bastante dura e resistente, cuja fragilidade é corrigida no processo posterior de revenimento.

As transformações que ocorrem durante o processo de têmpera, dependem de fatores críticos como:

- Temperatura de austenitização;
- Tempo de permanência na temperatura de austenitização;
- Massa ou carga do material a ser temperado;
- Atmosfera do forno;
- Composição química dos materiais a serem tratados;
- Propriedades de transferência de calor na interface do metal quente, ou seja, da velocidade de resfriamento promovida pelo meio de resfriamento.

Como a maioria dos tratamentos térmicos para os aços, a têmpera por imersão envolve o resfriamento contínuo do material, em um fluido apropriado, até a temperatura ambiente. Portanto, o principal objetivo de qualquer meio de resfriamento é produzir as transformações metalúrgicas desejadas. Além disso, o meio de resfriamento deve evitar a formação de trincas e minimizar distorções, que são resultados da não-uniformidade da transferência de calor que ocorre.

As transformações promovidas no aço podem ser representadas pelas curvas de transformação por resfriamento contínuo, ou seja, pelos diagramas CCT (Continuous Cooling Transformation). Os diagramas CCT são utilizados como guias para dimensionar as velocidades de resfriamento ideais para formação específica das microestruturas do aço. A Figura 2.18 apresenta as curvas de resfriamento de meios comumente utilizados sobrepostos em um diagrama CCT.

Os aços com baixa suscetibilidade de serem temperados apresentam curvas de transformação mais deslocadas para a esquerda, do que as apresentadas na Figura 2.18. Nestes casos, as taxas de resfriamento atingidas com os fluidos convencionais são insuficientes para impedir a formação da perlita, o que leva à baixa dureza ao material que deveria ser temperado. Estas situações necessitam do uso de meios de resfriamentos adequados que promovam taxas de resfriamentos altas, como por exemplo, água, fluidos de petróleo acelerado e salmoura.

- A = água fria
- B = óleo derivado de petróleo (acelerado)
- C = óleo derivado de petróleo (convencional)
- D = água a 82°C
- E = ar

Figura 2.18 – Diagrama de transformação de aço eutetoide com as curvas de resfriamento para vários fluidos usados em têmpera. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

2.2.1.1 Mecanismos de resfriamento – Curvas de resfriamento

O formato da curva de resfriamento é um indicativo dos mecanismos de transferência de calor que ocorrem durante o processo de têmpera. Desta forma, as curvas de resfriamento são utilizadas para avaliar o desempenho de um fluido de têmpera, parâmetro este, extremamente importante na análise da velocidade de resfriamento.

Nos testes normalizados, as curvas de resfriamento são obtidas por meio de uma sonda padronizada que contém um ou mais termopares, que ficam conectados a um computador, onde o registro, em tempo real, dos dados de tempo e temperatura durante o resfriamento são obtidos através de um programa específico de aquisição.

Quando um aço austenitizado é temperado em um meio líquido vaporizável, o resfriamento geralmente ocorre em três diferentes estágios de transferência de calor

(Figura 2.19), sendo que cada um deles, apresenta características específicas. São eles: camada de vapor, nucleação de bolhas e resfriamento por convecção (LASDAY, 1976; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; TENSÍ; STICH; TOTTEN, 2006).

Figura 2.19 – Mecanismos de resfriamento durante o processo de têmpera. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

No primeiro estágio, logo após a imersão, ocorre o contato do aço quente, ou, da sonda padronizada, com o fluido, gerando um filme de vapor que envolve rapidamente o material. A transferência de calor neste estágio ocorre principalmente por radiação por meio do filme de vapor. Esta transferência de calor é tipicamente a mais lenta encontrada no mecanismo de resfriamento.

Seguindo com o processo de resfriamento, o filme entra em colapso e rompe, promovendo o contato do material quente com o fluido, resultando na nucleação de bolhas. Neste segundo estágio, a transferência de calor é alta e ocorre predominantemente como calor latente de vaporização. A transição entre o primeiro e o segundo estágio de resfriamento é chamada de temperatura de Leidenfrost (T_{A-B}) (LEIDENFROST, 1966).

Quando a temperatura diminui até uma temperatura inferior ao ponto de ebulição do fluido, o terceiro estágio tem início. O calor é removido

predominantemente por convecção e a transferência de calor se torna novamente mais lenta.

A Figura 2.20 apresenta os resultados obtidos no estudo realizado por Tensi; Stich; Totten (2006), onde é possível observar claramente a transição entre os estágios presentes no processo de resfriamento durante o tratamento térmico de têmpera, utilizando água como meio de resfriamento. Nesta figura é possível observar que, em alguns casos, os três mecanismos de remoção de calor atuam simultaneamente, o que levaria o componente a experimentar taxas de remoção de calor muito distintas num único instante. Em tal situação, o resfriamento não se daria de maneira uniforme, contribuindo para o aparecimento de distorções e trincas. .

Figura 2.20 – Processo de resfriamento mostrando a transição entre os estágios de transferência de calor. Material: sonda cilíndrica de aço CrNi (15 x 45 mm) temperado em água a 60°C, sem agitação. Adaptado de Tensi, Stich e Totten (2006).

O tempo de duração da camada de vapor e a temperatura, em que a taxa máxima de resfriamento ocorre, tem influência direta no processo de têmpera do aço. Portanto, as propriedades finais do aço serão resultados do comportamento dos estágios durante o processo de resfriamento.

Estudos descritos na literatura tem mostrado que, para alcançar um bom desempenho no tratamento de têmpera, é necessário que o meio de resfriamento utilizado apresente o primeiro e o segundo estágios rápidos e um terceiro estágio

longo. Tal solicitação se deve ao fato que, na faixa de temperatura em que os dois estágios ocorrem, se a taxa de transferência de calor for baixa, o risco de formar estruturas de menor dureza é bastante significativo. Entretanto, no último estágio, é importante que as taxas de resfriamento sejam baixas, pois a temperatura alcançou a faixa de transformação martensítica. Altas taxas de resfriamento neste estágio exerceriam grande influência na tensão residual, promovendo o aumento de distorções no material temperado (KOBASKO; 1995; NARAZAKI; TOTTEN; WEBSTER, 2002; LISCIC et al., 2003; CHIQUETI, 2009).

2.2.1.1.1 Coeficiente de transferência calor

O processo de resfriamento do aço austenitizado, durante a têmpera, é controlado através da transferência de calor entre o metal quente e o fluido de resfriamento empregado. O coeficiente de transferência de calor (h) é um dos melhores parâmetros para caracterizar estas propriedades de transferência de calor de um meio de resfriamento (NARAZAKI et al., 2000). É uma função de fatores tais como: fluxo do fluido, forma e dimensões do componente, temperatura e propriedades físicas do líquido (condutividade térmica, calor específico, densidade e viscosidade). O coeficiente de transferência de calor pode ser definido como a razão do fluxo de calor interfacial para a diminuição da temperatura na interface metal/meio de resfriamento (Equação 2.11).

$$h = \frac{Q}{A(T_s - T_f)} \quad (2.11)$$

onde h é o coeficiente de transferência de calor, Q é o fluxo de calor entre a peça e o fluido de resfriamento, A é a área superficial da peça, T_s é a temperatura superficial da peça e T_f é a temperatura do fluido de resfriamento (TOTTEN; HOWES; INOUE, 2002).

Durante o tratamento térmico de têmpera, o coeficiente de transferência de calor do aço é significativamente dependente da temperatura da superfície. Na Figura 2.21 é possível observar que a água promove uma transferência de calor muito maior quando comparado ao óleo (TENSI; STICH; TOTTEN, 2006).

Figura 2.21 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura superficial de um cilindro de aço austenítico (25 mm de diâmetro x 100 mm) temperado em água a 30°C e em óleo a 60°C . Adaptado de Tensi, Stich e Totten, (2006).

Um outro exemplo da variação do coeficiente de transferência de calor é apresentado na Figura 2.22, que devido à forma da peça (um cilindro), a transferência de calor varia ao redor da superfície, mesmo quando o fluido de resfriamento está sob agitação (SEDIGHI; MCMAHON, 2000).

Figura 2.22 – Variação do coeficiente de transferência de calor ao redor da barra para fluxo transversal sem agitação (a) e com agitação de 79m/min (b). Adaptado de Sedighi e McMahon (2000).

Atualmente, a maioria dos cálculos dos coeficientes de transferência de calor, por meio da análise das curvas de resfriamento, é realizada por métodos numéricos de elementos finitos e das diferenças finitas (PENHA et al., 2006; FERNANDES; PRABHU, 2008; FARAHANI; KOWSARY, 2012; OTERO, 2013; SAID et al., 2013; KOUDIL; IKKENE; MOUZALI, 2014; RAMESH; PRABHU, 2014). Entretanto, um método de cálculo mais simples feito diretamente nas curvas tempo-temperatura, foi proposto por Kobasko et al., (2010a) e também pode ser utilizado na obtenção do coeficiente de transferência de calor (KOBASKO et al., 2010b; DE SOUZA, 2013; OTERO, 2013).

2.2.1.1.1 Método de Kobasko

Neste método de cálculo, o coeficiente de transferência de calor (h) é obtido diretamente da curva de resfriamento dos fluidos, por meio da correlação entre o número de Kondratjev (K_n) e o número de Biot generalizado (Bi_v). A taxa de resfriamento (CR) entre os dois pontos da curva de resfriamento corresponde ao tempo t_1 e t_2 (Equação 2.12):

$$CR = \frac{\ln(T_1 - T_f) - \ln(T_2 - T_f)}{t_2 - t_1} \quad (2.12)$$

onde T_f é a temperatura do fluido de resfriamento, T_1 e T_2 correspondem à temperatura da sonda no tempo t_1 e t_2 , respectivamente.

O número de Kondratjev (K_n) é calculado a partir de CR , como:

$$Kn = CR \frac{K}{\alpha} \quad (2.13)$$

sendo:

α = difusividade térmica da sonda Inconel;

K = fator de forma de Kondratjev, que para uma amostra cilíndrica é igual a $R^2/5,783$ (R = raio do cilindro).

A correlação entre o número de Kondratjev (K_n) e o número de Biot generalizado (Bi_v), é dada pela Equação 2.14. Os valores desta correlação pode ser encontrada no trabalho de Kosbasko et al., (2010a).

$$Kn = \frac{Bi_v}{(Bi_v^2 + 1,437Bi_v + 1)^{0,5}} \quad (2.14)$$

Assim, o coeficiente de transferência de calor (h) é calculado pelo número Biot generalizado:

$$h = \frac{Bi_v k V}{KA} \quad (2.15)$$

onde: k , V e A estão relacionados às características da sonda, como, condutividade térmica, volume e área superficial, respectivamente.

O método de Kobasko pode ser utilizado para sondas com diferentes tamanhos.

2.2.1.1.1.2 Método inverso

No método inverso, as informações a respeito do fluido de resfriamento, tais como, suas propriedades físico-químicas, não são essenciais, ao contrário de outros métodos (SARMIENTO; GASTÓN; VEGA, 1998; KIM; OH, 2001; FERNANDES; PRABHU, 2008; RAMESH; PRABHU, 2014). Devido à intensa transferência de calor, gradientes de temperatura significantes são alcançados perto da superfície temperada (BUCZEK; TELEJKO, 2004; HAMMAD; MITSUTAKE; MONDE, 2004; FERNANDES; PRABHU, 2008; SCHICCHI, 2011; FARAHANI; KOWSARY, 2012).

A vantagem do método inverso é que somente os dados de temperatura medidos em uma posição interior do corpo de prova, ou da sonda, são utilizados para o cálculo do fluxo da transferência de calor superficial.

O HT-MOD¹ (Heat Treating Modeling) (SARMIENTO; GASTÓN; VEGA, 1998;

¹ HT-MOD é um código comercial da KB Engineering S.R.L.; Florida 274, Piso 3, 35 (1005), Buenos

PENHA et al., 2006) é um programa computacional, empregado para simular os processos de transferência de calor que ocorrem durante os tratamentos térmicos. Assim, o HT-MOD é utilizado para calcular os coeficientes de transferência de calor, bem como, as tensões residuais geradas durante o tratamento térmico de têmpera.

O modelo baseia-se num algoritmo de otimização numérica que inclui um módulo de elementos finitos no cálculo da distribuição de temperatura e evolução da transformação microestrutural, em função do tempo e do espaço.

Para simulação das tensões residuais e cálculo da temperatura superficial, o programa de elementos finitos, ABAQUS ² é usado com base nos coeficientes de transferência de calor obtidos com o HT-MOD.

Neste trabalho o HT-MOD foi também utilizado na simulação dos coeficientes de transferência de calor, devido à colaboração dos pesquisadores, que desenvolveram o programa, como o nosso grupo de pesquisa. Vários trabalhos já foram desenvolvidos através desta parceria e mais detalhes sobre os fundamentos do programa podem ser encontrados nas seguintes referências: SARMIENTO; GASTÓN; VEGA, 1998; SARMIENTO; MORELLI; VEGA, 1998; GASTÓN; SARMIENTO; VEGA, 1999; FELDE et al., 2001; PENHA et al., 2006; SCHICCHI, 2011; SAID, 2013).

2.2.1.2 Temperabilidade dos aços

A temperabilidade é usualmente definida como a capacidade de um aço ser endurecido através da transformação, parcial ou completa, da austenita em determinada porcentagem de martensita, a uma dada profundidade no material quando resfriado sob condições determinadas (SIEBERT; DOANE; BREEN, 1977). Os aços são considerados efetivamente temperados quando apresentam mais de 50% de formação martensítica após a têmpera. Desta forma, quanto maior a temperabilidade do aço, maior a profundidade de endurecimento durante o resfriamento da temperatura de austenitização (TOTTEN et al., 1997).

O teor de carbono tem influência significativa na temperabilidade do aço e, mais especificamente, na quantidade de carbono dissolvido na austenita após a

Aires – Argentina; Tel: 54-11 4326-7542; Fax: 54-11 4326-2424; Internet: <http://www.kbeng.com.ar>.

² ABAQUS, Inc.: ABAQUS V. 6.4 User's Manual. Providence, Rhode Island, USA, 2004. Dassault Systèmes Simulia Corp., 2012.

austenitização. Isto é explicado pelo fato desta quantidade de carbono participar da transformação austenita-martensita e ter influência relevante na dureza da martensita (LISCIC, 2006). A Figura 2.23 mostra a relação aproximada entre a dureza da estrutura e o teor de carbono para diferentes porcentagens de martensita.

Figura 2.23 – Relação aproximada entre a dureza Rockwell C (HRC) e o teor de carbono para diferentes porcentagens de martensita. Adaptado de Liscic (2006).

Assim como o teor de carbono, a adição de elementos de liga é extremamente importante na temperabilidade dos aços. Um aço com maior teor destes elementos apresenta maior temperabilidade que os aços sem eles. A adição deles, com exceção do cobalto (Co), desloca as curvas CCT (Figura 2.18) para maiores temperaturas de transformação, reduzindo assim, a taxa de resfriamento crítica para a transformação martensítica (SIEBERT; DOANE; BREEN, 1977; KRAUSS, 1989; BROOKS 1996).

Além da composição química, fatores como tamanho de grão, temperatura e tempo de austenitização, causam influência na temperabilidade dos aços (SIEBERT; DOANE; BREEN, 1977; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

Existem diversos métodos para avaliação da temperabilidade, entre eles, a distribuição da dureza (Curvas em U), o diâmetro crítico e diâmetro ideal, desenvolvidos por Grossmann e Bain (1964), e o ensaio Jominy.

O ensaio Jominy é o mais utilizado na medição da temperabilidade de aços e está padronizado pelas normas ASTM A255 (ASTM, 2010b) e SAE J406 (SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS, 2009). Detalhes deste ensaio podem ser encontrados nas referências Siebert, Doane e Breen (1977); Krauss (1989); Totten, Bates e Clinton (1993); Brooks (1996), entre outras.

2.2.1.2.1 Curvas em U, Diâmetro crítico e Diâmetro ideal

Um método para avaliar a temperabilidade é feito a partir da têmpera de uma série de barras com diferentes diâmetros. Este método é chamado de distribuição de dureza, ou curvas em U. Nele, barras são completamente austenitizadas e posteriormente resfriadas, sendo realizadas medidas de dureza na seção transversal ao longo do diâmetro das barras, como objetivo de medir a distribuição da dureza em função da distância da superfície até o centro.

A Figura 2.24 mostra os resultados de barras temperadas em água dos aços SAE 1045 e SAE 6140. Observa-se que a dureza máxima atingida pelo SAE 1045 é atingida somente na superfície das barras, mesmo quando elas possuem diâmetro pequeno. A dureza no centro da barra também é muito inferior à dureza da superfície. Com o aumento do diâmetro da barra, a dureza da superfície do aço diminui significativamente e a dureza do centro cai consideravelmente. Por outro lado, o aço SAE 6140, que possui elementos de liga, apresenta maiores durezas do que o SAE 1045 em todos os diâmetros das barras, mas, mesmo assim, continua mostrando grande variação entre a dureza medida na superfície e no centro da barra, principalmente nos diâmetros maiores. A comparação entre as curvas em U dos dois aços mostra que o SAE 6140 apresenta maior temperabilidade que o SAE 1045 (GROSSMANN; BAIN, 1964).

Figura 2.24 – Curvas em U de aços SAE 1045 e SAE 6140 com diferentes diâmetros, temperadas em água. Adaptado de Grossmann e Bain (1964).

O método do diâmetro crítico (D_{crit}), também desenvolvido por Grossmann (GROSSMANN; ASIMOW; URBAN, 1939; GROSSMANN; BAIN, 1964), foi fundamentado no estudo da temperabilidade de barras cilíndricas de aço com diâmetros crescentes, que foram austenitizadas e resfriadas rapidamente, em condições controladas para transformação da austenita em martensita. Em seguida, as seções transversais das barras foram submetidas à determinação de dureza do centro à superfície e também foram analisadas as microestruturas formadas durante o tratamento térmico da têmpera nestas regiões.

A partir deste estudo, o D_{crit} foi definido como o diâmetro da barra que haverá formação de 50% de martensita no centro, quando temperado em um dado meio de resfriamento. O D_{crit} pode ser determinado graficamente, como sendo o diâmetro da barra em que a mais brusca queda de dureza é observada, em um gráfico dos diâmetros das barras por durezas dos centros das barras, conforme mostrado na

Figura 2.25. Quanto maior o diâmetro crítico maior a temperabilidade do aço em determinado meio de resfriamento.

A limitação do método do D_{crit} é a comparação entre os valores obtidos, pois é necessário que os aços tenham sido temperados no mesmo meio de resfriamento. Se este meio variar, outro diâmetro crítico será obtido para o mesmo aço, ou seja, o valor dependerá do meio de resfriamento empregado.

Figura 2.25 – Dureza do centro de barras de aço SAE 3140 com diferentes diâmetros, temperadas em água e óleo. Adaptado de Grossmann e Bain (1964).

Para avaliar um meio de resfriamento e suas condições, Grossmann introduziu o conceito de severidade de têmpera, o fator H , que é definido de acordo com a Equação 2.16 (GROSSMANN; ASIMOW; URBAN, 1939).

$$H = \frac{h}{2k} \quad (2.16)$$

onde:

h = coeficiente de transferência de calor (W/m^2K);

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

Assim, a severidade da têmpera é uma medida da habilidade do fluido de resfriamento de extrair calor da amostra durante o processo térmico da têmpera. Quanto maior o fator H , maior a severidade do meio de resfriamento (GROSSMANN; ASIMOW; URBAN, 1939; GROSSMANN; BAIN, 1964).

Fernandes e Prabhu (2008) realizaram estudos de óleos vegetais como fluidos de têmpera e determinaram os fatores H destes óleos, comparando-os como a severidade promovida por meios convencionais de têmpera, tais como: água, óleo mineral e salmoura. Os coeficientes de transferência de calor foram calculados pelo método Kobasko (KOBASKO et al., 2010; OTERO, 2012), a partir das curvas de resfriamento dos óleos analisados. Os óleos de girassol, coco e palma mostraram severidade maior que o óleo mineral, porém, os meios aquosos apresentaram os maiores valores de H , conforme observado na Figura 2.26.

Figura 2.26 – Fator H de Grossmann para diversos meios de têmpera. Adaptado de Fernandes e Prabhu (2008).

Para determinar a temperabilidade de um aço independentemente do meio de resfriamento, Grossmann propôs o cálculo do diâmetro ideal (D_I), que é definido como o diâmetro de um dado aço que produziria 50% de martensita no centro

quando temperado em um fluido com severidade de têmpera igual ao infinito, ou seja, $H = \infty$. H_{∞} indica uma severidade de têmpera hipotética que reduz a temperatura da superfície do aço aquecido até a temperatura do meio de resfriamento instantaneamente, ou seja, no tempo zero (GROSSMANN; ASIMOW; URBAN, 1939; GROSSMANN; BAIN, 1964; THELNING, 1984). Gráficos também foram construídos que permitem a conversão do D_{crit} em valores de D_I , ou, vice-versa, desde que o fator H seja conhecido (Figura 2.27).

A utilização dos valores de D_I é extremamente importante na determinação da possibilidade de temperar uma dada seção transversal de um aço específico.

Figura 2.27 – Gráficos para conversão de valores de diâmetro crítico (D_{crit}) em diâmetro ideal (D_I), ou vice-versa, dada a severidade de têmpera (H). Adaptado de Thelning (1984).

O D_I é afetado pelo tamanho de grão de um aço, como mostrado na Figura 2.28. O tamanho de grão é definido por um número ASTM padrão, quanto menor o número, maior o tamanho do grão e maior a temperabilidade.

Figura 2.28 – Diâmetro ideal (D_I) em função do teor de carbono e do tamanho de grão da austenita para aços carbonos. Adaptado de Thelning (1984).

Para os aços de baixa e média liga, a temperabilidade determinada pelo D_I pode ser calculada a partir da composição química, após o tamanho de grão ter sido considerado e os fatores relacionados aos elementos de liga mostrados na Figura 2.29. O D_I é calculado a partir da seguinte equação:

$$D_I = D_{IB} \times fMn \times fSi \times fNi \times fCr \times fMo \quad (2.17)$$

onde:

D_{IB} = é o diâmetro ideal base considerando somente o teor de carbono;

f = é o fator do elemento de liga.

Figura 2.29 – Fatores multiplicadores para diferentes elementos de liga quando a temperabilidade é calculada o diâmetro ideal (D_i), de acordo com American Iron and Steel Institute (AISI). Adaptado de Thelning (1984).

2.2.1.3 Meios de resfriamento

Os meios de resfriamento vaporizáveis mais utilizados na têmpera do aço podem ser citados como: a água, os óleos, soluções aquosas de polímero e soluções salinas (BASHFORD; MILLS, 1984; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; PLACEK, 1995).

A água e os óleos são os meios mais comumente usados na têmpera de aços. A água, embora de fácil obtenção, promove maior quantidade de distorções no material, aumentando, portanto, o risco do surgimento e propagação de trincas (LASDAY, 1976).

Os óleos de têmpera podem ser derivados do petróleo, de origem animal e vegetal e também sintéticos. Sendo assim, estes óleos diferem na composição química, propriedades físico-químicas e características de resfriamento, dependendo da sua origem. Em geral, a maior parte dos óleos de têmpera apresentam taxas de resfriamento menores que as obtidas em água ou, em salmoura, entretanto, nestes meios, o calor é removido de modo mais uniforme, diminuindo as distorções

dimensionais e a ocorrência de trincas (DICKEN, 1986; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; HEWSON; GEROW, 2001; MACKENZIE, 2007; CANALE, DE SOUZA; TOTTEN, 2011).

2.2.1.3.1 Fluidos derivados de petróleo

Os óleos minerais são os meios de resfriamento mais utilizados nos tratamentos térmicos industriais (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; RAMESH; PRABHU, 2014). Estes óleos são subprodutos do petróleo e, comumente, compostos por uma mistura de estruturas químicas com uma faixa de peso molecular. Geralmente, os óleos minerais são destilados a partir das frações do petróleo C26 a C38 e apresentam em sua composição química, parafinas ramificadas (C_nH_{2n+2}), cicloparafinas (C_nH_{2n}) e uma quantidade pequena de aromáticos, como o benzeno e seus derivados. Assim, as propriedades finais físicas e físico-químicas de formulações de fluidos de têmpera derivados do petróleo estão diretamente relacionadas à fonte de extração do petróleo, e consequentemente, da sua composição química.

Para o tratamento térmico de têmpera, os óleos minerais aromáticos são dificilmente empregados, pois sofrem rápida oxidação, alterando as propriedades viscosidade/temperatura. As melhores estabilidades termo-oxidativas são mostradas pelos óleos parafínicos, embora suas características de resfriamento não sejam tão favoráveis (DICKEN, 1986).

O desempenho dos óleos minerais durante o resfriamento é menor que água, porém estes óleos apresentam mais uniformidade durante o processo e melhor características de molhabilidade (DICKEN, 1986; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; FERNANDES; PRABHU, 2008).

A molhabilidade é definida como a tendência de um líquido se espalhar na superfície de um substrato sólido e, geralmente, avaliada através do ângulo de contato (θ) que é formado entre o líquido e o sólido (Figura 2.30), expresso com $\cos\theta$ (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993). Quanto maior a molhabilidade do meio de resfriamento, maior será a taxa de resfriamento promovida durante o processo (FERNANDES; PRABHU, 2008). A molhabilidade também está relacionada com a viscosidade do fluido. À medida que a viscosidade do meio de resfriamento aumenta, a molhabilidade diminui, e, consequentemente, a taxa de resfriamento

também é diminuída (BASHFORD; MILLS; 1984; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; FERNANDES; PRABHU, 2008).

Figura 2.30 – Comparação entre o ângulo de contato e a molhabilidade.

Os óleos de têmpera são selecionados com base na habilidade de remoção de calor durante o tratamento térmico e são classificados, de acordo com a velocidade de resfriamento e temperatura de aplicação, como convencionais (não acelerados), ou, óleos frios; acelerados; e, óleos de martêmpera ou óleos quentes. Esta classificação é a mais comumente empregada nos óleos de têmpera, apesar de haver outras classificações como óleos rápidos e super-rápidos.

Os óleos convencionais de têmpera contém antioxidantes na formulação que reduzem as taxas de degradação térmica e oxidativa. A maioria destes óleos apresentam viscosidade, a 40°C, na faixa entre 20 e 40 cSt (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993). Entretanto, tipos mais comuns destes óleos apresentam viscosidade, nesta mesma temperatura, abaixo de 20 cSt (DICKEN, 1986).

Os óleos acelerados, além da base parafínica de formulação, apresentam aditivos para aumentar a taxa de resfriamento. A viscosidade destes óleos pode variar entre 7,5 a 15 cSt (40°C), portanto, menos viscosos que os óleos convencionais (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

No caso dos óleos de martêmpera, pelo fato de serem utilizados em temperaturas mais elevadas, entre 95 e 230°C, possuem características físicas e composição diferente dos outros óleos. São formulados, geralmente, com óleos minerais refinados com solvente, portanto, apresentam grande quantidade de estruturas parafínicas. Também são aditivados com antioxidantes específicos que evitam a formação dos compostos de oxidação durante a utilização em altas temperaturas. Para uma maior segurança do uso destes óleos, é importante que a

temperatura de banho seja mantida, no mínimo, de 40 a 50 °C menor que o seu ponto de fulgor (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

Os diferentes óleos minerais de têmpera tendem a apresentar, durante o resfriamento, camada de vapor prolongada, nucleação de bolhas com baixas taxas de resfriamento e, finalmente, o terceiro estágio prolongado, com taxas de resfriamento bastante modestas. A taxa de resfriamento menor durante a faixa de transformação martensítica resulta em menores distorções e menor possibilidade de formação de trincas no componente temperado (NARAZAKI; TOTTEN; WEBSTER, 2002).

A Figura 2.31 apresenta a comparação das curvas de resfriamento da água com óleos de têmpera convencional e acelerado. Estas curvas foram obtidas por meio de sonda cilíndrica de aço inoxidável, com 25 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993). É possível observar que a água exibe taxas de resfriamentos mais altas do que os óleos de têmpera e que claramente, o óleo de têmpera rápido, apresenta taxas de resfriamento maiores que o óleo convencional.

Figura 2.31 – Comparação entre as curvas de resfriamento da água, óleos de têmpera convencional e acelerado. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

Os óleos minerais, como já comentado, causam um grande impacto ao meio ambiente, devido à sua baixa biodegradabilidade e alta toxicidade (CRUICKSHANK; SQUIRE, 1950; BIROVA; PAVLOVIČOVÁ; CVENROŠ, 2002). Além disto, os óleos minerais apresentam grandes riscos de segurança no manuseio, devido ao perigo de incêndio e à produção de fumos e vapores formados durante o processo de tratamento térmico (LISCIC et al., 2003). O aquecimento repetitivo dos óleos minerais pode causar a formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), que são compostos carcinogênicos, resultando assim, num risco à saúde das pessoas que trabalham com estes óleos (CRUICKSHANK; SQUIRE, 1950; BOERS et al., 2005).

2.2.1.3.2 Biofluidos de origem vegetal e animal

Conforme anteriormente mencionado, os problemas causados pelo uso dos óleos minerais tem impulsionado o desenvolvimento de fluidos alternativos para substituição destes óleos. Os óleos vegetal e animal tem sido considerados como candidatos em potencial, devido suas características de biodegradabilidade, baixa toxicidade, alto ponto de fulgor e baixa volatilidade, além de serem provenientes de fontes renováveis (BRENNAN; FAULKNER; MASSUDA, 1997; KODALI, 2002; ERHAN, 2005; CANALE; DE SOUZA; TOTTEN, 2011; OTERO et al., 2013; SAID et al., 2013; RAMESH; PRABHU, 2014).

Segundo Mackenzie (2008) e Simencio-Otero, Canale e Totten (2012), o desenvolvimento científico do tratamento térmico de têmpera de aços foi iniciado por volta de 1850 e, nesta época, além da água, os óleos de origem vegetal e animal já eram empregados como meios de resfriamento. As principais barreiras para a utilização destes óleos como fluidos de têmpera, quando comparados aos óleos minerais podem ser citados como: preço relativo ao petróleo, faixa de viscosidade relativamente limitada e baixa estabilidade oxidativa (GRUSHCOW; SMITH, 2005; SIMENCIO-OTERO; CANALE; TOTTEN, 2012). Estas limitações são explicadas principalmente, devido à composição graxa dos óleos vegetais e animais, conforme descrito anteriormente.

Burgess (1881) reportou o uso de óleos animais no tratamento de têmpera de aço forjado, indicando que a vantagem dos óleos animais em relação à água, foi que eles não causaram um resfriamento tão rápido, promovendo uma menor possibilidade de quebra do componente temperado.

No início do século XX, os óleos animais eram mais utilizados como meio de resfriamento, do que os de origem vegetal. Os óleos de peixe, baleia e porco eram os principais fluidos empregados na têmpera de aços ferramentais, ao invés dos óleos vegetais e dos derivados do petróleo (BIGGER, 1913; GRANT, 1914). Lavender (1917) reportou que o óleo de baleia poderia ser utilizado para temperar aços com alto teor de manganês.

Os óleos de colza (*Brassica napus*) foram os primeiros a serem utilizados na têmpera de aços ligados (OHHATA, 1931; BARDT; 1934). Grandes peças de aços foram temperadas, com sucesso, em óleo de colza, peixe e água. Ohhata (1931) estudou tanto as propriedades de resfriamento, como as de endurecimento do óleo de colza, mostrando que o óleo vegetal promoveu um resfriamento mais estável e transformações microestruturais apropriadas ao material temperado. Entretanto, estas características de têmpera foram alteradas com o tempo de uso dos óleos.

Marsh e Mills (1932) estudaram as propriedades de resfriamento de óleos vegetais e animais, obtidas sob condições padronizadas. Os resultados obtidos foram comparados com um óleo de têmpera derivado do petróleo. Nas Figuras 2.32 e 2.33 podem ser observados os resultados do estudo desenvolvido pelos autores.

Figura 2.32 – Comparação entre as curvas de resfriamento de óleos vegetal, animal e de petróleo. Adaptado de Marsh e Mills (1932).

Figura 2.33 – Comparação do processo de têmpera de óleos vegetal, animal e de petróleo. Adaptado de Marsh e Mills (1932).

Tagaya e Tamura (1957) desenvolveram uma sonda cilíndrica de prata com um termopar superficial acoplado, que foi utilizada na criação da norma japonesa Industrial Standard JIS 2242. Até hoje, esta sonda é empregada no estudo das propriedades de resfriamento de meios de resfriamento. Os autores também estudaram a severidade de têmpera (Fator H de Grossmann) de vários óleos vegetais e animais e compararam-na com um óleo de têmpera convencional. Os óleos vegetais e animais apresentaram severidade de têmpera comparáveis entre eles, e, um pouco maior que o óleo derivado de petróleo, como pode ser observado na Tabela 2.8.

Tagaya e Tamura (1957) também estudaram o comportamento da estabilidade oxidativa de vários óleos vegetais e animais. As propriedades como viscosidade, teor de peróxido e formação de borra foram analisados em função do tempo de injeção de ar, além das variações nas curvas de resfriamento e no fator H de Grossmann. A Figura 2.34 apresenta um resumo do efeito do teste de oxidação nos óleos de colza (a) e coco (b).

Tabela 2.8– Tempo de resfriamento e Fator H de Grossmann para óleos vegetais e animais.

Óleos	Tempo de resfriamento (700 – 300°C)	Fator H de Grossmann (cm^{-1}) ^a
Baleia	1,35	0,198
Colza	1,63	0,199
Mamona	1,80	0,199
Soja	1,42	0,200
Óleo derivado de petróleo	3,87	0,142

a. Sonda de prata JIS K 2242, temperatura de austenitização = 800°C, banho de óleo = 80°C

Fonte: Tagaya e Tamura (1957).

Figura 2.34 – Resumo do efeito do teste de oxidação nas propriedades dos óleos de colza (a) e coco (b). Adaptado de Tagaya e Tamura (1957).

A Figura 2.34a mostra que, para óleo de colza, o consumo de tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) aumenta rapidamente nas primeiras seis horas de teste, sendo que, após este período, o consumo diminui. Este resultado indica a formação inicial rápida de peróxido. O tempo de resfriamento de 700 a 350°C também diminui até 6

horas de teste, seguido de um aumento lento do tempo até a duração total do teste de oxidação. A viscosidade do óleo aumenta com o tempo de injeção de ar e o fator H de Grossmann diminuiu, indicando a correlação entre a viscosidade do fluido e a severidade de têmpera, ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a severidade do meio de resfriamento.

O óleo de coco apresentou similaridade ao óleo de colza (Figura 2.34b), entretanto, a amplitude das variações das propriedades deste óleo foi muito menor, indicando assim, estabilidade oxidativa maior que o óleo de colza. Esta observação está diretamente relacionada à composição graxa do óleo, visto que o óleo de colza apresenta concentração maior de ácidos graxos insaturados.

Mais recentemente, o uso de um fluido de têmpera comercial, tendo como base de formulação o óleo de canola, foi reportado por Brennan, Faulkner e Massuda (1997) que indicaram que, este óleo vegetal, oferece o melhor potencial para minimizar as desvantagens dos óleos vegetais em relação aos derivados de petróleo. A análise das curvas de resfriamento mostrou uma maior taxa de resfriamento em altas temperaturas e menores taxas na faixa de temperatura de formação martensítica, para o biofluidos. Este comportamento de resfriamento evita a formação de microestruturas indesejáveis em altas temperaturas e minimiza a formação de tensões residuais durante a formação da martensita em baixas temperaturas. Além disto, os autores também observaram que o biofluido exibiu camada de vapor mínima, promovendo assim, um resfriamento mais homogêneo.

Fernandes e Prabhu (2008) estudaram os óleos de coco, girassol e palma como biofluidos para têmpera. A severidade de têmpera, bem como, as propriedades de molhabilidade, foram determinadas e comparadas com um fluido convencional. Baseada nos parâmetros de transferência de calor, as severidades de têmpera dos vários biofluidos e do óleo mineral seguiram a seguinte tendência:

Girassol > Coco > Palma > Mineral > Amendoim > Mamona

Souza et al. (2009) apresentaram a caracterização das curvas de resfriamento dos seguintes óleos vegetais: algodão, girassol, canola e soja. Os resultados indicam que estes óleos estudados não exibiram o primeiro estágio de resfriamento, ou seja, a formação da camada de vapor.

Belinato, Canale e Totten (2011) estudaram o efeito de vários antioxidantes na

estabilização termo-oxidativa dos óleos de soja e palma. A viscosidade das diferentes formulações de biofluidos de resfriamento foi avaliada, antes e após, o teste de oxidação acelerado, conforme apresentado nas figuras 2.35 e 2.36. A adição do antioxidante Irganox L109³, na concentração de 5%, apresentou o melhor resultado na estabilização do óleo de soja, enquanto, que para o óleo de palma, o antioxidante galato de propila (PG) mostrou-se mais efetivo, na concentração de 2%.

Figura 2.35 – Comparação de vários antioxidantes industriais na estabilização do óleo de soja. Adaptado de Belinato (2011).

³ Irganox L109 é um antioxidante fenólico de alto peso molecular, produzido e comercializado, atualmente, pela BASF – The Chemical Company. [www. http://www.basf.com](http://www.basf.com)

Figura 2.36 – Comparação de vários antioxidantes industriais na estabilização do óleo de palma. Adaptado de Belinato (2011).

Souza et al. (2012) estudaram a utilização de antioxidantes adequados na formulação de biofluidos para o tratamento térmico de têmpera. Os autores concluíram que a adição destas substâncias não foi suficiente para promover estabilidade oxidativa comparável aos fluidos derivados do petróleo. A Figura 2.37 apresenta a variação da viscosidade das formulações contendo óleo de soja em função do envelhecimento acelerado, indicando que a partir de 36 horas ocorre alteração significativa desta propriedade.

Estes resultados indicam que, deve ser proposto algo mais significativo que a adição de antioxidantes para melhorar a estabilidade termo-oxidativa dos óleos vegetais, quando empregados em aplicações onde o fluido seja submetido às altas temperaturas, mesmo por um curto período de tempo. Neste sentido, as modificações químicas tem se mostrado como métodos eficazes e promissores para adequação desta propriedade dos óleos vegetais, conforme descrito anteriormente.

Figura 2.37 – Mudança da viscosidade de formulações de biofluidos de óleo de soja e antioxidantes, em função do envelhecimento acelerado. Adaptado de Souza et al. (2012).

Diversos autores tem se dedicado ao estudo de óleos vegetais. Said et al., (2013) também avaliaram a estabilidade oxidativa e o desempenho dos óleos de palma e soja, como biofluidos de resfriamento, por meio da análise dos coeficientes de transferência de calor. O óleo de palma mostrou-se mais estável que o óleo de soja, conforme resultados previamente descrito na literatura (BELINATO; CANALE; TOTTEN, 2011). O óleo de soja apresentou maior coeficiente de transferência de calor, seguido dos óleos minerais. Os menores coeficientes foram observados para o óleo de palma.

Recentemente, Ramesh e Prabhu (2014) estudaram as propriedades do óleo vegetal não comestível, pongamia pinnata, para aplicação como fluido de têmpera. Este óleo apresentou formação de camada de vapor durante o resfriamento e exibiu severidade de têmpera maior que os óleos minerais e de palma. Além disto, as características de transferência de calor do óleo de pongamia também foram superiores, quando comparadas aos mesmos óleos.

Com todos estes estudos descritos na literatura fica evidente a importância e interesse crescente no desenvolvimento de biofluidos para utilização como meios de resfriamento, no tratamento de térmico de têmpera, motivando assim, o presente estudo.

2.2.1.4 Tensões residuais e distorções após tratamento de têmpera

O tratamento térmico de têmpera causa grande impacto nas propriedades, microestruturas, tensões residuais e variações dimensionais nos metais. Sendo assim, um dos primeiros desafios no processo de têmpera é determinar as condições ideais que otimizem a dureza e, ao mesmo tempo, minimizem a distorção do material (HOWES, 1993; TOTTEN; HOWES; INOUE, 2002; CANALE; TOTTEN, 2005; PENHA; CANALE; CHIQUETI, 2011; DA SILVA, et al., 2012).

Como principais causas de distorção podem ser citadas o resfriamento não homogêneo, bem como, a distribuição não uniforme das tensões residuais. Isto ocorre, pois durante a têmpera, altos gradientes térmicos são gerados, juntamente com as transformações estruturais, promovendo assim, as tensões térmicas, as tensões de transformação e as deformações. Estes fenômenos estão intimamente relacionados conforme apresentado na Figura 2.38.

Figura 2.38 – Relação entre deformação, transferência de calor e transformação de fase. Adaptado de Inoue (2002) e Penha (2006).

2.2.1.4.1 Tensões residuais

As tensões residuais são definidas como as tensões que se mantêm no material sólido, mesmo na ausência de forças internas ou externas aplicadas. Estas tensões são resultados de processos mecânicos, bem como, de tratamentos térmicos realizados no material (TOTTEN; HOWES; INOUE, 2002), podendo

prejudicar o desempenho final das peças produzidas. Portanto, o controle das tensões residuais é imprescindível no sentido de evitar formação de trincas, minimizar distorções, descartes e retrabalho de peças tratadas termicamente.

No caso da têmpera, as tensões residuais são geradas devido às variações de temperatura (gradientes térmicos) impostas ao material, além da transformação martensítica promovida pelo tratamento térmico.

Considerando um cilindro, durante o aquecimento, haverá uma variação de temperatura entre a superfície e o centro desta peça. A superfície tende a expandir mais que o centro, que está mais frio, deixando-o sob tensões trativas. No resfriamento, a superfície do cilindro resfria muito mais rápido do que o centro. Neste ponto, o volume específico do centro é muito maior que na superfície, e a redução do volume da superfície, devido à baixa temperatura, é limitada pelo volume do centro, resultando na superfície sob tração e o centro sob compressão. Assim, as tensões residuais, exclusivamente térmicas, são geradas durante o processo de resfriamento, devido às diferenças de deformação plástica em diferentes posições do cilindro (EBERT; 1978; MELANDER, 1985; NARAZAKI; TOTTEN; WEBSTER, 2002). Sendo assim, a severidade do meio de resfriamento, utilizado no tratamento térmico de têmpera, causa influência direta nestas tensões. Quanto maior a severidade de têmpera, maiores serão as tensões térmicas e, conseqüentemente, maior a deformação da peça (NARAZAKI; TOTTEN; WEBSTER, 2002).

Em relação à transformação de fases, as tensões residuais são causadas devido às diferentes variações volumétricas promovidas por cada fase formada. A formação da martensita é iniciada na superfície da peça, pois o resfriamento é mais rápido e, esta transformação martensítica pode ser estendida até o centro do cilindro. Outras fases diferentes da martensita podem ser formadas no centro da peça, entre elas bainita, perlita e ferrita. Desta forma, a martensita transformada na superfície da peça apresenta volume maior que a formação do centro. As tensões resultantes da transformação de fase devem ser analisadas juntamente com as tensões térmicas do centro e da superfície do cilindro (NARAZAKI; TOTTEN; WEBSTER, 2002).

Existe um grande número de técnicas para avaliação (WITHERS; BHADESHIA, 2001; RUUD, 2002; FITZPATRICK et al., 2005; SOUSA, 2012) e simulação das tensões residuais (PACHECO; SAVI; CAMARÃO; 2001; WALTON, 2002; PENHA et al., 2006; BORTOLETO et al., 2010; SCHICCHI, 2011).

2.2.1.4.1.1 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X explora o fato de que, quando um metal está sob tensão, aplicada ou residual, as tensões elásticas resultantes causam desvios dos planos atômicos na estrutura cristalina metálica, alterando o espaçamento interplanar. Assim, a determinação das tensões residuais é realizada a partir da natureza da estrutura cristalina dos materiais, onde o espaçamento entre os planos da rede cristalográfica é o parâmetro de medida da deformação (AZAROFF, 1968; CULLITY, 1978; RUUD, 2002; FITZPATRICK et al., 2005). Esta técnica vem sendo empregada nos estudos das tensões residuais por mais de quarenta anos, sendo largamente utilizada nas indústrias automotiva e aeroespacial (RUUD, 1982; PREVÉY, 1986).

A tensão residual é calculada por meio da comparação dos parâmetros de rede do cristal antes e após a deformação. Quando o feixe de raios-X é orientado para a superfície da peça, parte destes raios é absorvida pelos átomos enquanto a outra parte volta nas direções da área irradiada (Figura 2.39). O método mede a intensidade máxima de raios difratados para um determinado ângulo de varredura. A partir deste ângulo é obtido o espaçamento interplanar dos planos de difração.

Figura 2.39 – Incidência de raios-X em uma amostra e intensidade do raio difratado para determinado valor de 2θ .

No caso de um material cristalino, um feixe incidente de raios-X pode sofrer eventos de interferência destrutiva ou construtiva, que dependem da cristalografia do material. As condições para difração de raios-X são estabelecidas pela Lei de Bragg (Equação 2.18):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.18)$$

onde:

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda do feixe incidente de raios-X;

d = espaçamento entre os planos atômicos;

θ = ângulo de difração do plano.

Para determinação da tensão residual por difração de raios-X é empregada a técnica “seno quadrado de psi” ($\sin^2 \Psi$), sendo o ângulo Ψ definido entre a normal da superfície da peça e a normal ao plano de difração, conforme apresentado na Figura 2.40.

Figura 2.40 – Princípios da medida de tensão residual por difração de raios-X. a) $\psi = 0$; b) $\psi = \psi$ (amostra rotacionada em um ângulo conhecido ψ); D: detector de raios-X; S: fonte de raios-X; N, normal à superfície. Adaptado de Prevy (1986).

A tenso residual (σ_r) pode ser determinada matematicamente pela Equao 2.19:

$$\sigma_r = \frac{E}{(1+\nu) \times \sin^2 \psi} \left(\frac{d_\psi - d_0}{d_0} \right) \quad (2.19)$$

sendo, E o mdulo de elasticidade; ν o coeficiente de Poisson. Os espaamentos interplanares sob tenso (d_ψ) e livre de tenso (d_0) so calculados diretamente por meio da aplicao da Lei de Bragg (Equao 2.18), nos difratogramas obtidos experimentalmente.

Se um grfico (Figura 2.41) for construdo de $\left(\frac{d_\psi - d_0}{d_0} \right)$ em funo de $\sin^2 \psi$, a tenso pode ser calculada a partir do coeficiente angular da reta a :

$$a = \sigma \times \frac{(1+\nu)}{E} \quad (2.20)$$

Rearranjando a Equação 2.19 tem-se:

$$\sigma_r = \frac{E}{(1+\nu)} \times a \quad (2.21)$$

Figura 2.41 – Variação do espaçamento interplanar de {311} da liga de alumínio 5056-0 em função de seno quadrado de psi ($\text{sen}^2 \psi$), após o processo de *shot peening*. Adaptado de Prevy (1986).

2.2.1.4.1.2 Simulao das tenses residuais

As tenses residuais geradas durante o tratamento trmico tambm podem ser estimadas por meio de programas computacionais, baseados nas propriedades fsicas e mecnicas dos materiais e anlise de elementos finitos (ARIMOTO, 1998; NARAZAKI et al., 2000; SEDIGHI; MCMAHON, 2000; TOTTEN; HOWES; INOUE, 2002; CANALE; TOTTEN, 2005; PENHA et al., 2006; SCHICCHI, 2011; SOUSA et al., 2012).

Totten, Howes e Inoue (2002) reportaram a simulao de tenses residuais causadas durante a tmpera do ao JIS S45C, obtendo boa correlao com os resultados determinados experimentalmente.

Penha et al. (2006) estudaram as propriedades de transferncia de calor e as tenses residuais obtidas na tmpera da sonda Inconel 600 em leos com e sem

envelhecimento acelerado. Os resultados mostraram que os fluidos de resfriamento oxidados causaram aumento significativo nas tensões residuais e distorções quando comparadas com o óleo sem envelhecimento acelerado. Os autores utilizaram os programas HT-MOD e ABAQUS para o desenvolvimento do trabalho, indicando que estes programas foram eficientes na predição do impacto dos diferentes fluidos no tratamento térmico de têmpera.

Schicchi (2011) e Sousa et al. (2012) simularam a variação das tensões térmicas residuais utilizando ABAQUS nas direções longitudinal, tangencial e radial de aços, tratados termicamente em óleos vegetais. Diferentes formulações de óleo de soja e antioxidantes foram testadas e comparadas com fluidos derivados de petróleo disponível comercialmente. Apesar de algumas bioformulações apresentarem altas tensões trativas na superfície da sonda Inconel 600, os autores concluíram que não houve diferença significativa entre elas. Os fluidos de petróleo mostraram perfis de tensões consideravelmente menores que aqueles observados nas formulações de óleo de soja.

Assim, conforme descrito nestes trabalhos, os programas computacionais desenvolvidos tem sido úteis na predição das tensões residuais e distorções, permitindo assim, conhecimento prévio de características do material promovidas durante o tratamento térmico de têmpera.

2.2.1.4.2 Distorções

A distorção é uma alteração no tamanho ou na forma de uma peça causada pela variação nas condições de processos de fabricação, entre eles, os tratamentos térmicos, sendo a principal causa dos problemas de qualidade, rejeitos e retrabalho dentro da indústria mecânica e metalúrgica (THELNING; 1984; BERNIS, 1989; TOTTEN; HOWES; INOUE, 2002).

As distorções associadas aos tratamentos térmicos consistem, praticamente, em três componentes: variação da dimensão da peça causada pelo aumento do volume específico do aço, distorção do formato e empenamento da peça (NAKHIMOV; BRON; 1966).

No caso da têmpera, a presença de gradientes térmicos e a expansão volumétrica durante a formação martensítica, são os principais fatores que promovem a distorção da peça tratada termicamente. Desta forma, o teor de

carbono da peça, bem como, a taxa de resfriamento do fluido influenciam nas distorções. Aumentando a concentração de carbono, a dureza é aumentada, porém ocorre maior risco de distorção e trincas. O mesmo acontece em relação às taxas de resfriamento (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

A Figura 2.42 mostra a distorção de um cilindro promovida durante um o processo de têmpera em água.

Figura 2.42 – Distorção de cilindro promovida durante o tratamento térmico de têmpera em água a 30°C. Adaptado de Arimoto et al. (1998) e Narazaki, Totten e Webster (2002).

As características do processo de têmpera influenciam diretamente na geração de formação das tensões residuais e, conseqüentemente, na formação de trincas e distorções (THELNING; 1984; NARAZAKI; TOTTEN; WEBSTER, 2002; CANALE; TOTTEN, 2005; DA SILVA, 2012). Assim, para minimizar as distorções promovidas durante a têmpera, os seguintes fatores devem ser considerados e controlados:

- Geometria das peças, evitando cantos e arestas;
- Tipo de aço;
- Meios de resfriamento com severidade adequada para os aços selecionados;
- Agitação que promova melhor uniformidade de resfriamento;
- Método empregado de têmpera.

Vários são os métodos empregados para avaliar e simular as distorções promovidas pela têmpera (NAKHIMOV; BRON; 1966; MOERDIJK; 1992; ARIMOTO et al.; 1998; NARAZAKI; TOTTEN, 2006; LEE; LEE, 2008; CHIQUETI, 2009; PENHA; CANALE; CHIQUETI, 2011; DA SILVA, 2012). O teste utilizando o corpo de prova conhecido como *Navy C- ring* é um dos testes mais antigos e, comumente, empregados na avaliação da distorção (FRENCH, 1930; BOYER; CARY, 1988; WEBSTER; LAIRD, 1991; FUKUZUMI; YOSHIMURA, 1992; BOYLE; BOWERS; NORTHWOOD, 2007; DA SILVA, 2012). Por este motivo, este teste foi escolhido para avaliação das formulações propostas neste trabalho e desenvolvido em parceria com a Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione – Politecnico di Milano, através do trabalho de mestrado de Carlotta Civera, com a orientação da Profa. Dra. Barbara Rivolta e co-orientação da Profa. Dra. Lauralice C. F. Canale (CIVERA, 2013).

O teste *Navy C-ring* é empregado na comparação da sensibilidade de aços quanto à deformação e formação de trincas durante a têmpera em diferentes meios de resfriamento. A principal vantagem deste método é que a distorção pode ser medida a partir da abertura da parte superior do corpo de prova (FRENCH, 1930; WEBSTER; LAIRD, 1991). Alguns exemplos de corpos de prova descritos na literatura podem ser observados na Figura 2.43, bem como, os resultados obtidos em estudos comparando alguns meios de resfriamento (Tabelas 2.9 e 2.10).

O método utilizando *Navy C-rings* modificados também tem sido empregado em estudos de distorção (BOYER; CARY, 1988; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993). Este corpo de prova (Figura 2.44) possui um entalhe e apresenta maior sensibilidade à distorção e trincas. Grum, Božič e Zupančič (2001) estudaram a influência dos meios de resfriamento no processo de distorção de *Navy C-ring* modificados feitos de aço SAE 4140. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 2.10 e mostram que a água produz trincas e que a solução aquosa de polímeros causa menor distorção que o óleo rápido de têmpera.

Figura 2.43 – Exemplos de corpos de prova *C-ring* usados nos estudos de distorção de têmpera. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

Tabela 2.9 – Distorção relativa de *C-rings* com diferentes meios de resfriamento.

Aço SAE	Meio de resfriamento	Mudança dimensional (mm)	
		Abertura de rasgo	Diâmetro externo
1045	Óleo mineral (65°C)	0,013	-0,005
	UCON® Quenchant A (40°C)	0,018	-0,003
	Água (25°C)	0,008	0,008
4140	Óleo mineral (65°C)	0,041	0,015
	UCON® Quenchant A (40°C)	0,043	0,015
	Água (25°C)	Trincou	Trincou
8620 (cementado)	Óleo mineral (65°C)	0,018	0,005
	UCON® Quenchant A (40°C)	0,020	0,005
	Água (25°C)	0,046	0,018

Fonte: Totten, Bates e Clinton (1993).

Tabela 2.10 – Distorção relativa de *Navy C-ring* modificados de aço SAE 4140 em três meios de resfriamento.

Meio de resfriamento	Dureza (HRC)			Alteração dimensional (mm)*		
	Max	Min	Dif.	a	b	c
Água	62	56	6	Trinca	Trinca	Trinca
Solução de polímero (10%)	61	58,5	2,5	0,042	-0,044	0,050
Óleo rápido	53	50,2	2,8	0,091	-0,112	0,054

* Pontos relativos à Figura 2.44

Fonte: Grum, Božič e Zupančič (2001).

Figura 2.44 – Corpo de Prova *Navy C-ring* modificado. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e reagentes

As amostras de óleo de soja epoxidado (ESBO) e de éster metílico de ácido graxo (FAME) foram gentilmente doadas pelas empresas Inbra Indústrias Químicas Ltda. e BASF S.A., respectivamente. O óleo de soja (SO), da marca Liza e produzido pela Cargill Agrícola S.A., foi comprado em supermercado na cidade de São Carlos / SP. Esta marca foi escolhida por não apresentar adição de antioxidantes.

Os fluidos de resfriamento derivados de petróleo, utilizados no tratamento térmico de têmpera, para efeito de comparação foram: Houghto-Quench G (HG) e Houghto-Quench KB (HKB). Estes fluidos foram doados pela Houghton Internacional.

As formulações contendo óleo de soja epoxidado (ESBO) e éster metílico de ácido graxo (FAME) foram preparadas conforme descrito na Tabela 3.1. A EF38 foi proposta após um estudo prévio da variação da viscosidade em função da adição de FAME, que indicou que a proporção 62% de ESBO e 38% de FAME promoveria viscosidade a 40°C muito próxima da viscosidade do óleo de soja, sem modificação química, nesta mesma temperatura.

Tabela 3.1 – Formulações de biofluidos contendo ESBO e FAME.

Formulações	Componente, % (v/v)	
	ESBO	FAME
ESBO	100	0
EF30	70	30
EF38	62	38
EF60	40	60
FAME	0	100

3.2 Análises físico-químicas

3.2.1 Índice de iodo – Método de Wijs

O método utilizado nesta análise foi baseado na norma AOCS Cd 1-87 (AOCS, 2012) e realizado em duplicata.

Pesou-se 0,3 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL, que foi solubilizada em 10 mL de ciclohexano. Posteriormente, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 15 mL de solução de Wijs foram adicionados no erlenmeyer. Esta solução permaneceu em repouso, em local escuro, por 30 minutos, sendo realizada agitação a cada 5 minutos. Paralelamente, foi feito um ensaio em branco. Após o tempo de 30 minutos, foram adicionados 50 mL de água destilada e 10 mL de solução a 10% de iodeto de potássio (KI). Em seguida, a amostra foi titulada com solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sob agitação, até a coloração amarela clara. Neste momento, três gotas de solução de amido 1% foram adicionadas e a titulação foi realizada até o desaparecimento da coloração azul escura.

O índice de iodo (IV), expresso em gramas de iodo por 100 gramas de amostra (gI/100g), foi calculado conforme a Equação 3.1:

$$IV = \frac{12,69 \times M(B - A)}{m} \quad (3.1)$$

onde:

M = concentração da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ em mol.L^{-1} ;

B = volume titulado no ensaio em branco em mL;

A = volume titulado na amostra em mL;

m = massa da amostra em gramas.

3.2.2 Teor de epóxido

O teor de epóxido indica a quantidade de oxigênio proveniente dos grupos oxirânicos presentes na amostra analisada. Somente o ESBO foi analisado por se tratar de um óleo epoxidado.

O método foi baseado na ASTM D1652 - 11e1 (ASTM, 2011). Inicialmente, Pesou-se 0,3 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL, sendo posteriormente, adicionados, com auxílio de uma pipeta volumétrica, 50 mL de solução de brometo de tetrabutylamônio e 6 gotas da solução indicadora de cristal violeta 0,1%. Em seguida, a amostra foi titulada com solução de ácido perclórico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (preparada previamente com ácido acético glacial) até a mudança da coloração azul para a coloração verde, indicando o final da titulação.

O teor de epóxido (%EOC) foi calculado conforme a Equação 3.2:

$$\%EOC = \frac{V \times M \times 1,6}{m} \quad (3.2)$$

onde:

V = volume titulado de solução de ácido perclórico em mL;

M = concentração da solução padronizada de ácido perclórico 0,1 mol.L⁻¹;

m = massa da amostra em gramas.

3.3 Técnicas analíticas

3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H NMR)

Foram obtidos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H NMR) das amostras estudadas. Foi utilizado o equipamento Agilent Technology 500/54 Premium Shielded, de 500 MHz, à temperatura de 26°C. Os seguintes parâmetros foram utilizados: tempo de relaxação de 15 segundos, pulso de 45°, tempo de aquisição de 6,554 segundos, largura espectral de 5000 Hz e 16 transientes para cada decaimento induzido livre.

As amostras foram preparadas a partir da solubilização de 120 mg em 600 µL de clorofórmio deuterado (CDCl₃) contendo 0,03% de tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Os espectros obtidos foram tratados por meio do programa MestreNova.

3.3.2 Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (GC-FID)

A composição graxa do SO analisada por GC foi determinada a partir de um cromatógrafo a gás Hewlett Packard, Modelo HP 5890 II, com injetor Split/Split less e detector de ionização por chama de hidrogênio (FID). Foram utilizados os seguintes parâmetros experimentais: modo de injeção split; razão de 1:50, temperatura de injeção de 280°C; volume injetado de 1µL; gás de arraste: hidrogênio; coluna capilar Chrompack 7489 - sílica fundida, 100 m x 0,25 mm (Coating CP Sil 88 DF=0.2); temperatura do detector de 250°C; programação de temperatura do forno de 50°C,

20°C/min até 200°C mantido por 5 minutos, 5°C/min até 250°C estabilizado por 20 minutos.

Para análise do SO foi necessária conversão inicial dos AG nos ésteres metílicos correspondentes (CHRISTIE, 1989). Em um tubo de vidro de 13 mL, foram condicionadas 3 gotas do óleo vegetal, 1 mL de solução alcoólica de metóxido de sódio 0,5 mol.L⁻¹ e 1 mL de n-heptano. O tubo foi fechado e mantido a 60 °C por 2 minutos, sendo agitado constantemente. Posteriormente, foram adicionados mais 2 mL de n-heptano e 5 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Novamente o tubo foi fechado e agitado por mais 2 minutos. Após a separação das fases, a parte superior, contendo os ésteres metílicos, foi transferida para o frasco de injeção e analisada por GC.

3.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial com Pressão (PDSC)

A estabilidade termo-oxidativa das amostras foi determinada baseando-se nas normas ASTM D6186-08 (ASTM, 2013) e na ASTM E2009-08 (ASTM, 2008), utilizando o equipamento DSC Q2000, com um sistema de pressão Q20P, ambos da marca TA-Instruments. Foi determinado o Tempo de Oxidação Induzida (OIT), bem como a Temperatura Inicial de Oxidação (OOT). As medidas foram realizadas usando massas de amostras da ordem de 3 mg, com precisão de ± 1 µg. Utilizou-se razão de aquecimento de 10°C/min, sob pressão de oxigênio de 300 psi, em suporte de amostra aberto feito de alumínio. As medidas para obtenção do OOT foram aquisitadas na faixa de temperatura de 40°C até 300°C. Para a determinação do OIT foi utilizada a temperatura de 100°C e isoterma de 180 minutos.

3.3.4 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática de todas as amostras foi determinada de acordo com a ASTM D445 – 12 (ASTM, 2012b), utilizando um viscosímetro automático, da marca Herzog, modelo HVU 481, com tubos capilares calibrados, do tipo Ubbelohde. O índice de viscosidade foi calculado segundo a ASTM D2270 – 10e1 (ASTM, 2010a).

As amostras foram inseridas no tubo capilar e condicionadas no banho termostaticado do equipamento por 15 minutos, em temperaturas pré-definidas de 40, 60, 100, 120 e 150°C. Após o tempo de condicionamento, a viscosidade foi

medida automaticamente pelo equipamento. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

3.4 Avaliação das formulações como fluidos de resfriamento para têmpera

3.4.1 Curvas de resfriamento

As curvas de resfriamento foram obtidas, em duplicatas, nas temperaturas de 60, 100 e 120°C, sem agitação, de acordo com a ASTM D6200 – 01 (ASTM, 2012c). Este método utiliza uma sonda cilíndrica de Inconel 600, com dimensões de 12,5 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento, e, um termopar do tipo K (NiCr/NiAl) posicionado no centro geométrico da sonda. A Figura 3.1 apresenta uma ilustração esquemática da sonda utilizada para obtenção das curvas de resfriamento.

Figura 3.1 – Sonda de Inconel 600 de acordo com a ASTM D6200-01 (ASTM, 2012c). Adaptado de Chen et al., 2006.

O volume de 2000 mL de cada formulação foi colocado em um becker e aquecido até a temperatura desejada. A sonda foi mantida em um forno até atingir a temperatura de 900°C e, posteriormente, mergulhada rapidamente no fluido, dando início ao processo de resfriamento. A temperatura da sonda e os tempos de resfriamentos foram registrados por meio do programa de aquisição de dados Labjack.

Os principais parâmetros utilizados na análise das curvas de resfriamento deste trabalho foram baseados nos parâmetros descritos na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Principais parâmetros das curvas de resfriamento. Adaptado de Totten, Bates e Clinton (1993).

3.4.2 Coeficiente de transferência de calor

Os coeficientes de transferência de calor (h) das formulações estudadas foram calculados de acordo com o método descrito por Kobasko et al. (2010a, 2010b), que é baseado na teoria das condições térmicas regulares e nas curvas de resfriamento dos fluidos estudados, utilizando as propriedades termo físicas da sonda Inconel 600 mostradas na Tabela 3.2. O cálculo foi realizado considerando um cilindro infinito, tendo os seguintes dados, obtidos da literatura (KOBASKO et al., 2010a, 2010b):

- Raio da sonda (R) = $6,25 \times 10^{-3}$ m;
- Fator de forma de Kondratjev (K) = $R^2/5,783 = 6,75 \times 10^{-6}$ m²;
- Área superficial (A) / Volume (V) = $2/R = 320$ m⁻¹;
- Difusividade térmica α ($\times 10^{-6}$ m²/s) = 4,1 (200°C), 4,3 (300°C) e 5,6 (700°C).

Também foi utilizado neste trabalho, o código comercial HT-MOD para simular o h pela solução do problema inverso de transferência de calor (SARMIENTO; GASTÓN; TOTTEN, 2011) utilizando as curvas de resfriamento dos fluidos analisados somente na temperatura de 60°C. Esta etapa do trabalho foi desenvolvida em parceria com autores de instituições da Argentina: *Centro de Mecánica - Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Rosario - CIUNR-FCEIA e Facultad de Ciencia y Tecnología - Universidad del Salvador* (SCHICCHI, 2011; SIMENCIO-OTERO et al., 2012; SOUSA et al., 2012; OTERO et al., 2013; SAID et al., 2013; SOUZA et al., 2013).

Tabela 3.2 – Propriedades termofísicas da sonda Inconel 600.

Condutividade térmica		Calor específico		Densidade	
Temperatura (°C)	k (W/mK)	Temperatura (°C)	c (J/kgK)	Temperatura (°C)	ρ (kg/m ³)
50	13,4	50	451	20	8400
100	14,2	100	467	100	8370
150	15,1	200	491	200	8340
200	16,0	300	509	300	8300
250	16,9	400	522	400	8270
300	17,8	500	533	500	8230
350	18,7	600	591	600	8190
400	19,7	700	597	700	8150
450	20,7	800	602	800	8100
500	21,7	900	611	900	8060
700	25,9				
900	30,1				

Fonte: Clark e Tye (2003/2004)

3.4.3 Cálculo da severidade de têmpera

A severidade da têmpera das formulações estudadas foi avaliada de acordo com o Fator H de Grossmann (GROSSMANN; ASIMOW; URBAN, 1939), a partir dos coeficientes de transferência de calor na temperatura de 700°C, obtidos pelo método Kobasko (KOBASKO et al. , 2010a, 2010b) .

3.4.4 Tratamento térmico de têmpera

Corpos de prova de aço SAE 1045, com diâmetro de 12,7 mm e comprimento de 25,4 mm, e de aço SAE 4140 medindo 25,4 mm de diâmetro e 50,8 mm de comprimento, foram utilizados no tratamento térmico de têmpera, tendo como fluidos de resfriamento, as formulações propostas neste trabalho, bem como os fluidos minerais, para efeito de comparação.

As composições químicas dos aços estudados foram confirmadas por Espectroscopia de raios-X em Energia Dispersiva (EDS) e podem ser observadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição química dos aços SAE 1045 e SAE 4140.

Aço	Composição Química (% m/m)							
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
SAE 1045	0,450	0,600	0,010	0,141	0,200	0,053	0,078	0,021
SAE 4140	0,400	0,930	0,010	0,006	0,260	0,060	1,060	0,220

Os corpos de prova de aço SAE 1045 foram colocados em um forno elétrico (EDG Equipamentos, com controlador Flyever FE50RPN) previamente aquecido até a temperatura de 900°C. Após estabilização em 900°C, os corpos de prova foram mantidos nesta condição por mais 150 minutos, promovendo assim, a austenitização completa do material, conforme descrito na literatura (SIEBERT; DOANE; BREEN, 1977). Posteriormente, foram retirados do forno e imediatamente resfriados em um becker contendo 2000 mL de cada formulação analisada, previamente condicionada à temperatura de 60°C.

Para que a camada de vapor fosse rompida com maior rapidez e, ocorresse um melhor molhamento total da amostra, realizou-se leve movimentação manual dos corpos de prova, enquanto mergulhadas no fluido de resfriamento.

O mesmo procedimento descrito foi realizado para os corpos de prova de aço SAE 4140, porém, o tempo de austenização foi de 180 minutos, devido às maiores dimensões dos corpos de prova.

Para evitar uma possível descarbonetação durante o processo de austenitização, os corpos de prova foram previamente condicionados em uma caixa contendo carvão vegetal, uma vez que o forno elétrico utilizado não possuía atmosfera controlada.

3.4.5 Análise da dureza

Após o tratamento térmico de têmpera, os corpos de prova foram seccionados transversalmente na metade do seu comprimento, embutidos em baquelite, lixados e polidos. A dureza Rockwell C (HRC) foi medida na superfície até o centro das amostras, nas posições apresentadas na Figura 3.3 que foram: superfície (S), metade do raio do corpo de prova ($\frac{1}{2} r$), um quarto do raio ($\frac{1}{4} r$) e centro (C). Em cada corpo de prova, foram realizadas quatro medidas de dureza, em cada posição pré-determinada. Utilizou-se um durômetro Rockwell, da marca Leco, modelo RT-240, com penetrador de diamante e carga de 150Kgf.

Figura 3.3 – Posições adotadas nos corpos de prova para medida de dureza Rockwell C.

Os dados de dureza foram analisados estatisticamente por ANOVA (Análise de Variância), segundo um delineamento inteiramente ao acaso com esquema fatorial, utilizando como fatores o fluido de resfriamento e a posição no corpo de prova, bem como, as interações entre esses fatores. Este tipo de análise também é conhecido como ANOVA Two-Way. O teste F foi utilizado para verificar diferença entre os tipos de fluidos, posição ou a interação entre os fatores. A interação entre os fatores é importante para saber se cada fator pode ser analisado separadamente em relação à dureza medida. Caso a interação seja significativa, é necessário analisar os dois fatores conjuntamente. O detalhamento da análise para comparação das médias duas a duas, foi feita pelo teste de Sidak, somente para o caso em que foi observada diferença significativa no teste F da ANOVA. Para ambos os testes, teste F e o teste de Sidak, foram considerados significativos os valores de $p \leq 0,05$, ou seja, nível de significância de no mínimo 5%. Os dados foram tratados por meio do programa SPSS Statistics versão 17.0.

3.4.6 Análise microestrutural

Os corpos de prova seccionados transversalmente e preparados anteriormente para análise de dureza foram atacados com reagente Nital 2% por 10 segundos para análise microestrutural, que foi realizada utilizando em um microscópio Zeiss, modelo Lab.A1, com câmera AxioCam ERc5S.

As microestruturas obtidas durante o tratamento térmico de têmpera foram estimadas a partir da comparação com o atlas de tratamento térmico de aço do Instituto Max-Planck (MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG, 1961).

3.4.7 Avaliação de distorções e tensões residuais

3.4.7.1 Tensões residuais

As tensões térmicas residuais nas direções longitudinal, radial e tangencial foram simuladas utilizando o programa de elementos finitos, ABAQUS, usando os coeficientes de transferência de calor obtidos com o HT-MOD como base. Esta parte do trabalho também foi desenvolvida em parceria com autores de instituições da Argentina: Centro de Mecánica - Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Consejo

Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Nacional de Rosario - CIUNR-FCEIA e Facultad de Ciencia y Tecnología - Universidad del Salvador (SCHICCHI, 2011; SIMENCIO-OTERO et al., 2012; SOUSA et al., 2012; OTERO et al., 2013; SAID et al., 2013; SOUZA et al., 2013).

3.4.7.2 Distorções

Para o estudo das distorções promovidas durante o tratamento térmico de têmpera, foram confeccionados corpos de prova de aço SAE 4140, baseados nos estudos descritos na literatura por Boyer e Cary (1988) e comumente conhecidos como *Navy-C-rings* modificados (Figura 3.4). As diferentes dimensões dos corpos de prova foram medidas antes e após o tratamento térmico de têmpera. Foram elas: abertura de rasgo (G_0), entalhe superior (G_1), entalhe inferior (G_2), diâmetro externo na posição horizontal (D_0) e o diâmetro interno (D_i).

Figura 3.4 – Corpo de prova *Navy C-ring* modificados, dimensões em milímetros.

O procedimento utilizado na têmpera foi o mesmo descrito no item 3.4.4, exceto quanto à agitação que não foi realizada, visando à observação de maiores distorções (CANALE; TOTTEN, 2005; DA SILVA, 2012). Durante a têmpera também houve a preocupação na posição de entrada dos corpos de prova nos fluidos de resfriamento, garantindo assim que, em todos os experimentos, a mesma condição fosse mantida.

A Tabela 3.4 apresenta a composição química dos corpos *Navy C-ring* modificado, confirmada por Espectroscopia de raios-X em Energia Dispersiva (EDS).

Tabela 3.4 – Composição química dos corpos *Navy C-ring* modificado de aço SAE 4140.

Aço	Composição Química (% m/m)							
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
SAE 4140	0,407	0,790	0,007	0,002	0,210	0,018	1,060	0,160

O diâmetro externo (D_o) dos corpos de prova foi medido com um micrômetro, da marca TESA e com resolução de 0,001 mm, enquanto que o diâmetro interno (D_i) foi medido com um micrômetro Mitutoyo H₂, em três pontos, com resolução de 0,005 mm. Para as medições da abertura de rasgo (G_o) e dos entalhes superior e inferior foi utilizado um projetor de perfil, da marca Mitutoyo, modelo PV – 350, com resolução de 0,01 mm. Os equipamentos utilizados nas medições podem ser observados nas Figuras 3.5 e 3.6.

Figura 3.5 – Medições dos corpos de prova *Navy C-ring* modificados. (a) diâmetro externo, (b) diâmetro interno.

Figura 3.6 – Projetor de perfil utilizado na medida da abertura de rasgo (G_o) e dos entalhes superior e inferior dos corpos de prova *Navy C-ring* modificados.

Análise dos corpos *Navy C-ring* modificado

A seção longitudinal dos corpos *Navy C-ring* modificados foi escolhida para avaliação da dureza Vickers em diferentes regiões dos corpos de prova. Assim, os corpos *Navy C-ring* modificados foram cortados na metade da sua espessura e as medidas de dureza foram realizadas em quatro regiões da parte esquerda dos corpos de prova, conforme apresentado na Figura 3.7. Foi utilizado um durômetro Wolpert Hardness Tester, modelo Testop – 930, com carga de 30 kg (HV30).

A microestrutura dos corpos *Navy C-ring* modificado também foi analisada nas mesmas posições adotadas para as medidas de dureza (Figura 3.7). A seção da amostra avaliada foi previamente embutida, lixada e polida e, posteriormente, atacada com solução de Nital 2%. Foi utilizado o microscópio óptico da marca Leica DMR.

A avaliação dos corpos *Navy C-rings* modificados foi realizada em parceria com a *Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione – Politécnico di Milano* (CIVERA, 2013).

Figura 3.7 – Posições adotadas nos corpos de prova *Navy C-ring* modificados para avaliação da dureza.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do óleo de soja (SO)

A Tabela 4.1 apresenta a identificação de cada sinal de hidrogênio, além dos valores das áreas de ressonância, obtidos por meio das curvas de integração do espectro de ^1H NMR de 500 MHz do óleo de soja (Figura 4.1).

Tabela 4.1 – Valores das áreas de ressonância dos sinais de hidrogênios obtidos pelo espectro de ^1H NMR de 500 MHz do óleo de soja.

Sinal	Área	Identificação / Grupo funcional
A	8,83	Olefínicos / $-\text{CH}=\text{CH}-$
A'	0,87	Metino do glicerol
B	4,63	α -metileno / $-\text{OCO}-\text{CH}_2-$
C	7,78	Metileno alílico / $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$
D	9,18	β -metileno / $-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
E	56,60	Metileno / $-(\text{CH}_2)_n$
F	6,17	Metílicos / $-\text{CH}_3$ (ácidos saturados, oleico e linoleico)
F'	0,62	Metílicos / $-\text{CH}_3$ (ácido linolênico)
G	3,37	Metileno <i>bis</i> -alílico / $=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
J	4,00	Metileno do grupo glicerol / $-\text{CH}_2\text{OCOR}$

A massa molar média, o índice de iodo e a composição graxa do SO foram determinados por ^1H NMR, baseando-se no método proposto por Miyake, Yokomizo e Matsuzaki (1998b) e Guillén e Ruiz (2003), e podem ser observados na Tabela 4.2. O índice de iodo e a composição graxa também foram comparados com os métodos convencionais de análises.

Os parâmetros determinados são comumente utilizados na caracterização de óleos vegetais, pois influenciam diretamente nas propriedades físico-química destes óleos, bem como na estabilidade termo-oxidativa (BAILEY, 1951; SHERWIN, 1978; FASINA et al., 2006).

A massa molar média do óleo de soja calculada por meio do espectro de ^1H NMR apresentou valor de 880 g/mol, enquanto que, o valor obtido pela Cromatografia Gasosa (GC) foi de 871 g/mol. Assim, o resultado obtido por ^1H NMR apresentou um desvio relativo à metodologia convencional de apenas 1,03%. Já o índice de iodo, também determinado por ^1H NMR mostrou desvio de 3,53% em relação ao método padrão.

Figura 4.1 – Espectro de ^1H NMR (500 MHz) do óleo de soja.

Tabela 4.2 – Massa molar média, índice de iodo e composição graxa do óleo de soja, obtidos por meio do espectro de ^1H NMR (500 MHz) e metodologias convencionais.

Parâmetro	^1H NMR	Métodos Convencionais		Desvio relativo ^a (%)	Literatura*
		Wijs	GC		
Massa molar média (g/mol)	880	-	871	1,03	-
Índice de iodo (g I /100g)	111,5	107,7	-	3,53	117-143
Composição graxa (%)					
Saturados	16,0	-	14,8	8,11	2,3-13,3 ^b 2,4-6 ^c
Oleico (C18:1)	20,4	-	20,7	1,45	17,7 -30,8
Linoleico (C18:2)	54,5	-	53,9	1,11	49 - 57,1
Linolênico (C18:3)	9,1	-	8,9	2,25	2-10,5

^a Desvio relativo = $|\text{H NMR} - \text{Método convencional} / \text{Método convencional}| \times 100$

^b Ácido Palmítico (C16:0)

^c Ácido Estearico (C18:0)

*Fonte: Bockisch (1998); Erhan (2005); Knothe et al. (2006).

O teor de ácidos graxos determinados por ^1H NMR foi ligeiramente maior que os valores obtidos por GC, exceto para ácido oleico (C18:1). Foi possível observar que os resultados obtidos por ^1H NMR apresentaram erros entre 1,11% e 8,11% em relação aos teores obtidos por GC, sendo o maior erro obtido no teor de ácidos saturados. Este desvio pode ser justificado pela determinação por GC somente dos ácidos palmítico e esteárico, enquanto que no ^1H NMR todos os ácidos graxos saturados foram considerados, uma vez que o sinal de ressonância deles ocorre na mesma região de deslocamento químico.

Souza (2013) também determinou características físico-químicas de diversos óleos vegetais por ^1H NMR a 200 MHz, entretanto, alguns resultados obtidos apresentaram erros maiores que 50% em relação à metodologia convencional, que foram justificados pela baixa resolução dos espectros de ^1H NMR.

Os resultados apresentados na Tabela 4.2 corroboram com os trabalhos de Miyake, Yokomizo e Matsuzaki (1998a; 1998b) e Guillén e Ruiz (2003), indicando que a espectroscopia de ^1H NMR pode ser considerada como uma alternativa válida na determinação de características físico-químicas de óleos vegetais, fornecendo bons resultados, além de requerer menor consumo de reagentes químicos, quando comparada como as metodologias convencionais utilizadas.

Todas as características físico-químicas determinadas estão de acordo com dados previamente descritos na literatura (BOCKISCH, 1998; ERHAN, 2005; KNOTHE et al., 2006), exceto o índice de iodo que se mostrou inferior aos valores reportados.

4.2 Caracterização do óleo de soja epoxidado (ESBO)

Quando um óleo vegetal é epoxidado existe a possibilidade da formação dos compostos mono, di e triepóxidos, desde que este óleo apresente na composição, ácidos graxos como, o oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) (SWERN; PARKER, 1957; ADHVARYU; ERHAN, 2002; PIAZZA; NUÑEZ; FOGLIA, 2003; AERTS; JACOBS, 2004; AKINTAYO; ZIEGLER; ONIPEDE, 2006; BENANIBA, BELHANECHÉ-BENSEMRA; GELBARD, 2007; MADANKAR; DALAI; NAIK, 2013).

No espectro de ^1H NMR do ESBO, apresentado na Figura 4.2, é possível observar sinais de ressonância entre 2,9 ppm e 3,1 ppm, identificados pela letra **K** e **L**, e entre 0,95 e 1,05 ppm (**M**). Estes sinais foram atribuídos aos hidrogênios de

carbonos de anéis oxirânicos formados durante a reação de epoxidação.

Figura 4.2 – Espectro de ^1H NMR (500 MHz) do óleo de soja epoxidado.

O sinal **K** está relacionado aos hidrogênios presentes no composto monoepóxido ($-\text{CHOCH}-$), enquanto que, a presença de diepóxidos é evidenciada pelos sinais **K** e **L**. Estes diepóxidos apresentam configuração *cis*, configuração esta confirmada pela presença dos hidrogênios do sinal **K**, em 2,9 ppm, característico de grupo epóxido *cis* (PIAZZA; NUÑEZ; FOGLIA, 2003). Hidrogênios provenientes de epóxido com configuração *trans* mostram sinal de ressonância característico na região de 2,63 ppm (DU et al., 2004).

O sinal **M** está relacionado aos hidrogênios metílicos terminais presentes em composto triepóxido (PIAZZA; NUÑEZ; FOGLIA, 2003; BENANIBA, BELHANECH-BENSEMRA; GELBARD, 2007). A pequena área do sinal **M**, em relação aos demais sinais, também indica que o triepóxido está presente na composição do ESBO apenas como traços, sendo predominante a presença dos diepóxidos.

Os demais sinais de ressonância do ESBO estão relacionados aos

grupamentos descritos na Tabela 4.1. Importante notar, que quando comparados os espectros do SO e ESBO, o sinal **A**, referente aos hidrogênios olefínicos ($-\text{CH}=\text{CH}-$) é substancialmente menor no ESBO, indicando a conversão das duplas ligações em anéis epóxidos durante a reação de epoxidação (sinais **K**, **L** e **M**).

O índice de iodo, bem como, do teor de epóxido do ESBO foram determinados somente pelos métodos convencionais de análise, pois não foi possível a obtenção de dados referentes ao óleo de soja de partida, empregado na reação para obtenção do ESBO. Sendo assim, estas análises não puderam ser comparadas com resultados obtidos pela análise quantitativa por ^1H NMR.

O índice de iodo obtido para o ESBO foi de 2,01 g I/100g, sendo este valor muito inferior ao índice de iodo de um óleo de soja (117 – 143 g I/100g), indicando menor quantidade de insaturações presentes na cadeia química do ESBO, conforme esperado, devido à substituição das insaturações pelos anéis oxirânicos. Este resultado indica a quantidade remanescente de duplas ligações após a epoxidação e está em conformidade com os resultados obtidos por ^1H NMR, por meio da observação da menor área do sinal de ressonância **A** e dos sinais referentes aos grupos epóxidos (**K**, **L** e **M**).

O ESBO apresentou teor de epóxido igual a 6,83 g O/ 100g e este valor indica a quantidade de anéis oxirânicos formados durante a reação de epoxidação. A empresa fabricante deste óleo apresenta como especificação do produto teor de epóxido de no mínimo 6,40 g O/ 100g de óleo.

Para estimar a porcentagem de duplas ligações epoxidadas durante a modificação química, foi necessário considerar um valor de índice de iodo para o óleo de soja utilizado como reagente de partida. Neste caso, optou-se pelo valor médio de 130 g I/100g, baseado nos valores médios descritos na literatura (BOCKISCH, 1998). Assim, com os dados de índice de iodo e teor de epóxido obtidos para o ESBO, e o índice de iodo hipotético do SO, obteve-se a porcentagem de 91,4% de epoxidação das insaturações do SO de partida. Os cálculos utilizados nesta determinação podem ser observados no Apêndice A.

4.3 Caracterização do éster metílico de ácido graxo (FAME)

O FAME foi somente analisado pela ^1H NMR, devido aos diversos trabalhos descritos na literatura, empregando esta técnica espectroscópica nos estudos

desenvolvidos sobre o tema biodiesel, mostrando boa correlação com as metodologias convencionais de análises (GELBARD et al., 1995; KNOTHE, 2000; MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2004; MONTEIRO et al., 2009; GUZATTO et al., 2012; CORAL et al., 2013; RÓS et al., 2014).

A Figura 4.3 apresenta o espectro de ^1H NMR, sendo possível observar a presença de um pico muito intenso (sinal *H*) na região entre 3,65 e 3,62 ppm. Este sinal de ressonância ocorre devido aos hidrogênios presentes no metil éster ($-\text{COOCH}_3$) que foi formado durante a reação de transesterificação. Importante notar que o sinal de ressonância *J*, localizado entre 4,25 e 4,30 ppm e relacionado aos átomos de hidrogênios do grupo glicerol ($-\text{CH}_2\text{OCOR}$), está presente no espectro com pequena intensidade de sinal, sendo necessária a ampliação da região para melhor visualização do sinal.

Figura 4.3 – Espectro de ^1H NMR (500 MHz) do éster metílico de ácido graxo.

À medida que o material graxo é convertido em metil éster, o sinal de ressonância J é diminuído, enquanto que o sinal H , referente aos hidrogênios metílicos do éster formado, aumenta consideravelmente (GELBARD et al., 1995; KNOTHE, 2000). Assim, estes sinais são úteis para monitorar o andamento de reações, como por exemplo, a transesterificação (KNOTHE, 2000; CORAL et al., 2013).

Os sinais J e H foram utilizados no cálculo da conversão do material graxo em metil éster, ou seja, o teor de éster metílico (%EM) por meio da Equação 4.1 (KNOTHE, 2000):

$$\%EM = 100 \times \frac{5 \times H}{5 \times H + 9J} \quad (4.1)$$

Os fatores 5 e 9 resultam do fato que, uma molécula de triacilglicerol apresenta cinco hidrogênios na estrutura do glicerol, promovendo a formação de três moléculas de éster, portanto, 9 hidrogênios, conforme mostrado na Figura 4.4.

Por meio da integração dos sinais J (área do sinal $J = 4,00$) e H (área do sinal $J = 99,43$), o teor obtido de éster no FAME foi de 93,25%. A especificação da ANP para biodiesel é de, no mínimo, 96,5% de teor de éster (ANP, 2012). Assim, o FAME utilizado neste trabalho não atende a este requisitos da ANP, fato este previamente informado pela empresa BASF S.A. de que o produto (FAME) não era propriamente um biodiesel.

Figura 4.4 – Reação de transesterificação com alguns sinais observados no espectro de ^1H NMR. Adaptado de Knothe (2000).

O espectro de ^1H NMR do FAME obtido neste trabalho também está de acordo com trabalhos descritos na literatura (KNOTHE, 2006; CORAL et al., 2013). Os demais sinais observados no espectro estão relacionados aos mesmos grupos funcionais presentes no espectro de ^1H NMR do SO e descritos na Tabela 4.1.

4.4 Estabilidade termo-oxidativa das formulações de biofluidos

A Calorimetria Exploratória Diferencial com Pressão (PDSC) é uma medida efetiva da tendência da oxidação de óleos vegetais num modo acelerado. De acordo com Adhvaryu e Erhan (2002), sob alta pressão, a concentração de oxigênio (O_2) está em excesso e em equilíbrio com a amostra. Assim, qualquer inconsistência devido à taxa de oxigênio e taxa de saída de produto de degradação volátil é efetivamente eliminada.

A estabilidade termo-oxidativa das amostras foi analisada por meio da Temperatura Inicial de Oxidação (OOT) e do Tempo de Indução Oxidativa (OIT) determinados para cada amostra e apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Estabilidade termo-oxidativa das amostras analisadas por PDSC.

Amostras	Estabilidade termo-oxidativa	
	OOT ($^{\circ}\text{C}$)	OIT (h)
SO	166	1,7
ESBO	200	3,3
EF30	185	2,7
EF38	181	1,9
EF60	159	1,4
FAME	155	1,2
HG	237	>3,5
HKB	229	>3,5

Os fluidos derivados do petróleo apresentaram os maiores valores de OOT, confirmando assim, a melhor estabilidade oxidativa destes fluidos em relação aos biofluidos. Os fluidos HG e HKB, além da base de formulação ser proveniente de óleos minerais, apresentam adição de antioxidantes, que proporciona estabilidade termo-oxidativa adequada para utilização como fluidos de têmpera.

O ESBO apresentou OOT significativamente maior que o SO e o FAME, indicando a efetividade da epoxidação no melhoramento da estabilidade termo-oxidativa de óleos vegetais (WU et al., 2000; HWANG; ERHAN, 2001; ADHVARYU; ERHAN, 2002). O FAME causou uma diminuição da estabilidade termo-oxidativa das formulações ESBO/FAME, uma vez que as estabilidades térmica e oxidativa deste éster é menor que o ESBO e o SO, porém as formulações EF30 e EF38 mostraram OOT maior que o SO.

Apesar de o ESBO apresentar OOT menor que os fluidos derivados do petróleo, mesmo assim, sua estabilidade termo-oxidativa encontra-se na mesma ordem de grandeza do HG e HKB.

Todas as amostras analisadas apresentaram a mesma tendência de estabilidade oxidativa utilizando condição isotérmica (OIT) a 100°C. Desta forma, considerando os resultados de OOT e OIT, as formulações estudadas apresentaram a seguinte tendência à estabilidade termo-oxidativa:

$$\text{HG} > \text{HKB} > \text{ESBO} > \text{EF30} \cong \text{EF38} > \text{SO} > \text{EF60} \cong \text{FAME}$$

As curvas PDSC não isotérmicas (Figura 4.5) das formulações de biofluidos exibiram comportamentos térmicos distintos. Os eventos exotérmicos estão relacionados aos diversos processos oxidativos dos diferentes fluidos analisados (KODALI, 2002; FOX; STACHOWIAK, 2007; PARDAUIL et al., 2011). O SO e o FAME apresentaram comportamentos parecidos, com intensa oxidação no início do processo, verificado pela distorção no pico DSC, diferenciando apenas das temperaturas onde os eventos térmicos ocorreram. A temperatura máxima de oxidação do ESBO, representada pelo pico exotérmico, foi muito maior que os demais fluidos, exceto para os minerais. Além disto, a oxidação do ESBO ocorreu de forma gradativa, distinto do que ocorreu com SO e o FAME.

Na Figura 4.5 não é possível observar as temperaturas máximas de oxidação do HG e HKB, pois o ponto de fulgor destes fluidos é menor que 300°C e, por motivo de segurança e conservação do equipamento de PDSC, optou-se por encerrar a análise no momento da observação do primeiro evento exotérmico dos fluidos.

Importante observar que as formulações ESBO/FAME mostraram curvas PDSC com características tanto do ESBO como do FAME, diferenciando apenas nas temperaturas dos eventos térmicos.

Figura 4.5 – Curvas PDSC das amostras analisadas para determinação da temperatura inicial de oxidação (OOT).

4.5 Viscosidade cinemática das formulações de biofluidos

Os resultados das medidas de viscosidade cinemática em função da temperatura podem ser observados na Tabela 4.4.

O óleo de soja epoxidado (ESBO) apresentou maior viscosidade em todas as temperaturas avaliadas, quando comparado aos demais biofluidos e aos óleos minerais. Este comportamento é justificado pela presença dos grupos epóxidos formados durante a modificação química, que são estruturas mais polares e que promovem uma interação intermolecular mais forte, além do maior peso molecular do óleo epoxidado. Estes resultados corroboram com os estudos prévios descritos na literatura (ADHVARYU; ERHAN, 2002; DOLL; SHARMA; ERHAN, 2008; CAMPANELLA et al., 2010).

Tabela 4.4 – Viscosidade cinemática das formulações estudadas em função da temperatura.

Amostras	Viscosidade (cSt)				
	40°C	60°C	100°C	120°C	150°C
Biofluidos					
SO	31,71	17,80	7,74	5,59	3,82
ESBO	162,77	66,69	19,91	12,38	7,41
EF30	48,65	23,31	9,48	6,20	4,11
EF38	37,43	18,44	8,11	5,24	3,49
EF60	16,25	9,27	4,57	3,23	2,30
FAME	4,76	3,24	2,02	1,51	1,20
Fluidos Minerais					
HG	25,25	12,60	4,79	3,39	3,82
HKB	13,46	7,48	3,28	2,44	1,71

A viscosidade do éster metílico de ácido graxo (FAME) a 40°C foi a menor entre todos os fluidos analisados (4,76 cSt), visto que este éster possui baixo peso molecular (KNOTHE, 2005; SATYANARAYANA; MURALEEDHARAN, 2011). Portanto, a adição progressiva de FAME, diminuiu a viscosidade das formulações propostas, comportamento este desejado, devido à alta viscosidade do óleo epoxidado de soja e adequação da propriedade viscosidade-temperatura destes biofluidos.

A adequação da viscosidade das formulações é extremamente importante, pois a relação viscosidade-temperatura, de qualquer meio de resfriamento, influencia as características da curva de tempo-temperatura do fluido, que por sua vez, controla as transformações metalúrgicas do aço promovidas durante a têmpera (FERNANDES; PRABHU, 2008).

Os resultados mostraram que a adição de FAME no ESBO pode ser feita para obter propriedades de viscosidades similares ao óleo de soja sem modificação química (SO). Entretanto, as viscosidades das formulações ESBO/FAME não apresentaram similaridade com os fluidos derivados do petróleo (HG e HKB), exceto a EF60 que, nas temperaturas de 100° e 120°C, mostrou valores de viscosidade muito próximos ao fluido mineral HG.

A Figura 4.6 apresenta o comportamento de todas as formulações propostas em função das temperaturas analisadas, enquanto que, na Figura 4.7, é possível observar melhor o comportamento das formulações sem as viscosidades do ESBO.

A formulação EF38 exibiu comportamento viscosidade-temperatura muito similar ao SO, a partir da temperatura de 60°C, conforme melhor observado na Figura 4.6.

As viscosidades dos fluidos HG e HKB foram menores, em todas as temperaturas avaliadas, quando comparados com o SO. Os valores obtidos na temperatura de 40°C estão de acordo com as fichas técnicas fornecidas pelo fabricante e que podem ser verificadas nos Anexos A e B.

Analisando as viscosidades de todos os fluidos na temperatura de 150°C foi observado que existe uma tendência dos fluidos apresentarem comportamento viscosidade-temperatura de maneira muito similar, enquanto que, na temperatura de 40°C, os fluidos apresentaram viscosidades bastante distintas.

Figura 4.6 – Comportamento da viscosidade cinemática de todas as formulações estudadas em função da temperatura.

Figura 4.7 – Comportamento da viscosidade cinemática das formulações estudadas, exceto do ESBO, em função da temperatura.

A comparação entre os índices de viscosidade das formulações pode ser observada na Figura 4.8. Os fluidos derivados de petróleo apresentaram VI equivalentes entre eles e menores quando comparados com os biofluidos analisados. O FAME mostrou o maior valor de VI (347) seguido do SO (229) e das formulações ESBO/FAME. Além da diminuição na viscosidade, a adição de FAME melhorou consideravelmente o VI das formulações, quando comparados ao VI do ESBO. Assim, o FAME promove uma variação menor da viscosidade das formulações em função da temperatura, pois quanto maior o VI menor a alteração da viscosidade com a temperatura.

O VI determinado para o ESBO (141) foi similar ao VI encontrado e publicado na literatura por Doll, Sharma e Erhan (2008).

Os valores de VI obtidos para todas as formulações estão em conformidade com a literatura, que indicam que os óleos vegetais, bem como, os biofluidos, apresentam pequena variação da viscosidade em função da temperatura, ou seja,

maior VI que os fluidos minerais. Esta característica é explicada pelas fortes interações intermoleculares presentes nos óleos vegetais (LATHI; MATTIASSON, 2007; LAWAL; CHOUDHURY; NUKMAN, 2012; QUINCHIA et al., 2014).

Embora o VI seja uma característica que deva ser avaliada, este índice é muito mais relevante na análise de fluidos lubrificantes, pois durante processo de lubrificação, os fluidos são submetidos a uma variação de temperatura maior do que a observada nos banhos de resfriamento.

Figura 4.8 – Comparação entre o índice de viscosidade (VI) dos biofluidos estudados e os fluidos derivados de petróleo (HG e HKB).

4.6 Comportamento das curvas de resfriamento dos fluidos estudados

4.6.1 Comportamento dos fluidos à temperatura de 60°C

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam as curvas de resfriamento tempo-temperatura e as taxas de resfriamento das formulações analisadas, na temperatura de 60°C. Os parâmetros de resfriamento podem ser observados na Tabela 4.5.

Os fluidos derivados de petróleo, HG e HKB, apresentaram os três estágios de

resfriamento bem definidos. Além de exibirem comportamento de resfriamento similar e, na transição entre os estágios de camada de vapor e nucleação de bolhas, mais especificamente, na temperatura Leidenfrost (T_{A-B}), a camada de vapor do fluido HKB foi rompida 5°C acima da T_{A-B} do fluido HG. Entretanto, estes valores são muito próximos, reforçando a similaridade de comportamento. Além disto, o HKB apresentou taxa de resfriamento máxima (CR_{max}) 8% maior que o fluido HG. Estes resultados estão em concordância com as fichas técnicas destes fluidos (Anexos A e B) que indicam que o fluido HKB é classificado como fluido de têmpera super acelerado.

Os resultados obtidos pela análise das curvas de resfriamento destes fluidos, relacionados com os resultados de viscosidade e índices de viscosidade, sugerem que os fluidos HG e HKB possuem a mesma base de formulação e que, o fluido HKB apresenta em sua composição aditivos que são capazes de promover maior CR_{max} , conforme descrito em estudos descritos na literatura (BASHFORD; MILLS, 1984; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; FERNANDES; PRABHU, 2008).

Tabela 4.5 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 60°C e sem agitação.

Parâmetros de resfriamento (60°C)	Biofluidos						Fluidos derivados de petróleo	
	SO	ESBO	EF30	EF38	EF60	FAME	HG	HKB
T_{A-B} (°C)	761	795	707	700	690	599	710	715
t_{A-B} (s)	3,8	3,5	6,3	7,5	7,2	10,5	7,5	7,6
CR_{A-B} (°C/s)	37	33	22	23	24	25	21	19
T_{max} (°C)	653	666	584	601	583	506	608	611
t_{max} (s)	5,2	5,5	8,5	9,3	9,0	12,2	9,0	9,3
CR_{max} (°C/s)	105	94	88	95	99	87	102	110
$CR_{700°C}$ (°C/s)	95	91	28	23	24	26	38	42
$CR_{300°C}$ (°C/s)	15,6	8,2	11,9	12,9	19,0	19,3	6,3	6,3
$CR_{200°C}$ (°C/s)	3,0	3,0	2,7	2,8	3,3	3,6	3,0	3,5

As curvas do SO e ESBO apresentaram as menores camadas de vapor quando comparadas ao demais fluidos estudados. O ESBO foi o fluido que apresentou o primeiro estágio mais curto, sendo que a camada de vapor foi rompida na temperatura de 795°C, em 3,5 segundos, com taxa de resfriamento CR_{A-B} de 33 °C/s.

A taxa de resfriamento a 700°C é um parâmetro muito importante, pois esta taxa é geralmente otimizada de maneira a promover taxas de resfriamento que evitem a formação da perlita no aço (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

Os parâmetros de resfriamento do ESBO e SO da Tabela 4.5 mostram que estes óleos apresentam valores de $CR_{700^{\circ}\text{C}}$ consideravelmente maiores que os fluidos HG e HKB, sugerindo que o processo de resfriamento deles seja, provavelmente, predominado por convecção. Este comportamento tem sido descrito na literatura por diversos autores que indicam a convecção como o mecanismo de resfriamento predominante dos óleos vegetais, uma vez que, em condições normais de pressão atmosférica, os óleos vegetais não entram em ebulição, não tendo, portanto, uma camada de vapor efetiva (FARAH, 2002; SOUZA et al., 2009; SAID et al., 2013; RAMESH; PRABHU, 2014).

Figura 4.9 – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 60°C, sem agitação.

Figura 4.10 – Curvas das taxas de resfriamento obtidas à temperatura de 60°C, sem agitação.

As $CR_{300^{\circ}\text{C}}$ do ESBO e do SO também foram maiores que as taxas observadas para os fluidos derivados do petróleo. Na temperatura de 200°C, as taxas de resfriamento ($CR_{200^{\circ}\text{C}}$) do ESBO e SO foram equivalentes às taxas dos fluidos HG e HKB, indicando que, à medida que temperatura é diminuída, os fluidos tendem a se comportarem de maneira similar.

A diferença de comportamento durante o resfriamento entre o ESBO e SO está diretamente relacionada à propriedade viscosidade-temperatura, conforme discutido anteriormente. Na temperatura de 60°C, o ESBO apresenta viscosidade de 66,69 cSt, enquanto que este valor no SO é de 17,80 cSt. Viscosidades menores promovem maior molhabilidade que, por sua vez, proporcionam taxas de resfriamento maiores (BASHFORD; MILLS; 1984; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; FERNANDES; PRABHU, 2008; RAMESH; PRABHU, 2014).

Para a análise das curvas de resfriamento do FAME é imprescindível ressaltar os resultados de ^1H NMR, que mostram que o FAME é composto de ésteres metílicos, portanto, apresenta menor massa molar que o SO e o ESBO, conforme também confirmado pelos menores valores de viscosidade em todas as temperaturas avaliadas. Desta forma, o FAME também é mais volátil que o SO e

ESBO. A comparação das curvas de resfriamento das Figuras 4.9 e 4.10 mostra que o FAME apresenta camada de vapor muito maior que o SO, ESBO e os fluidos minerais. A $CR_{700^{\circ}\text{C}}$ (26°C/s) é muito menor que as taxas apresentadas pelo SO e o ESBO (95°C/s e 91°C/s , respectivamente). Esta grande estabilidade da camada de vapor provoca um “atraso” na sequência das próximas etapas de resfriamento. Assim, na temperatura de 300°C , enquanto os outros fluidos já se encontram no terceiro estágio de resfriamento, o FAME está no final do segundo estágio, com taxa de resfriamento ainda alta.

As formulações de ESBO/FAME apresentaram comportamento de resfriamento intermediário aos dois fluidos utilizados, porém muito similares entre elas. Naturalmente, à medida que se aumenta a quantidade de FAME, a formulação tende a ter propriedades de resfriamento mais distante do ESBO.

Uma das características importantes destas formulações é que, mesmo a formulação EF60, apresenta camada de vapor mais reduzida, quando comparada à camada de vapor do FAME, porém ainda maior que os fluidos derivados de petróleo HG e HKB. Embora menores que os fluidos HG e HKB, as CR_{max} das formulações possuem valores maiores que o FAME.

Na temperatura de 700°C , as taxas de resfriamento das formulações foram comparáveis entre elas e também, menores que a $CR_{700^{\circ}\text{C}}$ do ESBO, enquanto que a $CR_{300^{\circ}\text{C}}$ seguiu a seguinte tendência:

$$\text{ESBO} < \text{EF 30} < \text{EF 38} < \text{EF 60} < \text{FAME}$$

Esta tendência é diretamente proporcional à diminuição da viscosidade dos fluidos, conforme discutido anteriormente.

4.6.2 Comportamento dos fluidos à temperatura de 100°C

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam as curvas de resfriamento tempo-temperatura e as taxas de resfriamento das formulações analisadas, na temperatura de 100°C . Os parâmetros de resfriamento podem ser observados na Tabela 4.6. Analisando os resultados obtidos, verificou-se que todos os fluidos foram sensíveis a esta mudança de temperatura.

O estágio de formação de camada de vapor tornou-se mais prolongado,

quando comparado à condição de 60°C, sendo que, nos fluidos minerais, este efeito foi sentido em menor proporção. Comportamento contrário a este foi observado no ESBO, que praticamente manteve a sua característica exibida a 60°C. Este aspecto também foi verificado na CR_{max} bem como na $CR_{700^\circ C}$, por meio do aumento de ambas as taxas de resfriamento. Estes resultados podem ser explicados pela grande variação de viscosidade que este fluido apresenta entre as temperaturas de 60°C e 100°C, conforme observado nas Figuras 4.6 e 4.7. Como discutido anteriormente, viscosidades menores melhoram a molhabilidade do fluido, resultando em maiores taxas de resfriamento (BASHFORD; MILLS; 1984; TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993; FERNANDES; PRABHU, 2008; RAMESH; PRABHU, 2014).

Tabela 4.6 – Parâmetros de resfriamento obtidos pela ASTM D6200 à temperatura de 100°C e sem agitação.

Parâmetros de resfriamento (100°C)	Biofluidos						Fluidos derivados de petróleo	
	SO	ESBO	EF30	EF38	EF60	FAME	HG	HKB
T_{A-B} (°C)	754	800	751	704	689	611	711	706
t_{A-B} (s)	4,3	3,2	5,5	8,2	10,8	14,7	8,7	9,7
CR_{A-B} (°C/s)	36	38	31	20	18	17	18	15
T_{max} (°C)	646	672	609	610	604	525	621	610
t_{max} (s)	6,0	4,8	8,0	10	12,7	17,0	10,8	11,7
CR_{max} (°C/s)	86	100	89	92	77	66	76	82
$CR_{700^\circ C}$ (°C/s)	70	97	48	21	17	19	24	19
$CR_{300^\circ C}$ (°C/s)	4,5	8,0	8,8	8,5	8,3	8,7	4,0	4,0
$CR_{200^\circ C}$ (°C/s)	1,8	1,7	1,9	1,8	1,7	1,9	1,8	1,9

Os biofluidos formulados a partir de ESBO e FAME exibiram comportamento de resfriamento com características predominantes de cada fluido base, variando em função da concentração deles na formulação. A EF38 apresentou parâmetros de resfriamento que por vez eram mais característicos do ESBO em algumas temperaturas e, em outras, mais próximas do FAME.

A formulação EF30 mostrou um comportamento de resfriamento mais próximo do comportamento exibido pelo ESBO, reforçando assim, a influência predominante da viscosidade nesta formulação, conforme verificado no ESBO onde, a 100°C, foram observados valores maiores na taxa de resfriamento na temperatura de 700°C ($CR_{700^\circ C}$).

Figura 4.11 – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 100°C, sem agitação.

Figura 4.12 – Curvas das taxas de resfriamento obtidas à temperatura de 100°C, sem agitação.

Na Figura 4.13 é possível melhor observar a variação na CR_{max} em função da mudança da temperatura de 60°C para 100°C. Os fluidos derivados do petróleo apresentaram as maiores variações da CR_{max} , seguidos do FAME e da formulação EF60. A diminuição na CR_{max} dos fluidos derivados de petróleo, HG e HKB, mostrou que, mesmo nos fluidos comerciais, a temperatura do banho causa influência considerável no comportamento de resfriamento destes fluidos, limitando assim, a faixa de temperatura de trabalho deles, como pode ser constatado nas fichas técnicas do fabricante (Anexos A e B) que sugerem como faixa de trabalho a temperatura entre 60°C e 70°C.

As formulações EF30 e EF38 exibiram as menores variações desta taxa. Estas variações nas características de resfriamento máximo refletem diretamente nos coeficientes de transferência de calor, que serão apresentados e discutidos mais adiante.

Figura 4.13 – Variação da taxa de máxima de resfriamento (CR_{max}) dos fluidos estudados em função da mudança de temperatura de 60°C para 100°C.

Na temperatura de 300°C, todos os fluidos estudados apresentaram diminuição na taxa de resfriamento quando comparados com as taxas observadas na temperatura de 60°C. As $CR_{300^{\circ}\text{C}}$ foram consideravelmente diminuídas para o SO (71,2%), EF60 (56,3%) e FAME (54,9%), enquanto que o ESBO manteve praticamente a mesma taxa de resfriamento apresentada em 60°C. A diminuição da taxa de resfriamento no terceiro estágio é muito interessante para transformação martensítica que ocorre na faixa entre 300°C e 200°C. Sendo assim, taxas menores de resfriamento diminuem a ocorrência de distorções e trincas no material a ser tratado temperado.

Embora os fluidos derivados de petróleo sejam formulações disponíveis no mercado, para o processo industrial de tratamento térmico de têmpera, o que foi observado foi que eles também são sensíveis às alterações de temperatura de banho, indicando a necessidade de controle efetivo deste parâmetro, de maneira a garantir a qualidade das peças tratadas termicamente.

4.6.3 Comportamento dos fluidos à temperatura de 120°C

As curvas de resfriamento dos fluidos também foram analisadas na temperatura de 120°C, conforme observado nas Figuras 4.14 e 4.15.

As curvas do SO e ESBO apresentaram grande semelhança entre elas, ou seja, estes fluidos não exibiram o estágio de formação de camada de vapor. Assim, houve uma diminuição na velocidade de resfriamento na faixa de transformação martensítica, como pode ser melhor observados nas curvas de resfriamento das Figuras 4.16 e 4.17 que apresentam o comportamento do SO e do ESBO em função da variação da temperatura do banho. Esta característica de comportamento sugere que o resfriamento destes fluidos seja predominado pelo processo de convecção.

Figura 4.14 – Curvas de resfriamento tempo-resfriamento obtidas à temperatura de 120°C, sem agitação.

Figura 4.15 – Curvas das taxas de resfriamento obtidas à temperatura de 120°C, sem agitação.

Figura 4.16 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do óleo de soja (SO) em função da temperatura de banho.

Figura 4.17 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do óleo de soja epoxidado (ESBO) em função da temperatura de banho.

Nas formulações contendo ESBO e FAME, as camadas de vapor também se mostraram menos estáveis quando comparadas àquelas em temperaturas menores (60°C e 100°C). Como nos casos anteriores, a EF60 mostrou variações, em relação à temperatura do banho, compatíveis com o comportamento do FAME. Isto é claramente visível nas Figuras 4.18 e 4.19. Por sua vez, a EF30, por ter maior concentração de ESBO, apresentou variações no comportamento de resfriamento similares às apresentadas pelo ESBO, como pode ser verificado na comparação das Figuras 4.17 e 4.20.

Figura 4.18 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento da formulação EF60 em função da temperatura de banho.

Figura 4.19 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do éster metílico de ácido graxo (FAME) em função da temperatura de banho.

Figura 4.20 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento da formulação EF30 em função da temperatura de banho.

A EF38 apresentou praticamente as mesmas taxas de resfriamento máxima (CR_{max}) nas três temperaturas de banho estudadas, embora ocorrendo em temperaturas diferentes, como esperado, visto que a camada de vapor a 120°C é quase que inexistente, promovendo assim, um aumento da temperatura em que ocorre a CR_{max} (Figura 4.21). Desta maneira, a EF38 não apresentou uma predominância no comportamento de resfriamento nem similar ao ESBO ou ao FAME.

Figura 4.21 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento da formulação EF38 em função da temperatura de banho.

Observando as Figuras 4.22 e 4.23, os fluidos HG e HKB apresentaram valores de taxas máximas de resfriamento (CR_{max}) entre os obtidos no banho a 60°C (maior valor de CR_{max}) e 100°C (menor valor de CR_{max}), embora esta variação seja menor para o HG, entre as temperaturas de 100°C e 120°C. A grande diferença entre eles foi na redução da camada de vapor exibida pelo HG, quando ensaiado a 120°C e comparado ao comportamento do primeiro estágio nas outras temperaturas. O HKB manteve o mesmo comportamento de camada de vapor independente da temperatura do banho.

Figura 4.22 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do fluido HG em função da temperatura de banho.

Figura 4.23 – Curvas de resfriamento e taxas de resfriamento do fluido HKB em função da temperatura de banho.

As Figuras 4.24 a 4.26 resumem de uma maneira mais ilustrativa as variações, com relação à temperatura do banho, dos parâmetros de resfriamento dos fluidos estudados $CR_{700^{\circ}\text{C}}$, CR_{max} e $CR_{300^{\circ}\text{C}}$, que foram discutidos nesta seção.

Figura 4.24 – Comparação entre as taxas de resfriamento a 700°C ($CR_{700^{\circ}\text{C}}$) dos fluidos estudados em função da temperatura do banho.

Figura 4.25 – Comparação entre as taxas de resfriamento máxima (CR_{max}) dos fluidos estudados em função da temperatura do banho.

Figura 4.26 – Comparação entre as taxas de resfriamento a 300°C ($CR_{300^\circ C}$) dos fluidos estudados em função da temperatura do banho.

4.6.4 Coeficiente de transferência de calor – Método Kobasko

As curvas de resfriamento obtidas pela ASTM D6200-01 Inconel 600 (ASTM, 2012c) fornecem dados a respeito da taxa de resfriamento em função do tempo no centro da sonda Inconel 600.

Durante o processo de têmpera, o coeficiente de transferência de calor depende de vários fatores, entre eles, as dimensões da peça, a temperatura superficial, bem como, a velocidade de resfriamento promovida pelo fluido empregado. A variação do coeficiente de transferência de calor durante o estágio de formação de camada de vapor é muito pequena para permitir o uso de valores médios (h). Portanto, os coeficientes de transferência de calor médios foram determinados durante o estágio de nucleação de bolhas e do resfriamento convectivo.

O cálculo dos coeficientes de transferência de calor pelo método Kobasko (KOBASKO et al., 2010a, 2010b) foi realizado utilizando os coeficientes de transferência de calor médios entre 700°C e 300°C, bem como, entre 300°C e

200°C, para a temperatura de banho de fluidos de 60°C, 100°C e 120°C. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Coeficientes médios de transferência de calor (h) calculados pelo método Kobasko.

Temperatura do banho	h (W/m ² K)	Biofluidos						Fluidos minerais	
		SO	ESBO	EF30	EF38	EF60	FAME	HG	HKB
60°C	$h_{700-300^{\circ}\text{C}}$	1673	1378	639	619	798	846	619	666
	$h_{300-200^{\circ}\text{C}}$	571	358	448	468	693	710	308	328
100°C	$h_{700-300^{\circ}\text{C}}$	1089	1620	824	535	498	520	419	365
	$h_{300-200^{\circ}\text{C}}$	261	362	402	390	376	397	239	243
120°C	$h_{700-300^{\circ}\text{C}}$	1520	1760	1412	1383	1101	1355	912	504
	$h_{300-200^{\circ}\text{C}}$	269	235	420	271	445	982	293	403

Analisando os valores obtidos à temperatura de 60°C foi observado que o SO e o ESBO mostraram os maiores coeficientes, $h_{700-300^{\circ}\text{C}}$, entre os fluidos estudados. Quando comparados os fluidos derivados de petróleo, estes coeficientes foram mais que duas vezes maiores que os coeficientes obtidos para o HG e HKB. Este resultado está diretamente relacionado ao fato do SO e o ESBO apresentarem camada de vapor menor durante o processo de resfriamento.

O fluido HKB apresentou $h_{700-300^{\circ}\text{C}}$ maior que o HG, porém a diferença entre eles os $h_{700-300^{\circ}\text{C}}$ não foi tão significativa, comportamento este, não esperado, pois os fluidos possuem classificação diferenciada vinda do fornecedor.

As formulações EF30 e EF38 mostraram $h_{700-300^{\circ}\text{C}}$ muito próximos aos valores observados para o fluido HG, enquanto que a formulação EF60 e o FAME apresentaram $h_{700-300^{\circ}\text{C}}$ maiores que as demais formulações ESBO/FAME e os fluidos HG e HKB.

Conforme já comentado anteriormente, os biofluidos formulados a partir de ESBO e FAME exibiram coeficientes de transferência de calor com características predominantes de cada fluido base, variando em função da concentração deles na formulação. A EF38 apresentou coeficientes de transferência de calor que, por vez,

eram mais característicos do ESBO e, em outras temperaturas, mais próximos do FAME.

O $h_{300-200\text{ }^{\circ}\text{C}}$ do ESBO foi comparável aos resultados obtidos para o HG e HKB na mesma faixa de temperatura. Além disto, estes fluidos foram os mais lentos durante a fase de transformação martensítica. As formulações EF30 e EF38 mostraram $h_{300-200\text{ }^{\circ}\text{C}}$ mais próximos do ESBO.

O FAME exibiu o maior $h_{300-200\text{ }^{\circ}\text{C}}$ entre os fluidos avaliados, podendo este resultado ser explicado pela grande duração do primeiro estágio de resfriamento, conforme observado nas Figuras 4.9 e 4.10, atrasando os demais estágios de resfriamento. Isto significa que nesta faixa de temperatura o FAME ainda estava no final do segundo estágio, ou seja, da fase de nucleação de bolhas. .

Nas temperaturas de banho de 100°C e 120°C, o ESBO apresentou os maiores $h_{700-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$, entre os fluidos analisados, devido à mudança significativa na viscosidade deste fluido (Figura 4.6) nestas temperaturas estudadas. Os $h_{700-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ do HG e HKB foram os menores nestas mesmas temperaturas de banho, seguidos da EF60, FAME e EF38.

De uma maneira geral, foi observado um aumento no valor de $h_{700-300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ para todos os fluidos, quando a temperatura do banho passou de 100°C para 120°C.

Na faixa de transformação martensítica, os fluidos HG e HKB mantiveram o mesmo comportamento observado a 60°C, ou seja, menores valores de $h_{300-200\text{ }^{\circ}\text{C}}$ na temperatura de 100°C, porém, a 120°C foi verificado um aumento significativo, quase que o dobro, no valor de $h_{300-200\text{ }^{\circ}\text{C}}$ para o fluido HKB.

O ESBO, o FAME e as formulações ESBO/FAME apresentaram $h_{300-200\text{ }^{\circ}\text{C}}$ comparáveis na temperatura de banho de 100°C, porém a 120°C, o FAME mostrou valor significativamente maior que os demais fluidos estudados.

Nas Figuras 4.27 e 4.28 é possível observar, de forma mais resumida e ilustrativa, as discussões realizadas a respeito dos coeficientes médios de transferência de calor obtidos pelo método Kobasko.

A Figura 4.27 sugere que, para os biofluidos SO, E38, EF60, FAME, bem como para os fluidos minerais, a temperatura do banho causou influência evidente nos coeficientes médios de transferência de calor entre 700°C e 300°C, enquanto que para o ESBO e a EF30 esta influência está mais relacionada devido à alteração da viscosidade destes fluidos.

Na Figura 4.28 foi possível melhor observar o efeito do comportamento e da duração dos estágios de resfriamento destes fluidos no $h_{300-200^{\circ}\text{C}}$. A formulação EF60 e o FAME exibiram os maiores coeficientes de transferência de calor entre 300°C e 200°C devido à duração do primeiro estágio destes fluidos, retardando assim, os demais estágios de resfriamento, gerando, portanto, valores de $h_{300-200^{\circ}\text{C}}$ maiores que os observados para os outros fluidos, em todas as temperaturas de banho estudadas.

Além dos resultados apresentados, a alteração nos coeficientes de transferência de calor pode estar relacionada a processos de degradação dos biofluidos, principalmente na temperatura de 120°C, visto que os óleos vegetais não apresentam boa estabilidade térmica, quando comparados os fluidos derivados do petróleo e que, esta degradação causa grandes alterações nas propriedades físicas, químicas e tribológicas dos óleos vegetais, diminuindo assim, a vida útil deles (KODALI, 2002; SANTOS, 2002; SOUZA et al, 2012; BORUGADDA; GOU, 2014).

Figura 4.27 – Comparação entre os coeficientes médios de transferência de calor entre as temperaturas de 700°C e 300°C ($h_{700-300^{\circ}\text{C}}$) dos fluidos de resfriamento, em função da temperatura de banho.

Figura 4.28 – Comparação entre os coeficientes médios de transferência de calor entre as temperaturas de 300°C e 200°C ($h_{300-200^{\circ}\text{C}}$) dos fluidos de resfriamento, em função da temperatura de banho.

4.6.5 Coeficiente de transferência de calor – Método Inverso

Os coeficientes de transferência de calor simulados pelo programa HT-MOD em função do tempo de resfriamento e da temperatura média superficial para cada fluido estudado, por meio das respectivas curvas de resfriamento a 60°C, podem ser observados nas Figuras 4.29 e 4.30. A seleção dos valores iniciais dos coeficientes de transferência de calor, da quantidade e do tamanho dos intervalos de tempos foram dependentes da amostra analisada. O intervalo de tempo usado para simular os coeficientes foi de 0,4 a 0,6 s. A diferença média quadrática entre as temperaturas medidas e calculadas obtidos foi por volta de 1°C.

As curvas individuais dos coeficientes de transferência de calor em função do tempo e da temperatura média superficial de cada fluido estudado podem ser observadas nos Apêndices de B a I.

Analisando a Figura 4.29 foi possível observar que os fluidos derivados de petróleo, HG e HKB, apresentaram o pico máximo de coeficiente de transferência de calor praticamente no mesmo tempo, apesar do fluido HKB ser considerado um fluido super acelerado de têmpera pelo fabricante, além do fato de que a viscosidade

a 60°C do fluido HKB ser quase que a metade da viscosidade do fluido HG, nesta mesma temperatura. Em se tratando de um fluido rápido, era esperado que o pico máximo do HKB ocorresse em tempo menor que o HG, visto que os aditivos empregados nos fluidos considerados acelerados promovem a desestabilização do comportamento de formação de camada de vapor.

Para o SO e o ESBO foi observada pequena região relacionada à camada de vapor, porém consideravelmente menor que a região exibida pelos demais fluidos. Estes resultados estão em concordância com aqueles discutidos na análise das curvas de resfriamento à temperatura de 60°C. O coeficiente máximo de transferência de calor do ESBO foi o menor observado entre os fluidos analisados (3304 W/m² °C), característica esta relacionada à alta viscosidade do ESBO mesmo na temperatura de 60°C. Além disto, o coeficiente máximo do ESBO ocorreu na maior temperatura superficial entre os fluidos avaliados.

Apesar do coeficiente máximo de transferência de calor do FAME ter sido comparável ao valor obtido para o SO, a duração da região da camada do FAME foi muito mais longa que a observada para o SO, bem como para as formulações de ESBO/ FAME. Além disto, o coeficiente máximo de transferência de calor do FAME ocorreu em temperatura superficial (501°C) muito menor quando comparada aos outros fluidos avaliados.

As formulações EF30, EF38 e EF60, mesmo apresentando concentrações variadas de FAME, não mostraram grande diferença nos valores dos coeficientes máximos de transferência de calor. Entretanto, os perfis de resfriamento, analisados de acordo com os coeficientes de transferência de calor (Figura 4.29 e 4.30), apresentaram comportamentos mais próximos do FAME, devido à duração das camadas de vapor e das temperaturas superficiais menores onde os coeficientes máximos foram obtidos.

As formulações mostraram valores coeficientes máximos de transferência de calor de acordo com a concentração de FAME, ou seja, quanto maior a concentração do éster, maior o valor do coeficiente máximo observado, porém, as diferenças entre eles não foram tão aparentes e, possivelmente, não sejam significativas. A EF30 apresentou coeficiente máximo de transferência de calor de 4772 W/m²°C, a EF38 de 5012 W/m²°C e a EF60 de 5315 W/m²°C, enquanto que o FAME apresentou o valor de 4867 W/m²°C. O coeficiente máximo de transferência

de calor da formulação EF60 ocorreu aproximadamente na mesma temperatura superficial do fluido mineral HG.

O cálculo do coeficiente de transferência de calor pelo método Kobasko e pelo método inverso apresentaram valores diferentes. Isto é esperado, já que no método Kobasko o que se obtém é um valor médio de uma faixa grande de temperatura, de 700°C a 300°C e, no caso da simulação, o valor é calculado para intervalos de tempo pré-determinados. O que se verifica, no entanto é que ambos descrevem que os fluidos de origem vegetal apresentam coeficientes de transferência de calor maiores ou similares aos fluidos derivados do petróleo.

Figura 4.29 – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo. Temperatura do banho = 60°C, sem agitação.

Figura 4.30 – Coeficientes de transferência de calor em função da temperatura superficial. Temperatura do banho = 60°C, sem agitação.

4.7 Fator H de Grossmann

A severidade de têmpera das formulações propostas foi estimada de acordo com o fator H de Grossmann (GROSSMANN; ASIMOW; URBAN, 1939), a partir dos coeficientes de transferência de calor na temperatura de 700°C, obtidos pelo método Kobasko et al. (2010a, 2010b). A Figura 4.31 mostra os fatores H obtidos para os diferentes fluidos de resfriamento, nas temperaturas de banho em que as curvas de resfriamento foram analisadas: 60, 100 e 120°C.

O SO e o ESBO apresentaram os maiores fatores H nas três temperaturas de banho estudadas. Os fatores H do ESBO foram os maiores nas temperaturas de 100°C e 120°C: 52,7 m⁻¹ e 62,8 m⁻¹, respectivamente. Assim, foi observado um aumento na severidade de têmpera do ESBO conforme o aumento da temperatura do banho. Novamente, este desempenho, possivelmente, esteja relacionado ao comportamento da propriedade viscosidade-temperatura do ESBO. O aumento da temperatura causou a diminuição da viscosidade do fluido, promovendo assim, melhores condições de molhabilidade entre o fluido e a sonda, e consequentemente,

aumento na remoção de calor, observado por meio dos coeficientes de transferência de calor discutidos anteriormente.

Figura 4.31 – Fatores H de Grossmann calculados para os fluidos de resfriamento em função da temperatura do banho.

Na temperatura de 60°C, as formulações EF30, EF38 e EF60, bem como o FAME apresentaram os menores fatores H de Grossmann, ficando estes valores entre 10 e 12,3 m⁻¹. Os fluidos minerais HG e HKB mostram valores de H a 60°C maiores que as formulações propostas: 17,3 m⁻¹ e 19,1 m⁻¹, respectivamente.

A severidade de têmpera dos fluidos estudados a 60°C seguiu a seguinte ordem decrescente:

$$\text{SO} > \text{ESBO} > \text{HKB} > \text{HG} > \text{FAME} \cong \text{EF30, EF38, EF60}$$

As formulações E38, EF60, o FAME e o fluido HKB também apresentaram valores de H muito semelhantes na temperatura de 100°C, ficando estes valores entre 8,8 e 10,0 m⁻¹. Nesta temperatura, a EF30 mostrou maior valor H , de 20,8 m⁻¹,

quando comparada aos fluidos minerais, às demais formulações contendo ESBO/FAME e ao próprio FAME.

Já na temperatura de 120°C foi observado aumento considerável nos valores dos fatores H das formulações ESBO/FAME, sendo eles, maiores que os observados para os fluidos minerais. Entretanto, estes valores foram menores quando comparados aos fatores H apresentados pelo SO e o ESBO. As formulações apresentaram fatores de H de Grossmann entre 30,4 e 47,7 m⁻¹.

O fluido derivado HKB apresentou os menores fatores H quando comparado ao fluido HG nas temperaturas de 100°C (9,3 m⁻¹) e 120°C (9,0 m⁻¹). Além disto, como discutido já anteriormente, a diferença entre a severidade de têmpera do HG e HKB não foi tão evidente, visto que era esperada uma diferença maior entre eles devido à classificação dada pelo fabricante.

Apesar dos fatores H de Grossmann terem sido calculados a partir dos dados obtidos pela sonda Inconel 600, os resultados apresentados podem ser utilizados como uma comparação qualitativa entre as severidades de têmpera dos biofluidos de resfriamento propostos neste trabalho.

Em estudos descritos na literatura, onde o fator H foi obtido a partir da têmpera de barras de aços de diferentes composições químicas, os óleos vegetais avaliados como fluidos de resfriamento, mostraram severidade de têmpera superior ou similar à severidade apresentada pelos fluidos minerais (TOTTEN; TENSI; LAINER, 1999; FERNANDES; PRABHU, 2008; IVANUS, 2010; KOBASKO et al., 2010b; DUROWOJU; ADEBIYI; ADEKUNLE, 2014). Esta mesma tendência foi verificada no presente trabalho, onde os biofluidos propostos apresentaram fator H de Grossmann maiores ou mesmo comparáveis aos fluidos minerais, em todas as temperaturas de banho estudadas, indicando que estes biofluidos são promissores no tratamento térmico de têmpera de aços, principalmente nos aços de baixa temperabilidade, como por exemplo, o aço SAE 1045.

4.8 Tratamento térmico de têmpera

Para o tratamento térmico de têmpera, primeiramente foi determinado o diâmetro ideal (D_i) dos aços SAE 1045 e SAE 4140 empregados como corpos de prova. O cálculo foi realizado baseando-se na composição química determinada pela Espectroscopia de raios-X em Energia Dispersiva (EDS) e apresentada na

Tabela 3.3. Os fatores multiplicadores para os diferentes elementos de liga, bem como, o diâmetro ideal base (D_{IB}), com tamanho de grão ASTM igual a 8, podem ser observados na Tabela 4.8.

Os valores obtidos de D_I foram de 20,56 mm para o aço SAE 1045 e 119,75 mm para o aço SAE 4140. Estes valores indicam a possibilidade de promover a têmpera nestes aços, obtendo no mínimo, 50% de martensita no centro destas barras. Sendo assim, as barras de aços utilizadas neste trabalho, para avaliação das formulações propostas como biofluidos de resfriamento, foram passíveis de serem temperadas, alcançando mais de 50% de martensita no centro das peças, visto que estas barras possuíam diâmetros menores que os diâmetros ideais calculados.

Tabela 4.8 – Diâmetro ideal base (D_{IB}) e fatores multiplicadores para os diferentes elementos de ligas presentes nos aços estudados.

Elemento químico	Fator de liga	
	SAE 1045	SAE 4140
Mn	3,000	4,000
Si	1,140	1,175
Ni	1,018	1,018
Cr	1,108	3,160
Mo	-	1,60
Diâmetro ideal base, D_{IB} (mm)	5,33	4,95

Fonte : Totten et al. (1997).

A composição química destes aços foi também utilizada para estimar a temperatura M_s de cada um deles. Esta temperatura corresponde àquela onde a transformação martensítica se inicia no processo de têmpera. A porcentagem de austenita transformada em martensita, na medida em que o resfriamento avança, é geralmente definida como uma função da temperatura. As temperaturas também podem ser indicadas como M_{50} e M_{90} , que representam, respectivamente, as temperaturas em que 50% e 90% da austenita foram transformados em martensita (VOORT, 1991).

Nas curvas CCT dos aços SAE 1045 e SAE 4140, apresentadas nas Figuras 4.32 e 4.33, respectivamente, é possível verificar a M_s : 350°C para o SAE 1045 e 360°C para o SAE 4140. No entanto, estas curvas, bem como a M_s , são sensíveis às alterações na composição química dos aços. Assim, pode-se estimar a M_s empregando a Equação 4.2, proposta por Kunitake e Susigawa (1971):

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 521 - 353C - 225\text{Si} - 24,3\text{Mn} - 27,4\text{Ni} - 17,7\text{Cr} - 25,8\text{Mo} \quad (4.2)$$

As temperaturas M_s calculadas foram de $299,2^{\circ}\text{C}$, para o aço SAE 1045, e $272,6^{\circ}\text{C}$ para o SAE 4140, diferentes das M_s observadas nas Figuras 4.32 e 4.33. Esta temperatura tem influência direta no comportamento das tensões residuais e, portanto, no aparecimento de distorções e trincas nos componentes tratados.

Figura 4.32 – Diagrama CCT para o aço SAE 1045. Adaptado de Voort (1991).

Figura 4.33 – Diagrama CCT para o aço SAE 4140. Adaptado de Voort (1991).

4.8.1 Análise da dureza e microestruturas

As Figuras 4.34 e 4.35 apresentam a comparação entre as curvas em U, obtidas a partir das médias das medidas de dureza dos corpos de prova dos aços SAE 1045 e SAE 4140, dos biofluidos SO, ESBO e FAME e os fluidos HG e HKB, onde foi possível observar que as variações entre os perfis das curvas em U, promovidas por estes fluidos, foram mais sensíveis para o aço de menor temperabilidade, ou seja, para o aço SAE 1045 (Figura 4.34).

Para ambos os aços, a curva em U do SO apresentou perfil de menor dureza e comportamento distinto dos demais fluidos estudados, ou seja, houve maior diferença média em relação à dureza obtida na superfície e no centro do corpo de prova. Para o aço SAE 1045, a dureza medida na superfície da peça tratada com o SO apresentou valor médio de 51,23 HRC, com desvio padrão de 0,21 HRC, enquanto que o centro da peça mostrou dureza média de 46,45 HRC, com desvio padrão igual a 0,39 HRC. Já para o aço SAE 4140, o SO promoveu dureza média de

$52,95 \pm 0,61$ HRC na superfície e $50,35 \pm 1,44$ HRC no centro.

O ESBO, provavelmente devido à sua alta viscosidade na temperatura de 60°C , promoveu menores variações no perfil de dureza, sendo este efeito mais evidente no corpo de prova de SAE 1045. Estatisticamente, como demonstrado nas Tabelas 4.9 a 4.12, onde os resultados obtidos na análise estatística (ANOVA e Teste de Sidak) são apresentados, não foi observada diferença significativa entre os valores de dureza média entre a superfície ($51,68 \pm 0,36$ HRC) e o centro ($51,30 \pm 0,08$ HRC) do corpo de prova de SAE 1045 (Tabelas 4.9 e 4.10). Apesar de o Teste de Sidak indicar diferença entre a dureza média da superfície e do centro do corpo de SAE 4140 (Tabelas 4.11 e 4.12), esta variação é pequena, visto que a diferença entre as durezas médias destas posições ser menor que 1,50 HRC.

Figura 4.34 – Comparação entre as curvas em U das durezas médias com desvio padrão promovidas pelo óleo de soja (SO), óleo de soja epoxidado (ESBO), éster metílico de ácido graxo (FAME) e pelos fluidos derivados de petróleo, HG e HKB. Aço SAE 1045.

Figura 4.35 – Comparação entre as curvas em U das durezas médias com desvio padrão promovidas pelo óleo de soja (SO), óleo de soja epoxidado (ESBO), éster metílico de ácido graxo (FAME) e pelos fluidos derivados de petróleo, HG e HKB. Aço SAE 4140.

Tabela 4.9 – Análise da variância (ANOVA) para a dureza Rockwell C (HRC) realizada nos corpos de prova de aço SAE 1045 tratados com os fluidos de resfriamento estudados.

Causas da Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-valor
Fluidos	8	1625,613	8874,824	<0,001
Posição na barra	3	17,879	97,610	<0,001
Fluidos * Posição	24	1,644	8,975	<0,001
Resíduo	108	0,183		

Tabela 4.10 – Comparação das durezas médias da interação entre os fluidos de resfriamento e posição dos corpos de prova de aço SAE 1045 obtidas por meio do teste de Sidak.

Fluidos de resfriamento	DUREZA MÉDIA (HRC)			
	Posição no corpo de prova			
	Superfície	$\frac{1}{2} r$	$\frac{1}{4} r$	Centro
Sem Têmpera	23,000 Aa	22,975 Aa	22,850 Aa	22,000 Aa
SO	51,225 Ab	47,800 Bb	47,375 Bb	46,450 Cb
ESBO	51,675 Ab	51,325 Ac	51,300 Ac	51,300 Ac
EF30	54,675 Ac	54,525 ABd	54,500 ABd	53,850 Bd
EF38	54,150 Acd	53,575 ABde	52,925 Bef	52,075 Cce
EF60	53,125 Ae	52,925 Aef	52,825 Aef	52,325 Aef
FAME	54,625 Ac	53,300 Bef	53,200 Be	53,050 Bde
HG	53,425 Ade	52,450 Bf	52,075 Bcf	51,800 Bcf
HKB	54,550 Ac	54,525 Ad	53,150 Be	52,475 Bef

* Médias seguidas por letras **minúsculas iguais em cada coluna**, não apresenta diferença significativa ao nível de 5% de significância.

** Médias seguidas por letras **maiúsculas iguais em cada linha**, não apresenta diferença significativa ao nível de 5% de significância.

Tabela 4.11 – Análise da variância (ANOVA) para a dureza Rockwell C (HRC) realizada nos corpos de prova de aço SAE 4140 tratados com os fluidos de resfriamento estudados.

Causas da Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p-valor
Fluidos	8	790,332	1517,236	<0,001
Posição na barra	3	18,726	35,949	<0,001
Fluidos * Posição	24	0,267	0,513	0,969
Resíduo	108	0,521		

Tabela 4.12 – Comparação das durezas médias da interação entre os fluidos de resfriamento e posição dos corpos de prova de aço SAE 4140 obtidas por meio do teste de Sidak.

Fluidos de resfriamento	DUREZA MÉDIA (HRC)			
	Posição no corpo de prova			
	Superfície	$\frac{1}{2} r$	$\frac{1}{4} r$	Centro
Sem Têmpera	32,500 Aa	32,000 Aa	32,000 Aa	31,500 Aa
SO	52,950 Ab	52,050 ABb	51,500 BCb	50,350 Cb
ESBO	53,050 Ab	52,975 Abc	52,950 Abc	51,575 Bbc
EF30	53,750 Ab	53,625 Abc	53,225 Ac	51,825 Bbc
EF38	53,600 Ab	53,150 ABbc	52,950 ABbc	52,025 Bc
EF60	54,050 Ab	54,025 Acd	53,775 Abc	52,425 Bc
FAME	53,875 Ab	53,750 Acd	53,425 Ac	51,900 Bbc
HG	54,200 Ab	54,025 Acd	53,500 Ac	52,850 Ac
HKB	53,800 Ab	53,450 ABbd	53,400 Abc	52,425 Bc

* Médias seguidas por letras **minúsculas iguais em cada coluna**, não apresenta diferença significativa ao nível de 5% de significância.

** Médias seguidas por letras **maiúsculas iguais em cada linha**, não apresenta diferença significativa ao nível de 5% de significância.

As durezas superficiais promovidas pelo SO e o ESBO, para ambos os aços, foram equivalentes, conforme observado nos resultados das análises estatísticas apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.12, onde foi possível observar que não há diferença significativa entre as durezas superficiais promovidas por estes biofluidos. A Figura 4.36 apresenta a análise microestrutural realizada na superfície do corpo de prova de aço SAE 1045 tratado com SO. A microestrutura observada tem características predominantemente de martensita e, comparando os resultados com o atlas de tratamento térmico de aço do Instituto Max-Planck, esta microestrutura possivelmente é composta por no mínimo 69% de martensita, sendo o restante composto por fases como bainita, ferrita e perlita (MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG, 1961).

Figura 4.36 – Microestrutura da superfície do corpo de prova de aço SAE 1045 tratado com óleo de soja (SO), com ampliação de 1000 vezes (Nital 2%).

Na Figura 4.37 é possível observar a fotomicrografia obtida no centro do corpo de prova de SAE 1045, sendo a menor dureza promovida ($46,45 \pm 0,39$ HRC) entre todos fluidos estudados. A referência do Instituto Max-Planck apresenta as composições de microestruturas com dureza 32 HRC, passando para 51 e 53 HRC, no caso do aço SAE 1045 (MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG, 1961). Para a dureza de 32 HRC é indicada a presença majoritária de perlita (70%) e apenas 10% de martensita. Sendo assim, a microestrutura do centro do SAE 1045 tratado com SO ficaria entre 10% e 69% de martensita, sendo esta faixa muito ampla. Portanto, neste caso, optou-se pela comparação deste valor de dureza com o gráfico da simples relação aproximada entre a dureza Rockwell C (HRC) e o teor de carbono para diferentes porcentagens de martensita (Figura 2.23), sendo indicada uma porcentagem maior que 50% de martensita presente na peça tratada (LISCIC, 2006).

Figura 4.37 – Microestrutura do centro do corpo de prova de aço SAE 1045 tratado com óleo de soja (SO), com ampliação de 1000 vezes (Nital 2%).

Na Figura 4.38 é possível observar a microestrutura da superfície do corpo de prova de aço SAE 4140 tratado com ESBO. A microestrutura observada também é predominantemente composta por martensita e a comparação com o atlas de tratamento térmico de aço do Instituto Max-Planck indica que esta microestrutura é possivelmente composta de 97% de estrutura martensítica e 3% de outras fases como bainita, perlita e ferrita (MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG, 1961). Esta fotomicrografia é também representativa das demais microestruturas observadas na superfície dos corpos de prova de SAE 4140 temperados com os demais fluidos estudados. Esta observação pode ser confirmada na Tabela 4.12, onde as médias das durezas superficiais não apresentam diferença significativa entre os fluidos avaliados. Já no centro dos corpos de prova de SAE 4140, pode-se afirmar com 5% de significância que as durezas médias promovidas pelos fluidos SO, EF38, EF60, HG e HKB são diferentes. A microestrutura do centro do corpo de SAE 4140 tratado com SO pode ser observada na Figura 4.39, apresentando provavelmente na ordem de 95% de martensita na sua composição.

Figura 4.38 – Microestrutura da superfície do corpo de prova de aço SAE 4140 tratado com óleo de soja epoxidado (ESBO), com ampliação de 1000 vezes (Nital 2%).

Figura 4.39 – Microestrutura do centro do corpo de prova de aço SAE 4140 tratado com óleo de soja (SO), com ampliação de 1000 vezes (Nital 2%).

Na comparação entre as curvas em U dos corpos tratados com os fluidos minerais foi observado que o HKB promoveu um perfil de dureza com maior variação entre os valores médios observados na superfície ($54,55 \pm 0,38$ HRC) e no centro ($52,48 \pm 0,78$ HRC) do corpo de prova de aço SAE 1045 (Figura 4.34). Para o aço SAE 4140 (Figura 4.35) este comportamento não foi observado, visto que o perfil da curva em U do fluido HKB foi muito próximo ao perfil exibido pelo HG. Estatisticamente, o fluido HG promoveu durezas iguais entre o centro ($52,85 \pm 0,17$ HRC) e a superfície ($54,20 \pm 1,07$), no caso do aço SAE 4140 (Tabela 4.12). Assim, a Figura 4.38 também é representativa do centro do corpo de prova de SAE 4140 tratado com o fluido HG.

Interessante notar que, embora os fluidos HG e HKB tenham classificação diferenciada pelo fabricante dos produtos, estes fluidos apresentaram desempenhos próximos na têmpera de ambos os aços. Apesar de alguns valores de dureza serem diferentes estatisticamente, principalmente para o aço SAE 1045 (Tabela 4.10), ainda sim, esta diferença é pequena e irrelevante em termos de desempenho mecanometalúrgico.

O corpo de prova de SAE 1045 tratado com FAME apresentou um dos maiores valores de dureza superficial ($54,63 \pm 0,38$ HRC), entretanto, esta dureza, não apresenta, estatisticamente, diferença significativa entre as durezas superficiais médias observadas para os fluidos EF30, EF38 e HKB (Tabela 4.10). A Figura 4.40 apresenta a microestrutura da superfície do corpo de prova de SAE 1045 promovida pelo FAME, predominantemente formada por estrutura martensítica, provavelmente, na faixa em 98% a 99% (MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG, 1961). A fotomicrografia da Figura 4.40 também é representativa das microestruturas das superfícies dos corpos de prova de SAE 1045 tratados com os fluidos EF30, EF38 e HKB.

Figura 4.40 – Microestrutura da superfície do corpo de prova de aço SAE 1045 tratado com éster metílico de ácido graxo (FAME), com ampliação de 1000 vezes (Nital 2%).

As Figuras 4.41 e 4.42 apresentam a comparação das curvas em U das formulações contendo ESBO e FAME. Assim como no caso dos fluidos SO, ESBO, HG e HKB, as curvas em U das formulações mostraram maiores variações entre as durezas superficiais e as observadas no centro para o aço de menor temperabilidade. Comparando as curvas em U do aço SAE 1045 das formulações contendo ESBO e FAME com as curvas promovidas pelos fluidos minerais (Figura 4.41) foi observado que a têmpera realizada com a EF30 foi a mais efetiva entre as formulações de ESBO e FAME, promovendo a maior dureza média no centro da peça ($53,85 \pm 0,37$ HRC), sendo sua microestrutura formada principalmente por martensita, como observado na Figura 4.43.

No caso do aço SAE 4140, por se tratar de um aço com maior temperabilidade, qualquer uma das formulações contendo ESBO e FAME poderia ser empregada no tratamento térmico de têmpera deste aço, visto a menor dispersão nos perfis das curvas em U promovidos por estas bioformulações.

Figura 4.41 – Comparação entre as curvas em U das durezas médias com desvio padrão promovidas pelas formulações contendo ESBO e FAME e pelos fluidos derivados de petróleo, HG e HKB. Aço SAE 1045.

Figura 4.42 – Comparação entre as curvas em U das durezas médias com desvio padrão promovidas pelas formulações contendo ESBO e FAME e pelos fluidos derivados de petróleo, HG e HKB. Aço SAE 4140.

Figura 4.43 – Microestrutura do centro corpo de prova de aço SAE 1045 tratado com a formulação EF30, com ampliação de 1000 vezes.

Importante considerar também as limitações deste estudo impostas pelas condições experimentais, que foram:

- As curvas de resfriamento foram obtidas sem agitação, de acordo com a ASTM D6200-01 (ASTM, 2012c). Em situações reais, a têmpera dos aços é realizada sob agitação controlada. Assim, ocorre mudança no comportamento de resfriamento, principalmente, para fluidos que possuem valores próximos dos parâmetros empregados para avaliação dos fluidos;
- A agitação manual realizada, ou seja, a movimentação dos corpos de prova durante o resfriamento para promoção mais rápida do rompimento da camada de vapor, por mais cuidadosamente que tenha sido realizada, compromete a repetibilidade do estudo;
- Foi utilizado apenas um corpo de prova para cada fluido de resfriamento, o que dificulta a conclusão a respeito do fluido de maior eficiência no tratamento de têmpera.

Apesar das limitações citadas, vale a pena ressaltar que o estudo foi realizado para observação do poder de têmpera destes fluidos, ou seja, se eles promoveriam ou não o endurecimento dos aços estudados. Assim, o experimento permitiu concluir que as formulações propostas são capazes de promover a têmpera dos aços SAE 1045 e SAE 4140, ou seja, aços com temperabilidades diferentes, uma vez que não há na literatura dados utilizando estas formulações propostas, principalmente, o emprego do óleo de soja epoxidado como fluido de resfriamento no tratamento térmico de têmpera.

4.8.2 Tensões residuais

Os resultados obtidos na simulação das tensões residuais utilizando o programa ABAQUS e os coeficientes de transferência de calor calculados pelo HT-MOD podem ser observados nas Figuras 4.44 a 4.46, onde são apresentadas as três principais tensões: radial, longitudinal e tangencial.

A Figura 4.44 apresenta as tensões radiais obtidas para os fluidos estudados em função do tempo nas posições superfície e centro da sonda cilíndrica Inconel 600. Estas tensões são aquelas que agem na direção do raio da sonda. Analisando a Figura 4.44 (a), ou seja, as tensões radiais residuais na superfície da sonda, foi observado que estas tensões geradas por todos os fluidos de resfriamento foram levemente compressivas no início do resfriamento, passando para tensões trativas no final do resfriamento. Já no centro (Figura 4.44b), estas tensões foram fortemente compressivas no início do resfriamento e levemente trativas no final do resfriamento.

Figura 4.44 – Tensões radiais calculadas na superfície (a) e no centro (b) da sonda Inconel 600 resfriada nos fluidos de resfriamento estudados a 60°C.

As tensões longitudinais agem na direção do comprimento da sonda, podendo assim, causar alterações no comprimento do componente tratado termicamente. Estas tensões podem ser observadas nas Figuras 4.45 (a) e (b). Os resultados desta simulação mostraram que no final do resfriamento as tensões longitudinais estavam em compressão na superfície da sonda (Figura 4.45a), sendo os biofluidos SO e ESBO os primeiros a ficarem compressivas. As tensões residuais compressivas na superfície são benéficas ao material tratado termicamente, pois tendem a interromper a nucleação e/ou propagação de trincas (CANALE; TOTTEN, 2005).

No centro da sonda (Figura 4.45b), no final do resfriamento, as tensões longitudinais ficaram em tração.

(a)

(b)

Figura 4.45 – Tensões longitudinais calculadas na superfície (a) e no centro (b) da sonda Inconel 600 resfriada nos fluidos de resfriamento estudados a 60°C.

O mesmo comportamento das tensões longitudinais foi observado nas tensões tangenciais, ou seja, no final do resfriamento estas tensões estavam em compressão na superfície e em tração no centro da sonda, conforme apresentado nas Figuras 4.46 (a) e (b).

Figura 4.46 – Tensões tangenciais calculadas na superfície (a) e no centro (b) da sonda Inconel 600 resfriada nos fluidos de resfriamento estudados a 60°C.

Importante notar que, as magnitudes de todas as tensões térmicas simuladas não variaram muito em função da composição dos fluidos de resfriamento. Entretanto, foram observadas diferenças significativas no tempo em que os valores máximos das tensões ocorreram. Em todos os casos, os valores máximos das tensões dos biofluidos SO e ESBO se deram em tempos mais curtos quando comparados aos demais fluidos estudados. As tensões máximas das formulações EF30 e EF38 ocorreram em tempos próximos daqueles observados para o fluido mineral HG, enquanto que, os tempos dos fluidos FAME e EF60 foram observados próximos do fluido HKB. Para estes três fluidos os valores máximos das tensões foram observados em tempos maiores em todos os casos simulados.

Os resultados simulados das tensões residuais dos fluidos estudados referem-se apenas às tensões térmicas do centro e da superfície da peça. Assim, o comportamento observado pode ser alterado em função das tensões resultantes da transformação de fase, uma vez que, no caso da têmpera de aços, as tensões residuais são geradas devido às variações de temperatura (gradientes térmicos) e à alteração volumétrica do material tratado termicamente, causada pela transformação martensítica (NARAZAKI; TOTTEN; WEBSTER, 2002; CANALE; TOTTEN, 2005).

4.8.3 Avaliação das distorções dos corpos *Navy C-ring* modificados

As dimensões dos corpos *Navy C-ring* modificados de SAE 4140 medidas antes e após o tratamento térmico de têmpera (Figura 3.4) podem ser observados nas Tabelas 4.13 e 4.14. Nas Tabelas 4.15 e 4.16 são apresentadas as diferenças entre estas medidas, bem como, a porcentagem das distorções em relação às medidas iniciais dos corpos *Navy C-ring* modificados.

Analisando os resultados foi possível observar aumento na abertura de rasgo (G_o), no entalhe superior (G_1), no diâmetro externo e interno, D_o e D_i , respectivamente. No entalhe inferior (G_2) foi verificado pequena redução na medida, no caso dos corpos tratados com ESBO, EF30 e HG, porém um leve aumento nos corpos tratados com SO e FAME. Para os demais fluidos, não houve alteração nas medidas de G_2 após o tratamento térmico.

Tabela 4.13 – Dimensões, em milímetros, dos corpos *Navy C-ring* modificados de SAE 4140 antes do tratamento térmico de têmpera.

Fluido de resfriamento	G_o	G_1	G_2	D_o	D_o Desvio padrão	D_i	D_i Desvio padrão
SO	5,37	5,24	5,10	50,914	0,007	29,410	0,005
ESBO	5,26	5,22	5,11	50,911	0,006	29,435	0,003
EF30	5,34	5,15	5,11	50,886	0,011	29,435	0,004
EF38	5,24	5,16	5,10	50,968	0,009	29,420	0,004
EF60	5,44	5,16	5,10	50,924	0,008	29,415	0,008
FAME	5,43	5,11	5,11	50,967	0,003	29,420	0,002
HG	5,49	5,18	5,10	50,853	0,003	29,410	0,004
HKB	5,59	5,10	5,10	50,972	0,009	29,425	0,002

Fonte: Civera (2013)

Tabela 4.14 – Dimensões dos corpos *Navy C-ring* modificados de SAE 4140 após o tratamento térmico de têmpera.

Fluido de resfriamento	G_o	G_1	G_2	D_o	D_o Desvio padrão	D_i	D_i Desvio padrão
SO	5,57	5,26	5,11	51,020	0,017	29,487	0,003
ESBO	5,44	5,25	5,09	50,971	0,040	29,515	0,008
EF30	5,48	5,16	5,1	50,920	0,015	29,495	0,010
EF38	5,41	5,19	5,1	51,026	0,006	29,500	0,006
EF60	5,69	5,16	5,1	50,985	0,010	29,515	0,010
FAME	5,67	5,11	5,12	51,037	0,017	29,510	0,004
HG	5,71	5,21	5,09	50,946	0,020	29,52	0,002
HKB	5,81	5,12	5,1	51,038	0,006	29,486	0,020

Fonte: Civera (2013)

Tabela 4.15 – Diferença nas dimensões dos corpos *Navy C-ring* modificados de SAE 4140 após o tratamento térmico de têmpera.

Fluido de resfriamento	G_o	G_1	G_2	D_o	D_i
SO	0,20	0,02	0,01	0,106	0,077
ESBO	0,18	0,03	-0,02	0,060	0,080
EF30	0,14	0,01	-0,01	0,034	0,060
EF38	0,17	0,03	0,00	0,058	0,080
EF60	0,25	0,00	0,00	0,061	0,100
FAME	0,24	0,00	0,01	0,070	0,090
HG	0,22	0,03	-0,01	0,093	0,110
HKB	0,22	0,02	0,00	0,066	0,061

Δ = após têmpera – antes têmpera

Fonte: Civera (2013)

Tabela 4.16 – Porcentagem de distorção nas dimensões dos corpos *Navy C-ring* modificados de SAE 4140 após o tratamento térmico de têmpera.

Fluido de resfriamento	G_o	G_1	G_2	D_o	D_i
SO	3,72	0,38	0,20	0,21	0,26
ESBO	3,42	0,57	-0,39	0,12	0,27
EF30	2,62	0,19	-0,20	0,07	0,2
EF38	3,24	0,58	0,00	0,11	0,27
EF60	4,60	0,00	0,00	0,12	0,34
FAME	4,42	0,00	0,20	0,14	0,31
HG	4,01	0,58	-0,20	0,18	0,37
HKB	3,94	0,39	0,00	0,13	0,21

Fonte: Civera (2013)

Os maiores percentuais de distorção foram observados para as medidas G_o , sendo portanto, a medida mais representativa neste teste de distorção. A formulação EF60 promoveu a maior distorção em G_o , seguida pelo FAME. Este comportamento foi comparável ao apresentado pelos fluidos minerais HG e HKB. A menor distorção foi observada no corpo *Navy C-ring* tratado com a bioformulação EF30. As distorções promovidas pelos fluidos minerais HG e HKB foram equivalentes conforme esperado, visto a similaridade de comportamento destes fluidos na análise das curvas de resfriamento a 60°C.

Os resultados das distorções em G_o promovidas pelas formulações EF30, EF38, EF60 e FAME, bem como pelos fluidos HG e HKB estão diretamente relacionados com análise das curvas de resfriamento na temperatura de 60°C (Tabela 4.5, Figuras 4.9 e 4.10), uma vez que as maiores distorções foram observadas nos corpos *Navy C-ring* modificados tratados com os fluidos que exibiram as maiores camadas de vapor, ou seja, pela formulação EF60 e FAME.

Para os biofluidos SO e ESBO era esperado menores distorções em G_o , pois estes fluidos exibiram as menores camadas de vapor durante o resfriamento. Desta forma, é importante considerar, além da análise das curvas de resfriamento, a diferença entre as estruturas químicas das formulações estudadas, pois elas geram influência nas propriedades de molhabilidade e, consequentemente, no comportamento das distorções causadas por estes fluidos.

O aumento na medida G_o também foi observado em trabalhos descritos anteriormente na literatura (FRENCH, 1930; GRUM et al., 2001; DA SILVA et al., 2012) e pode refletir qualitativamente a magnitude das tensões internas criadas pelas mudanças de volume promovidas durante o tratamento térmico de têmpera dos corpos *Navy C-ring* modificados.

No trabalho descrito por Da Silva et al. (2012) os autores explicaram as etapas de distorção de corpos *C-ring* de SAE 4140 por meio de simulação usando método de elementos finitos. De acordo com o modelo proposto (Figura 4.47), inicialmente, o corpo de prova é expandido termicamente e austenitizado. Após 4 segundos do começo da têmpera, é possível observar o início da formação martensítica na região próxima à abertura de rasgo G_o . Após 10 segundos, praticamente toda a expansão térmica é ausente, entretanto, a formação martensítica ainda está em andamento, sendo agora responsável por mais distorções nos corpos de prova. Após 25 segundos de resfriamento, a formação da martensita ocorre na porção de maior espessura do corpo de prova, estando associada com a abertura final do rasgo G_o e do diâmetro externo (D_o) no anel corpo *C-ring*.

Figura 4.47 – Formação de martensita no corpo de prova *C-ring* durante a simulação do resfriamento no tratamento térmico de têmpera. Adaptado de Da Silva et al. (2012).

Importante também relacionar o aumento de G_o com a viscosidade cinemática dos fluidos avaliada à temperatura de 60°C. Na Figura 4.48 foi possível observar que quanto maior a concentração de FAME nas bioformulações maior o percentual de distorção observado em G_o , estando diretamente relacionado à diminuição da viscosidade promovida pelo FAME. O ESBO, por apresentar uma viscosidade maior a 60°C, não seguiu a mesma tendência observada nos demais fluidos estudados. Como discutido anteriormente, a variação da viscosidade dos fluidos em função da temperatura afeta diretamente a transferência de calor durante o processo de resfriamento. Fluidos com baixa viscosidade promovem maiores taxas de transferência de calor e, conseqüentemente, maiores distorções são observadas devido a não-uniforme na distribuição da temperatura no componente a ser tratado termicamente (BASHFORD; MILLS; 1984; MILLER; SINGH; FARKAS, 1994; FERNANDES; PRABHU, 2008)

Figura 4.48 – Porcentagem da distorção G_o dos corpos *Navy C-ring* modificados de aço SAE 4140 em função da viscosidade cinemática dos fluidos de resfriamento à temperatura de 60°C.

Os resultados obtidos na avaliação da dureza dos corpos de prova *Navy C-ring* modificados, realizada nas regiões adotadas conforme a Figura 3.7, podem ser verificados na Tabela 4.17, bem como na Figura 4.48, sendo possível observar que não houve grande diferença entre as durezas promovidas pelos diferentes fluidos de resfriamento estudados. A dureza média observada ficou entre 641 e 656 HV (57-58 HRC). De acordo com o atlas de tratamento térmico de aço do Instituto Max-Planck, esta dureza está relacionada a uma estrutura completamente martensítica (MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG, 1961). A fotomicrografia da posição A do corpo *Navy C-ring* modificado tratado com ESBO pode ser observada na Figura 4.50, sendo também representativa dos demais corpos de prova tratados com os demais outros fluidos.

Os resultados da avaliação de dureza dos corpos *Navy C-ring* modificados corroboram com aqueles observados e discutidos anteriormente para os corpos de prova de SAE 4140, medindo 25,4 mm de diâmetro e 50,8 mm de comprimento (Figuras 4.35 e 4.42), indicando que qualquer uma das bioformulações propostas neste trabalho poderia ser empregada no tratamento térmico de têmpera do aço SAE 4140.

Tabela 4.17 – Valores de dureza Vickers (HV30) dos corpos *Navy C-ring* modificados de aço SAE 4140 após o tratamento térmico de têmpera.

Fluido de resfriamento	Dureza (HV)					
	Posição no corpo de prova					
	A	B	C	D	Média	Desvio padrão
SO	653	645	636	635	641	8,5
ESBO	658	638	644	645	645	8,4
EF30	660	653	653	647	653	5,3
EF38	660	648	644	641	646	8,3
EF60	666	659	648	651	655	8,1
FAME	665	646	656	655	656	7,8
HG	649	648	640	646	647	4,0
HKB	653	643	645	647	646	4,3

Fonte: Civera (2013)

Figura 4.49 – Dureza média obtida nos corpos *Navy C-ring* modificados de aço SAE 4140 após o tratamento de têmpera utilizando os fluidos de resfriamento estudados.

Figura 4.50 – Microestrutura da posição A do corpo *Navy C-ring* modificado de aço SAE 4140 tratado com óleo de soja epoxidado (EBSO), com ampliação de 1000 vezes.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

- A adição do éster metílico de ácido graxo foi eficiente na redução da viscosidade dos biofluidos de óleo de soja epoxidado, adequando-os para utilização como fluidos de resfriamento no tratamento térmico de têmpera;
- As formulações EF30 e EF38 apresentaram estabilidades termo-oxidativas maiores que a do óleo de soja, porém menores que os fluidos derivados de petróleo;
- A transferência de calor do óleo de soja e óleo de soja epoxidado ocorreu predominantemente por convecção, porém, para o éster metílico de ácido graxo e as formulações estudadas, o mecanismo de resfriamento se deu nos três diferentes estágios de transferência de calor: camada de vapor, nucleação de bolhas e resfriamento por convecção;
- O aumento da temperatura de banho promoveu instabilidade nas camadas de vapor das formulações contendo ESBO e FAME, promovendo um resfriamento mais homogêneo;
- Os biofluidos estudados mostraram severidade de têmpera (fator H de Grossmann) superior ou similar à severidade apresentada pelos fluidos minerais;
- Todas as formulações contendo ESBO e FAME foram eficientes na têmpera dos aços SAE 1045 e SAE 4140, nos diâmetros ensaiados, promovendo durezas e microestruturas comparáveis àquelas promovidas pelos fluidos minerais;
- As tensões térmicas residuais simuladas não variaram em magnitude em função da composição das formulações, porém, o tempo em que os valores máximos ocorreram variou significativamente entre os biofluidos estudados;

- A abertura de rasgo (G_o) foi a medida mais representativa na avaliação da distorção dos corpos *Navy C-ring* modificados após o tratamento térmico de têmpera nos biofluidos estudados;
- A porcentagem de distorção de G_o tendeu a aumentar em função do aumento da concentração de éster metílico de ácido graxo nas formulações estudadas;
- Dentre as formulações propostas, contendo óleo de soja epoxidado e éster metílico de ácido graxo, a EF30 apresentou o maior potencial para ser empregada como fluido de resfriamento na têmpera dos aços SAE 1045 e SAE 4140, sendo uma alternativa aos fluidos derivados de petróleo.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as propriedades de molhamento e remolhamento das formulações contendo óleo de soja epoxidado e éster metílico de ácido graxo;
- Estudar o efeito do envelhecimento acelerado nas formulações contendo óleo de soja epoxidado e éster metílico de ácido graxo, bem como, no óleo de soja epoxidado e no éster metílico de ácido graxo, por meio da avaliação viscosidade e da repetição do tratamento térmico de têmpera dos aços SAE 1045 e SAE 4140;
- Utilizar um conjunto com maior amostragem e corpos de prova de aços SAE 1045 e SAE 4140 com maiores dimensões no estudo do poder de têmpera das formulações propostas;
- Para avaliação futura das tensões residuais e das distorções dos corpos *Navy C-ring* modificados, obter as curvas de resfriamento dos aços SAE 1045 e SAE 4140 utilizando as formulações propostas como fluidos de resfriamento. Para melhor compreensão dos resultados, termopares poderiam ser posicionados na superfície e no centro dos corpos de prova para investigar como a diferença de temperatura nestas posições influencia as tensões residuais e as distorções do componente tratado;
- Otimizar as dimensões dos corpos *Navy C-ring* modificados. Um conjunto de experimentos poderia ser realizado para medir a distorção dos corpos *Navy C-ring* modificados feitos de diferentes aços, com diferentes dimensões e, temperá-los em diversos meios de resfriamento (água, óleo, ar, etc.) visando conhecer as distorções ocorridas em função das diferentes variáveis estudadas;
- Realizar estudos da utilização do óleo de soja epoxidado no tratamento térmico de martêmpera, devido suas características de resfriamento e alta viscosidade.

REFERÊNCIAS⁴

⁴ Referências elaboradas de acordo com a NBR6023/2002

REFERÊNCIAS

- ACHIR, N. et al. Effect of energy transfer conditions on the chemical degradation of frying oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 12, p. 999-1006, 2006.
- ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 15, n. 3, p. 247-254, 2002.
- ADHVARYU, A.; LIU, Z.; ERHAN, S. Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties. **Industrial crops and products**, v. 21, n. 1, p. 113-119, 2005.
- ADHVARYU, A. et al. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Thermochimica Acta**, v. 364, n. 1, p. 87-97, 2000.
- AERTS, H. A.; JACOBS, P. A. Epoxide yield determination of oils and fatty acid methyl esters using ^1H NMR. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 9, p. 841-846, 2004.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico. **Boletim Eletrônico**, n.65, fev., 2013.
- AKINTAYO, E.; ZIEGLER, T.; ONIPEDE, A. Gas chromatographic and spectroscopic analysis of epoxidised canola oil. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 20, n. 1, p. 75-81, 2006.
- ALUYOR, E. O.; ORI-JESU, M. The Use of antioxidants in vegetable oils—a review. **African Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 25, 2008.
- ALUYOR, E. O.; OBAHIAGBON, K. O.; ORI-JESU, M. Biodegradation of vegetable oils: a review. **Scientific Research and Essay**, v. 4, n. 6, p. 543-548, 2009.
- ALVES, S. et al. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions. **Tribology International**, v. 65, p. 28-36, 2013.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **AOCS Official Method Cd 1-87**: Iodine value of fats and oils cyclohexane method reapproved (2009), revised (2012). Urbana, 2012.
- _____. **AOCS Cd 12-57**: Fat stability-active oxygen method (AOM) reapproved (1997). Urbana: 1997.

_____. **Cd 12-92b**: Oil stability index (OSI) revised 2013. Urbana, 2013.

_____. **Ce1f-96**: Determination of cis- and trans - fatty acids in hydrogenated and refined oils and fats by capillary GLC. Urbana, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E2009-08**: Standard test method for oxidation onset temperature of hydrocarbons by differential scanning calorimetry. West Conshohocken, 2008. DOI: 10.1520/E2009-08.

_____. **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 A255-10**: Standard test methods for determining hardenability of steel. West Conshohocken, 2010b. DOI: 10.1520/A0255-10.

_____. **ASTM D1652-11e1**: Standard test method for epoxy content of epoxy resins. West Conshohocken, 2011. DOI: 10.1520/D1652-11E01.

_____. **ASTM D6751-12**: Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. West Conshohocken, 2012a. DOI: 10.1520/D6751-12.

_____. **ASTM D445-12**: Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). West Conshohocken, 2012b. DOI: 10.1520/D0445-12.

_____. **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.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v.19, n.2, p.353-380, jul./dez. 2001.

ARIMOTO, K. et al. The Modeling of heat treating process. In: ASM HEAT TREATING SOCIETY CONFERENCE AND EXPOSITION INCLUDING THE LIU DAI MEMORIAL SYMPOSIUM, 18., 1998, Chicago. **Proceedings...** Chicago: ASM Heat Treating Society, 1998. p.23-30.

ARUMUGAM, S.; SRIRAM, G.; SUBADHRA, L. Synthesis, chemical modification and tribological evaluation of plant oil as bio-degradable low temperature lubricant. **Procedia Engineering**, v. 38, p. 1508-1517, 2012.

ASADAUSKAS, S.; ERHAN, S. Z. Depression of pour points of vegetable oils by blending with diluents used for biodegradable lubricants. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, n. 3, p. 313-316, 1999.

ASADAUSKAS, S.; PEREZ, J. M.; DUDA, J. L. Oxidative stability and antiwear properties of high oleic vegetable oils. **Lubrication Engineering**, v. 52, n. 12, p. 877-882, 1996.

AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray crystallography**. New York : McGraw-Hill, 1968.

AZIZIAN, H.; KRAMER, J. K. A Rapid method for the quantification of fatty acids in fats and oils with emphasis on trans fatty acids using Fourier transform near infrared spectroscopy (FT-NIR). **Lipids**, v. 40, n. 8, p. 855-867, 2005.

BÄCKVALL, J. **Modern oxidation methods**. 2nded. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

BAILEY, A.E. **Industrial oil and fat products**. 2nd ed. New York : Interscience, 1951a.

_____. Structure and composition of fats and oils. In: _____. **Industrial oil and fat products**. 2nded. New York: Interscience, 1951b. Cap.1, p.3-38.

BAJAJ, A. et al. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: an overview. **Journal of Molecular Catalysis B: enzymatic**, v. 62, n. 1, p. 9-14, 2010.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Bioetanol de cana-de-açúcar**: energia para o desenvolvimento sustentável / organização BNDES e CGEE. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

BARDT, H. **Method of hardening iron and steel**: U.S. Patent no. 1976210A, 2 Dez. 1932, 9 Out. 1934.

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

BENANIBA, M. T.; BELHANECH-BENSEMRA, N.; GELBARD, G. Kinetics of tungsten-catalyzed sunflower oil epoxidation studied by ¹H NMR. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, n. 12, p. 1186-1193, 2007.

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.

BERNS, H. Distortion and crack formation by heat treatment of tools. **Radex Rundsch.**, n. 1, p. 40-57, 1989.

BIGGER, C. M. Tool steel from a Salesman's point of view. **The Iron Age**, v. 91, n. 12, p.706-708, Mar. 1913.

BIROVA, A.; PAVLOVIČOVÁ, A.; CVENROŠ, J. Lubricating oils based on chemically modified vegetable oils. **Journal of Synthetic Lubrication**, v. 18, n. 4, p. 291-299, 2002.

BOERS, D. et al. The Influence of occupational exposure to pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, diesel exhaust, metal dust, metal fumes, and mineral oil on prostate cancer: a prospective cohort study. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 62, n. 8, p. 531-537, 2005.

BORTOLETO, E. et al. Numerical simulation of residual stresses in quenched steel bodies using subroutines to represent TTT and CCT diagrams. **Journal of ASTM International**, v. 1523, p. 436-449, 2010.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Thermal, oxidative and low temperature properties of methyl esters prepared from oils of different fatty acids composition: A comparative study. **Thermochimica Acta**, v. 577, p. 33-40, 2014.

BOYER, H.E.; CARY, P.R. **Quenching and control of distortion**. Ohio: ASM International, 1988.

BOYLE, E.; BOWERS, R.; NORTHWOOD, D. O. **The Use of navy C-ring specimens to investigate the effects of initial microstructure and heat treatment on the residual stress, retained austenite, and distortion of carburized automotive steels**. Canadá: SAE International. (SAE Technical Paper, 2007:31–9).

BRASIL. Ministério de Minas e Energia . Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 maio 2012, n.96, Seção 1, p.79. Disponível em:<http://www.lex.com.br/legis_23365001_RESOLUCAO_N_14_DE_11_DE_MAIO_DE_2012.aspx>. Acesso em: 28 jan. 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**, n.61, fev. 2013.

BRENNAN, R.; FAULKNER, C.; MASSUDA, D. A Quenchant based on canola oil. **Advanced Materials & Processes**, v. 152, n. 2, p. 32S-32U, Aug. 1997.

BRONDZ, I. Development of fatty acid analysis by high-performance liquid chromatography, gas chromatography, and related techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 465, n. 1, p. 1-37, 2002.

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

BUCZEK, A.; TELEJKO, T. Inverse determination of boundary conditions during boiling water heat transfer in quenching operation. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 155, p. 1324-1329, 2004.

BURGESS, J. W. **A Practical treatise on coach-building – historical and descriptive**. London: Crosby, Lockwood, 1881.

CAMPANELLA, A.; FONTANINI, C.; BALTANAS, M. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 3, p. 466-475, Nov. 2008.

CAMPANELLA, A. et al. Lubricants from chemically modified vegetable oils. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 245-254, 2010.

CANALE, L. C. F.; TOTTEEN, G. E. Overview of distortion and residual stress due to quench processing. Part I: factors affecting quench distortion. **International Journal of Materials and Product Technology**, v. 24, n. 1, p. 4-52, 2005.

CANALE, L. C.; DE SOUZA, E. C.; TOTTEEN, G. E. Quenchants derived from vegetable oils as alternatives to petroleum oil. **Industrial Heating**, v. 79, n. 9, p. 45-48, 2011.

CAVALCANTI DA SILVA, J. A.; HABERT, A. C.; GUIMARAES FREIRE, D. M. A Potential biodegradable lubricant from castor biodiesel esters. **Lubrication Science**, v. 25, n. 1, p. 53-61, Jan. 2013.

CHAN, H. Autoxidation of unsaturated lipids. New York: Academic Press, 1987. p.17-50.

CHEENKACHORN, K.; FUNGTAMMASAN, B. Development of engine oil using palm oil as a base stock for four-stroke engines. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2552-2556, 2010.

CHEN, N.L. et al. The Effects of probe geometric shape on the cooling rate curves obtained from different quenchants. **Solid State Phenomena**, v. 118, p. 227-232, 2006.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.

CHIQUETI, C. M. **Estudo das distorções em aços AISI 5160 E AISI 6150 com variação da temperatura e da agitação do meio de resfriamento**. 2009. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

CHRISTIE, W. W. **High-performance liquid chromatography and lipids**: a practical guide. New York: Pergamon Press, 1987.

_____. **Gas chromatography and lipids**. 1989. Disponível em: <http://lipidlibrary.aocs.org/GC_lipid/gc_lip.html>. Acesso em: 20 Nov. 2013.

CIVERA, C. **Quenching steels with vegetable oils**. 2013. 235 f. Tesi di Laurea (Master of Science in Mechanical Engineering) – Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione, Politecnico di Milano, Lecco, Italia, 2013.

CLARK, J.; TYE, R. Thermophysical properties reference data for some key engineering alloys. **High temperatures – high pressures**, v. 35/36, p. 1-14, 2003/2004.

COENEN, J. W. Hydrogenation of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, n. 6, p. 382-389, 1976.

CORAL, N. et al. Soybean biodiesel methyl esters, free glycerin and acid number quantification by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 69-71, 2013.

COUPLAND, J. N.; MCCLEMENTS, D. J. Physical properties of liquid edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 12, p. 1559-1564, 1997.

CRASKE, J. D.; BANNON, C. D. Gas liquid chromatography analysis of the fatty acid composition of fats and oils: a total system for high accuracy. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 64, n. 10, p. 1413-1417, 1987.

CRUICKSHANK, C.; SQUIRE, J. Skin cancer in the engineering industry from the use of mineral oil. **British Journal of Industrial Medicine**, v. 7, n. 1, p. 1, 1950.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2nded. Reading: Addison-Wesley, 1978.

DA SILVA, A. et al. Distortion in quenching an AISI 4140 C-ring–predictions and experiments. **Materials & Design**, v. 42, p. 55-61, 2012.

DELMONTE, P. et al. Separation characteristics of fatty acid methyl esters using SLB-IL111, a new ionic liquid coated capillary gas chromatographic column. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 3, p. 545-554, 2011.

DE MELLO, J. A. et al. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: an initial study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 7, p. 894-904, 2007.

DEMIRBAŞ, A.; KARA, H. New options for conversion of vegetable oils to alternative fuels. **Energy Sources**, Part A, v. 28, n. 7, p. 619-626, 2006.

DE SOUZA, E. C. et al. Quenching and heat transfer properties of aged and unaged vegetable oils. **Journal of Petroleum Science Research**, v. 2, n. 1, p. 41-47, 2013.

DI-HUA, T.; BIN, Y. Modification of the chemical structure of an environmentally-friendly castor oil lubricant. **Journal of Synthetic Lubrication**, v. 21, n. 1, p. 59-64, 2004.

DOLL, K.; SHARMA, B.; ERHAN, S. Friction reducing properties and stability of epoxidized oleochemicals. **Clean-Soil Air Water**, v. 36, n. 8, p. 700-705, Aug. 2008.

DOLL, K. M.; SHARMA, B. K.; ERHAN, S. Z. Synthesis of branched methyl hydroxy stearates including an ester from bio-based levulinic acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 11, p. 3513-3519, 2007.

DU, G. et al. Catalytic epoxidation of methyl linoleate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 5, p. 477-480, 2004.

DUROWOJU, M.; ADEBIYI, K.; ADEKUNLE, A. Use of bioquenchants on medium carbon steel for industrial heat treatment. **Annals of Faculty Engineering Hunedoara– International Journal of Engineering**, v.12, n. 1, p. 99-104, 2014.

EBERT, L. The Role of residual stresses in the mechanical performance of case carburized steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, n. 11, p. 1537-1551, 1978.

ERHAN, S. Z. **Industrial uses of vegetable oils**. Champaign: AOCS Press, 2005.

ERHAN, S.Z.; ADHVARYU, A.; LIU, Z. **Chemically modified vegetable oil-based industrial fluid**. U.S. Patent 6.583.302 B1, data de entrada, data de aprovação da patente.

ERHAN, S. Z.; SHARMA, B. K.; PEREZ, J. M. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 3, p. 292-299, 2006.

ERHAN, S. Z. et al. Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 19, p. 8919-8925, 2008.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (2003). **EN14112/2003**: Fat and oil derivatives—fatty acid methyl esters (FAME) - determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). Brussels, 2003.

EVONIK Industries. **Oils additives**: ecentre. advanced calculation tools. Disponível em: <<http://oil-additives.evonik.com/product/oil-additives/en/members/pages/default.aspx>>. Acesso em: 4 Dec. 2013.

FARAH, A. F. **Caracterização de óleos vegetais como alternativa para meios de resfriamento utilizados no tratamento térmico de têmpera**. 2002. 140 f. 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.

FARAHANI, S.; KOWSARY, F. Estimation local convective boiling heat transfer coefficient in mini channel. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 39, n. 2, p. 304-310, 2012.

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

FELDE, I. et al. Effect of smoothing methods on the results of different inverse modeling techniques. In: ASM HEAT TREATMENT, 2001, Indianópolis. **Proceedings...** Indianópolis: ASM Heat Treating Society. p.5-8.

FERNANDES, P.; PRABHU, K. N. Comparative study of heat transfer and wetting behaviour of conventional and bioquenchants for industrial heat treatment. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 51, n. 3, p. 526-538, 2008.

FERNIEC.E. Conjugated linoleic acid. In: CABALLERO, B.; TRUGO, L.; FINGLAS, P.M.; (Ed.). **Encyclopedia of food sciences and nutrition**. 2nded. California: Academic, 2003. p. 1581-1587.

FINDLEY, T. W.; SWERN, D.; SCANLAN, J. T. Epoxidation of unsaturated fatty materials with peracetic acid in glacial acetic acid solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 67, n. 3, p. 412-414, 1945.

FITZPATRICK, M. et al. **Determination of residual stresses by X-ray diffraction**. [S.I.]: National Physical Laboratory, 2005. (A National Measurement Good Practice Guide, no. 52).

FOX, N.; STACHOWIAK, G. Vegetable oil-based lubricants - a review of oxidation. **Tribology International**, v. 40, n. 7, p. 1035-1046, 2007.

FRANKEL, E. Chemistry of free radical and singlet oxidation of lipids. **Progress in Lipid Research**, v. 23, n. 4, p. 197-221, 1985.

FRENCH, H. J. **The Quenching of steels**. [S.I.]: American Society for Steel Treating, 1930.

FUKUZUMI, T.; YOSHIMURA, T. Reduction of distortion caused by heat treatment on automobile steel gear. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON QUENCHING & CONTROL OF DISTORTION, 1992, Chicago. **Proceedings...** Chicago: ASM Heat Treating Society, 1992. p.199-203.

GASTÓN, A.; SARMIENTO, G. S.; VEGA, J. Predicting hardness distribution in the hardening of tool steels. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON QUENCHING AND CONTROL OF DISTORTION, 3, 1999, Praga. **Proceedings...** Praga: ASM Heat Treating Society, 1999.

GELBARD, G. et al. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1239-1241, 1995.

GIRON, D. Applications of thermal analysis and coupled techniques in pharmaceutical industry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.68, n.2, p.335-57, 2002.

GRANT, R. H. **Grinding and hardening**. The Manufacture of steel balls – development of machines and methods. New York: The Industrial Press, 1914. p.35-37. (Machinery's Reference Series, 116).

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

GROSSMANN, M.; ASIMOW, M.; URBAN, S. **Hardenability of alloy steels**. Cleveland: American Society of Metals, 1939.

GRUM, J.; BOŽIČ, S.; ZUPANČIČ, M. Influence of quenching agents on distortion of modified Navy-C rings made of heat-treatment steel 4140. In: SEMINAR OF THE INTERNATIONAL FEDERATION FOR HEAT TREATMENT AND SURFACE ENGINEERING, 8., 2001, Dubrovnic – Cavtat. **Proceedings...** Croatia : Croatian Society for Heat Treatment and Surface Engineering, 2001. p.145–155.

GRUSHCOW, J.; SMITH, M. Next generation feedstocks from new frontiers in oilseed engineering. In: WORLD TRIBOLOGY CONGRESS, 3., 2005, Washington. **Proceedings...** Washington: ASME. Paper Number WTC2005-63523.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Relationships between the composition of edible oils and lard and the ratio of the absorbance of specific bands of their fourier transform infrared spectra. Role of some bands of the fingerprint region. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 5, p. 1788-1793, 1998.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. Rapid simultaneous determination by proton NMR of unsaturation and composition of acyl groups in vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, n. 11, p. 688-696, 2003.

GUNSTONE, F.D. Vegetable oils. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. 6thed. New Jersey: John Wiley, 2005. v.1, Cap.6, p. 213-267.

GUO, Y. et al. Hydrolysis of epoxidized soybean oil in the presence of phosphoric acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 929-935, 2007.

GUZATTO, R. et al. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 197-203, 2012.

HAMILTON, R. J. et al. Chemistry of free radicals in lipids. **Food Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 193-199, 1997.

HAMMAD, J.; MITSUTAKE, Y.; MONDE, M. Movement of maximum heat flux and wetting front during quenching of hot cylindrical block. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 43, n. 8, p. 743-752, 2004.

HAMMOND, E.W. Types and properties. In: CABALLERO, B.; TRUGO, L.; FINGLAS, P.M. (Ed.). **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**: vegetable oils. 2nded. California: Academic, 2003. p. 5899-5904.

HEWSON, W. D.; GEROW, G. K. **Petroleum quench oil**. US6239082 B1, 3 Apr. 1998, 29 May 2001.

HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143-169, 2012.

HOLČAPEK, M. et al. Characterization of triacylglycerol and diacylglycerol composition of plant oils using high-performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1010, n. 2, p. 195-215, 2003.

HONARY, L. A. **Soybean based hydraulic fluid**. U.S. Patent no. 5972855A, 14 Out. 1997, 26 Out. 1999.

HONARY, A.T.; RICHTER, E. **Biobased lubricants and greases**: chemistry, technology and products. New York: John Wiley, 2011.

HONG, J.-H.; YAMAOKA-KOSEKI, S.; YASUMOTO, K. Determination of palmitic acid, oleic acid and linoleic acid by near-infrared transreflectance spectroscopy in edible oils. **Food Science and Technology International**, Tokyo, v. 2, n. 3, p. 146-149, 1996.

HOPKINS, C.; BERNSTEIN, H. Applications of proton magnetic resonance spectra in fatty acid chemistry. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 37, n. 4, p. 775-782, 1959.

HWANG, H.S.; ERHAN, S.Z. Modification of epoxidized soybean oil for lubricant formulations with improved oxidative stability and low pour point. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 12, p.1179–1184, 2001.

IGARASHI, T. et al. Nondestructive quantitative determination of docosahexaenoic acid and n– 3 fatty acids in fish oils by high-resolution ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 7, p. 737-748, 2000.

INOUE, T. Metallo-thermo-mechanics-application to quenching. In: TOTTEN, G.; HOWES, M.; INOUE, T. **Handbook of residual stress and deformation of steel**. Ohio: ASM International, 2002. p.296-311.

IVANUS, R. C. Measurement and evaluation of the quench severity during quenching in various quench media. **Metalurgia International**, v. 15, n. 4, p. 54-61, 2010.

JAIN, S.; SHARMA, M. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 14, n. 7, p. 1937-1947, 2010.

KACZAN, D. et al. **Polyol formed from an epoxidized oil**. US Patent US8308975B2, 25 Out. 2011, 13 Nov. 2012.

KAMAL-ELDIN, A. **Lipid oxidation pathways**. Champaign AOCS, 2003. v1.

KIM, H.; OH, S. Evaluation of heat transfer coefficient during heat treatment by inverse analysis. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 112, n. 2, p. 157-165, 2001.

KNOTHE, G. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 5, p. 489-493, 2000.

_____. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.

_____. **NMR chemical shifts for fatty acids and their derivatives**: saturated fatty acids and methyl esters. 2006. Disponível em: <<http://lipidlibrary.aocs.org/nmr/1NMRsat/index.htm>>. Acesso em: 22 Nov. 2013.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of fatty acid methyl esters: prediction, calculated viscosity contribution of esters with unavailable data, and carbon–oxygen equivalents. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3217-3224, 2011.

KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel**. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Blucher, 2006.

KOBASKO, N. Basics of intensive quenching. **Advanced materials & processes**, v. 148, n. 3, p. 42W-42Y, 1995.

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

_____. Vegetable oil quenchants: calculation and comparison of the cooling properties of a series of vegetable oils. **Strojniški Vestnik - Journal of Mechanical Engineering**, v. 56, n. 2, p. 131-142, 2010b.

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

KOUDIL, Z.; IKKENE, R.; MOUZALI, M. Cooling capacity optimization: calculation of hardening power of aqueous solution based on poly (N-Vinyl-2-Pyrrolidone). **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 2, p. 551-559, 2014.

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

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

KUNITAKE, T.; SUSIGAWA, S. Quench-cracking susceptibility of steel. **Sumitomo Search**, v. 5, p. 16-25, 1971.

LASDAY, S. Metal quenching with oils and synthetic media. **Industrial Heating**, v. 43, n. 10, p. 8-14, 1976.

LATHI, P.; MATTIASSON, B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 69, n. 3-4, p. 207-212, Jan. 2007.

LAVENDER, J. H. **Nature**, v. 98, n. 2463, p. 378, 1917.

LAWAL, S.; CHOUDHURY, I.; NUKMAN, Y. Application of vegetable oil-based metalworking fluids in machining ferrous metals—a review. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 52, n. 1, p. 1-12, 2012.

LEE, S.-J.; LEE, Y.-K. Finite element simulation of quench distortion in a low-alloy steel incorporating transformation kinetics. **Acta Materialia**, v. 56, n. 7, p. 1482-1490, 2008.

LEIDENFROST, J. G. On The Fixation of water in diverse fire. **International Journal of MassTransfer**, v. 9, n.11, p.1153-1166, Nov. 1966.

LEVY, P. F.; NIEUWEBOER, G.; SEMANSKI, L. C. Pressure differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 1, n. 5, p. 429-439, 1970.

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 handbook: technology, properties, performance, and testing**. ASTM International, 2003. ISBN 0803120966. cap. 22, p. 587–634.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

MACKENZIE, D. History of quenching. **International Heat Treatment & Surface Engineering**, v. 2, n. 2, p. 68-73, 2008.

MACKENZIE, R.C. Nomenclature in thermal analysis, part IV. **Thermochimica Acta**, v.28, n.1, p. 1-6, 1979.

_____. Origin of thermal-analysis. **Israel Journal of Chemistry**, v.22, n.3, p. 203-205, 1982.

MADANKAR, C. S.; DALAI, A. K.; NAIK, S. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 139-144, 2013.

MAGGIO, R. M. et al. Monitoring of fatty acid composition in virgin olive oil by fourier transformed infrared spectroscopy coupled with partial least squares. **Food Chemistry**, v. 114, n. 4, p. 1549-1554, 2009.

MAMBRINI, G. P.; RIBEIRO, C.; COLNAGO, L. A. Nuclear magnetic resonance spectroscopic analysis of ethyl ester yield in the transesterification of vegetable oil: an accurate method for a truly quantitative analysis. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 50, n. 1, p. 1-4, 2012.

MANNEKOTE; J. K.; KAILAS, S. V. The Effect of oxidation on tribological performance of few vegetable oils. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, n. 2, p.91-95, 2012.

MANNINA, 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.

MANNING; R. E.; HOOVER. Flow properties and shear stability. In: TOTTEN, G. E.; WESTBROOK, S. R.; SHAH, R. J. (Ed.). **Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance, and testing**. Ohio: ASTM International, 2003. Cap. 32, p.833 – 878.

MARSH, E.; MILLS, E. Oil quenching of steel: an analysis of the properties of various oils showing their relative suitability. **Aircraft Engineering and Aerospace Technology**, v. 4, n. 10, p. 255-258, 1932.

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

MEHER, L.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MELANDER, M. Computer predictions of progressive induction hardening of cylindrical components. **Materials Science and Technology**, v. 1, n. 10, p. 877-882, 1985.

MILLER, K.; SINGH, R.; FARKAS, B. Viscosity and heat transfer coefficients for canola, corn, palm, and soybean oil. **Journal of Food Processing and preservation**, v. 18, n. 6, p. 461-472, 1994. ISSN 1745-4549.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012. Diário Oficial da União, Brasília, 18 maio 2012, nº 96, Seção 1, p.79. Disponível em:<http://www.lex.com.br/legis_23365001_RESOLUCAO_N_14_DE_11_DE_MAIO_DE_2012.aspx>. Acesso em: 28 jan. 2014.

MITTELBAACH, M. et al. Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v. 2, p. 369-384, 1983.

MIYAKE, Y.; YOKOMIZO, K.; MATSUZAKI, N. Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 9, p. 1091-1094, 1998a.

_____. Rapid determination of iodine value by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, n. 1, p. 15-19, 1998b.

MOERDIJK, W. Effect of process parameters on distortion. In: TOTTEN, G. (Ed.). **Quenching and distortion control**. Ohio: ASM International, 1992. p. 287-296.

MONTEIRO, M. R. et al. Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using ^1H NMR and chemometrics. **Talanta**, v. 78, n. 3, p. 660-664, 2009.

MORRIS, S. et al. Beef tallow in shortening preparations. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 33, n. 8, p. 353-355, 1956.

MUKHERJEE, K. D.; WEBER, N. **CRC Handbook of chromatography: analysis of lipids**. Boca Raton: CRC Press, 1993.

NAKHIMOV, D.; BRON, D. Deformation of steel during quenching. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 8, n. 7, p. 540-545, 1966.

NARAZAKI, M.; TOTTEN, G. E. Distortion of heat treated components. In: TOTTEN, G. E. (Ed.). **Steel heat treatment: metallurgy and technology**. Boca Raton: Taylor & Francis; LLC, 2006. p. 607-650.

NARAZAKI, M.; TOTTEN, G. E.; WEBSTER, G. M. Hardening by reheating and quenching. In: TOTTEN, G. E.; HOWES, M. A. H.; INOUE, T. (Ed.). **Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel**. Ohio: ASM International, 2002. p. 248–295.

NARAZAKI, M. et al. Experimental and numerical analysis of cooling curves during quenching of small probes. In: ASM HEAT TREATING CONFERENCE, 20., 2000, St. Louis. **Proceedings...** St. Louis: ASM International, 2000. p.666-673.

NEWLEY, R.; SPIKES, H.; MACPHERSON, P. Oxidative wear in lubricated contact. **Journal of Lubrication Technology**, v. 102, p. 539, 1980.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 11, p. 1457-1463, 1997.

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

O'DONNELL, R. J.; ZAKARIAN, J. A. Survey of two-parameter equations for the viscosity temperature behavior of lubricating oils. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 3, p. 491-495, 1984.

OHHATA, U. A Study of hardening power of rape-seed oil. **Tetsu-to-Hagane**, v.17, n. 4, p. 273–298, 1931.

OTERO, R. L. S. Calculation of Kobasko's simplified heat transfer coefficients from cooling curve data obtained with small probes. **Journal of ASTM International**, v. 9, n. 4, 2012.

OTERO, R. L. S. et al. Thermogravimetric determination of L-ascorbic acid in non-effervescent formulations using multiple linear regression with temperature selection by the successive projections algorithm. **Thermochimica Acta**, v. 526, n. 1, p. 200-204, 2011.

_____. Epoxidized soybean oil: evaluation of oxidative stabilization and metal quenching/heat transfer performance. **Journal of Materials Engineering and Performance**, n. 7, p. 1937-1944, 2013.

PACHECO, P.; SAVI, M.; CAMARÃO, A. Analysis of residual stresses generated by progressive induction hardening of steel cylinders. **The Journal of Strain Analysis for Engineering Design**, v. 36, n. 5, p. 507-516, 2001.

PAL, K.; PRAKASH, A. New cost-effective method for conversion of vegetable oil to biodiesel. **Bioresource Technology**, v.21, p.13-16, Oct. 2012.

PARDAUIL, J. J. et al. Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area. **Bioresource technology**, v. 102, n. 10, p. 5873-5877, 2011.

PENHA, R. N. **Simulação da transferência de calor e das tensões residuais térmicas obtidas em estudos de têmpera**. 2006. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

PENHA, R. N.; CANALE, L. C.; CHIQUETI, C. M. **Influence of agitation rate on residual stresses and distortion on quenched AISI 5160 steel**. Warrendale: SAE, 2011. (SAE Technical Paper 2011-36-0148). doi:10.4271/2011-36-0148.

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.

PIAZZA, G. J.; NUÑEZ, A.; FOGLIA, T. A. Epoxidation of fatty acids, fatty methyl esters, and alkenes by immobilized oat seed peroxygenase. **Journal of Molecular Catalysis B: enzymatic**, v. 21, n. 3, p. 143-151, 2003.

PLACEK, D. G. The use of phosphate ester quench oils for improved antiwear properties and safety considerations. **Lubrication engineering**, v. 51, n. 7, p. 611-616, 1995.

PORTER, N. A.; CALDWELL, S. E.; MILLS, K. A. Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. **Lipids**, v. 30, n. 4, p. 277-290, 1995.

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

PREVÉY, P. S. X-Ray diffraction residual stress techniques. In: WHAN, R.E. (Ed.). ASM Handbook. Materials Park: ASM International, 1986. V.10, p.380-392.

QUINCHIA, L. A. et al. Natural and synthetic antioxidant additives for improving the performance of new biolubricant formulations. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 24, p. 12917-12924, 2011.

_____. Low-temperature flow behaviour of vegetable oil-based lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 383-388, 2012.

_____. Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers. **Tribology International**, v. 69, p. 110-117, 2014.

RAGHAVACHAR, R. et al. Cationic, thermally cured coatings using epoxidized soybean oil. **Journal of Coatings Technology**, v. 72, n. 909, p. 125-133, 2000.

RAKOPOULOS, D. Combustion and emissions of cottonseed oil and its bio-diesel in blends with either n-butanol or diethyl ether in HSDI diesel engine. **Fuel**, v.105, p.603-613, Mar. 2013.

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

RAMESH, G.; PRABHU, K.N., Wetting kinetics, kinematics and heat transfer characteristics of Pongamia Pinnata vegetable oil for industrial heat treatment. **Applied Thermal Engineering**, v.65, n.1/2, p.433-446, Apr. 2014. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2014.01.011.

RANGARAJAN, B. et al. Kinetic parameters of a two-phase model for in situ epoxidation of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1161-1169, 1995.

RAO, M.A. **Rheology of Fluid and Semifluid Foods: Principles and Applications**. Gaithersburg: Aspen, 1999.

ROMAN, O. et al. Oxidative reactivity of unsaturated fatty acids from sunflower, high oleic sunflower and rapeseed oils subjected to heat treatment, under controlled conditions. **LWT-Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 49-59, 2013.

RÓS, D. et al. Biodiesel from babassu oil: Characterization of the product obtained by enzymatic route accelerated by microwave irradiation. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 313-320, 2014.

ROTHENBACHER, T.; SCHWACK, W. Determination of epoxidized soybean oil by gas chromatography/single quadrupole and tandem mass spectrometry stable

isotope dilution assay. **Rapid communications in mass spectrometry**, v. 2-1, n. 12, p. 1937-1943, 2007.

RUGER, C. W.; KLINKER, E. J.; HAMMOND, E. G. Abilities of some antioxidants to stabilize soybean oil in industrial use conditions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 7, p. 733-736, 2002.

RÜSCH GEN KLAAS, M.; WARWEL, S. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 9, n. 2, p. 125-132, 1999.

RUUD, C. A Review of selected non-destructive methods for residual stress measurement. **NDT International**, v. 15, n. 1, p. 15-23, 1982.

_____. Measurement of residual stresses. In: TOTTEN, G. E.; HOWES, M. A. H.; INOUE, T. (Ed.). **Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel**. Ohio: ASM International, 2002. p.248–295.

SACCHI, R. et al. Proton nuclear magnetic resonance rapid and structure-specific determination of ω -3 polyunsaturated fatty acids in fish lipids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 70, n. 3, p. 225-228, 1993.

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.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Chemically modified biolubricant basestocks from epoxidized oleic acid: Improved low temperature properties and oxidative stability. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 195-201, 2011.

SANTOS, J. et al. Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 4, p. 1393-1398, 2002.

SARMIENTO, G. S.; GASTÓN, A.; TOTTEN, G. Computational modeling of heat treating processes by use of ht-mod and abaqus. **Latin American Applied Research**, v. 41, p. 217-224, 2011.

SARMIENTO, G.S.; GASTÓN, A.; VEGA, 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.

SARMIENTO, G. S.; MORELLI, M. A.; VEGA, J. Improvements to the SAE J406 hardenability predictor. In: INTERNATIONAL AUTOMOTIVE HEAT TREATING CONFERENCE, 1998, Puerto Vallarta. **Proceedings...** Ohio: ASM International, 1998. p.401-414.

SATYANARAYANA, M.; MURALEEDHARAN, C. A Comparative study of vegetable oil methyl esters (biodiesels). **Energy**, v. 36, n. 4, p. 2129-2137, 2011.

SCHICCHI, D. M. S. **Modelización de tratamientos térmicos en aceros**. 2011. 94 f. Tesis (Maestría en Simulación Numérica y Control) - Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 2011.

SCHMITZ, W. R.; WALLACE, J. G. Epoxidation of methyl oleate with hydrogen peroxide. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 31, n. 9, p. 363-365, 1954.

SCHNEIDER, M. P. Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1769-1780, 2006.

SEDIGHI, M.; MCMAHON, C. The Influence of quenchant agitation on the heat transfer coefficient and residual stress development in the quenching of steels. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture**, v. 214, n. 7, p. 555-567, 2000.

SHARMA, B. K. et al. Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 2, p. 129-136, 2006.

SHARMA, Y.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, 2008.

SHASHIDHARA, Y.; JAYARAM, S. Vegetable oils as a potential cutting fluid—an evolution. **Tribology International**, v. 43, n. 5, p. 1073-1081, 2010.

SHERWIN, E. Antioxidants for vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 53, n. 6, p. 430-436, 1976.

_____. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 55, n. 11, p. 809-814, 1978.

SIEBERT, C. A.; DOANE, D. V.; BREEN, D. H. **The Hardenability of steels: concepts, metallurgical influences, and industrial applications**. Metals Park: American Society for Metals, 1977.

SILVA, C. C. et al. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 2, p. 205-210, 2010.

SILVA, F. A.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SIMENCIO-OTERO, R.; CANALE, L.; TOTTEN, G. Use of Vegetable Oils and Animal Oils as Steel Quenchants: A Historical Review—1850-2010. **Journal of ASTM International**, v. 9, n. 1, 2012.

SIMENCIO-OTERO, R. S. et al. Utilização do óleo de soja epoxidado e blendas com éster metílico de óleo de soja como fluidos de têmpera: parte II—têmpera e tensões

residuais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 20, 2012, Joinville. **Anais...** São Paulo: Metallum, 2012. p.7419 – 7426.

SKIERA, C. et al. Determination of free fatty acids in edible oils by ¹H NMR spectroscopy. **Lipid Technology**, v. 24, n. 12, p. 279-281, 2012.

SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **SAE J406**: methods of determining hardenability of steels. Warrendale: SAE International, 2009.

SOUSA, D. A. **Determinação de tensões residuais em materiais metálicos por meio de ensaio de dureza**. 2012. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de São João Del-Rei, São João Del-Rei, 2012.

SOUSA, E. C. et al. Residual stresses and heat transfer properties of a series of oxidized and unoxidized vegetable oils in comparison with petroleum oil-based quenchants. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON EXPERIMENTAL MECHANICS, 15., 2012, Porto. **Anais...** Porto: ICEM, 2012. Paper N° 3015.

SOUZA, A. et al. A Thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 265-273, 2004.

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

SOUZA, E. C.; CANALE, L.C.F.; TOTTEN, G.E. Vegetable oil structure and antioxidants. In: NEW CHALLENGES IN HEAT TREATING AND SURFACE ENGINEERING CONFERENCE IN HONOR OF BOŽIDAR LIŠČIĆ, 2009, Dubrovnik-Cavtat. **Proceedings...** Dubrovnik-Cavtat : ASM International, 2009. p.45-52.

SOUZA, E. C. et al. Heat Transfer Properties of a Series of Oxidized and Unoxidized Vegetable Oils in Comparison with Petroleum Oil-Based Quenchants. **Journal of materials engineering and performance**, v. 22, n. 7, p. 1871-1878, 2013. ISSN 1059-9495.

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

_____. Thermal oxidative stability of vegetable oils as metal heat treatment quenchants. **Journal of ASTM International**, v. 9, n. 1, p 1-30., 2012.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 2, p. 111-133, 2000.

STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 4, p. 433-437, 1995.

SWERN, D.; PARKER, W. Notes-chemistry of epoxy compounds. XVIII. Epoxidation of linolenic (cis, cis, cis-9, 12, 15-Octadecatrienoic) acid. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 583-585, 1957.

TAGAYA, M.; TAMURA, I. On The Deterioration of quenching oils. **Technology Report**, v. 7, p. 403-424, 1957.

TENSI, H.; STICH, A.; TOTTEN, G. Quenching and quenching technology. In: TOTTEN, G. E. (Ed.). **Steel heat treatment: metallurgy and technology**. Boca Raton: Taylor & Francis; LLC, 2006. p.539-605.

THELNING, K.-E. **Steel and its heat treatment**. 2nded. Boston: Butterworths, 1984.

TOTTEN, G.; HOWES, M.; INOUE, T. **Handbook of residual stress and deformation of steel**. Ohio: ASM International, 2002.

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

TOTTEN, G.; TENSI, H.; LAINER, K. Performance of vegetable oils as a cooling medium in comparison to a standard mineral oil. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 8, n. 4, p. 409-416, 1999.

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

VLACHOS, N. et al. Applications of fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 573, p. 459-465, 2006.

VON HOLLEBEN, M. L. A.; SCHUCH, C. M. Ativação do peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas não-funcionalizadas. **Química Nova**, v. 20, n. 1, p. 58-71, 1997.

VOORT, G. F. V. **Atlas of time-temperature diagrams for irons and steels**. Materials Park, OH : ASM International, 1991. 766 p. ISBN 0871704153.

WALTON, H. Deflection methods to estimate residual stress. In: TOTTEN, G. E.; HOWES, M. A. H.; INOUE, T. (Ed.). **Handbook of residual stress and deformation of steel**. Ohio: ASM International, 2002. p. 89-98.

WEBSTER, H.; LAIRD JR, W. Martempering of steel. In: **ASM Handbook**. Ohio: ASM International, 1991. v. 4, p. 137-151.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3rd ed. New York : Wiley, 1986.

WILLIAMSON, A.-M.; BADR, O. Assessing the viability of using rape methyl ester (RME) as an alternative to mineral diesel fuel for powering road vehicles in the UK. **Applied Energy**, v. 59, n. 2, p. 187-214, 1998.

WILLING, A. Lubricants based on renewable resources—an environmentally compatible alternative to mineral oil products. **Chemosphere**, v. 43, n. 1, p. 89-98, 2001.

WITHERS, P.; BHADESHIA, H. Residual stress. Part 1—measurement techniques. **Materials Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. 355-365, 2001.

WU, X. et al. The Study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 77, n. 5, p. 561-563, May 2000.

_____. Improvement of oxidative stability of trimethylolpropane trioleate lubricant. **Thermochimica Acta**, v.569, p.112-118, Oct. 2013.

ZAMORA, R.; HIDALGO, F. J. Determination of fatty acid composition and oxidation in fish oils by high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: (Ed.). **Modern Magnetic Resonance**: Springer, 2006. p.925-931. ISBN 1402038941.

APÊNDICE A – Cálculo da porcentagem de duplas ligações epoxidadas durante a reação de epoxidação do óleo de soja

Dados:

Índice de iodo inicial do óleo de soja (IO_i) = 130 gI/100g

Índice de iodo do óleo de soja epoxidado (IO_{ESBO}) = 2,01 gI/100g

Teor de epóxido do óleo de soja epoxidado = 6,83 gO /100g

Peso molecular do iodo (I) = 126,9 g/mol

Peso molecular do oxigênio (O) = 16 g/mol

1. Primeiramente deve ser considerado a diferença entre IO_i e IO_{ESBO} para determinação das de duplas ligações epoxidadas:

$$\Delta_{IO} = IO_i - IO_{ESBO} = 130 - 2,01$$

$$\Delta_{IO} = 127,99 \text{ gI} / 100 \text{ g}$$

2. Dividindo o Δ_{IO} por 2 mols de iodo, tem-se o número de mols de duplas ligações (-C=C-):

$$\frac{\Delta_{IO}}{253,8 \text{ g}} = 0,5043 \text{ mols C=C}$$

3. Cada mol de dupla ligação está relacionado a 1 mol de oxigênio na formação do grupo epóxido. Assim, determina-se a massa de oxigênio:

$$m_{\text{Oxigênio}} = n_{\text{C=C}} \times \frac{PM_{\text{Oxigênio}}}{1 \text{ mol O}} = 0,5043 \times 16$$

$$m_{\text{Oxigênio}} = 8,069 \text{ g de Oxigênio}$$

4. Como o índice de iodo é determinado para 100 g de amostra de óleo, tem-se a massa final da amostra (m_f) como:

$$m_f = 100 + m_{\text{Oxigênio}} = 100 + 8,069 = 108,069 \text{ g}$$

5. Determina-se a porcentagem de oxigênio na massa final da amostra:

$$\%_{\text{Oxigênio}} = \frac{8,069}{108,069} \times 100 = 7,47$$

6. Finalmente, obtém-se porcentagem de duplas ligações epoxidadas durante a reação de epoxidação do óleo de soja, relacionando a % de oxigênio determinada com o teor de epóxido (%EOC) obtido para o ESBO:

$$\%_{C=C_epoxidadas} = \frac{EOC}{\%_{\text{Oxigênio}}} \times 100 = \frac{6,83}{7,47} \times 100 = 91,4\%$$

APÊNDICE B – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo e da temperatura média superficial do óleo de soja (SO), simulados pelo programa HT-MOD. Dados obtidos com temperatura de banho de 60°C e sem agitação.

APÊNDICE C – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo e da temperatura média superficial do óleo de soja epoxidado (ESBO), simulados pelo programa HT-MOD. Dados obtidos com temperatura de banho de 60°C e sem agitação.

APÊNDICE D – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo e da temperatura média superficial da formulação EF30, simulados pelo programa HT-MOD. Dados obtidos com temperatura de banho de 60°C e sem agitação.

APÊNDICE E – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo e da temperatura média superficial da formulação EF38, simulados pelo programa HT-MOD. Dados obtidos com temperatura de banho de 60°C e sem agitação.

APÊNDICE F – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo e da temperatura média superficial da formulação EF60, simulados pelo programa HT-MOD. Dados obtidos com temperatura de banho de 60°C e sem agitação.

APÊNDICE G – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo e da temperatura média superficial do éster metílico de ácido graxo (FAME), simulados pelo programa HT-MOD. Dados obtidos com temperatura de banho de 60°C e sem agitação.

APÊNDICE H – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo e da temperatura média superficial do fluido derivado de petróleo HG, simulados pelo programa HT-MOD. Dados obtidos com temperatura de banho de 60°C e sem agitação.

APÊNDICE I – Coeficientes de transferência de calor em função do tempo e da temperatura média superficial do fluido derivado de petróleo HKB, simulados pelo programa HT-MOD. Dados obtidos com temperatura de banho de 60°C e sem agitação.

ANEXO A – Ficha Técnica Houghto HG

HOUGHTO QUENCH G

Óleo de Têmpera de Velocidade Média à Rápida de Alto Desempenho

DESCRIÇÃO

HOUGHTO QUENCH G associa têmpera rápida e uniforme, com estabilidade, longa vida útil, pontos de fulgor e de combustão elevados e viscosidade apropriada. É formulado com um pacote de aditivos antioxidantes que reduz substancialmente a oxidação durante o uso, minimizando assim a formação de depósitos. Em consequência, reduz o entupimento de filtros e dos sistemas de resfriamento trazendo sensível economia ao processo. **HOUGHTO QUENCH G** é indicado para uso em aços de baixa liga, porém pode também ser utilizado para as ligas críticas onde é necessária a obtenção de altas propriedades físicas, diferentemente de alguns óleos minerais que não conseguem fornecer a velocidade de têmpera adequada dentro da faixa crítica e que garanta assim as propriedades metalúrgicas desejadas. Altas velocidades de têmpera significam altas taxas de produção, sem distorções ou trincas associadas com as temperas em água. Óleos minerais convencionais são muito lentos. Entretanto, os usuários de produtos para tratamento térmico tem utilizado **HOUGHTO QUENCH G** por anos sem problemas operacionais.

HOUGHTO QUENCH G é utilizado em sistemas de têmpera integral onde a atmosfera e o óleo de têmpera devem manter as superfícies metálicas brilhantes. Nestes fornos o aço é austenitizado numa atmosfera protetiva e transferido para a têmpera sob as mesmas condições atmosféricas.

BENEFÍCIOS

- Velocidade de resfriamento alta e uniforme no estágio inicial de têmpera
- Menor perda por arraste que nos óleos de têmpera convencionais
- Baixa volatilidade sob condições de têmpera. Reduz perdas de óleo por vaporização e proporciona longa vida útil.
- Baixa velocidade de transferência de calor no estágio de convecção líquida da têmpera, minimizando distorções e trincas nas peças.

CARACTERÍSTICAS TÍPICAS

Cor ASTM D 1500—Máx.	4,5
Densidade à 20/4°C ASTM D 1298	0,855—0,890
Viscosidade à 40°C cSt ASTM D 445	23-28
Ponto de Fulgor °C ASTM D 92	> 170
Veloc. Máx. de resfriam., °C/s	100 - 110
Tempo de resfriam. à 400 °C, s	10-12
Tempo de resfriam. à 600 °C, s	6,5-9,5
Nº de Neutralização, mgKOH/g	< 0,1

RECOMENDAÇÕES DE USO

Para se obter uma longa vida útil para o **HOUGHTO QUENCH G**, as seguintes instruções devem ser seguidas:

- Temperatura Mínima de uso: Em torno de 21 °C
- Temperatura Máxima de uso : 93 °C
- Faixa de temperatura recomendada para uso: 60 - 70 °C

O óleo deve ser agitado para manter uma distribuição de calor uniforme. Utilizar um agitador de hélice ou bombas. Não utilizar ar comprimido para agitação, pois poderá causar envelhecimento acelerado (oxidação) do óleo. Resistências elétricas utilizadas para aquecimento do **HOUGHTO QUENCH G** devem atingir um limite máximo de 10 watts por polegada quadrada, de forma a prevenir o superaquecimento local e a formação de polímeros isolantes (coque de óleo) nos aquecedores, o que pode levar a ocorrência de falhas prematuras. Elementos de aquecimentos, resfriadores, bombas ou componentes de agitação, tubulações e componentes de tanques de têmpera não devem ser de cobre ou ligas de cobre. Estes materiais agem como catalizadores, que aceleram a oxidação e polimerização (envelhecimento) dos óleos minerais. Recomendamos o uso de aço, aço inoxidável, materiais niquelados ou estanhados. Resfriadores de cobre devem ser estanhados.

HOUGHTON™

Houghton Brasil Ltda
Rua Alport, nº 170 Capuava
Mauá SP Brasil CEP: 09380-908
CERTIFICAÇÃO ISO 9001:2008

Fone: 55 11 4312-8200
Fax: 55 11 4312-8300
info@houghtonintl.com
www.houghtonintl.com

Este documento contém informações com base em dados disponíveis no momento.
No entanto, o produto pode não ser aplicável a todos os usos e ambientes operacionais.

ANEXO B – Ficha Técnica Houghto Quench HKB

HOUGHTO QUENCH KB

Óleo Mineral Para Têmpera - Super Acelerado

DESCRIÇÃO

HOUGHTO QUENCH KB é um produto formulado com óleos básicos refinados a solvente, contendo aditivos antioxidantes e aceleradores da curva de resfriamento.

APLICAÇÃO

HOUGHTO QUENCH KB é indicado para tratamento térmico de ligas de aços de difícil temperabilidade e em substituição aos óleos de tempera acelerados e banhos de sais.

BENEFÍCIOS

Devido ao perfeito balanceamento de sua formulação, **HOUGHTO QUENCH KB** possui superior velocidade de resfriamento quando comparado aos óleos de tempera acelerada disponíveis no mercado.

HOUGHTO QUENCH KB proporciona alta resistência a oxidação, maior velocidade de resfriamento, proteção interoperacional a corrosão pós-tempera, com menor arraste do que os óleos de tempera convencionais.

CONSIDERAÇÕES

As informações deste folheto devem ser admitidas como corretas e são submetidas à sua consideração, pesquisa e verificação. Nenhuma garantia será dada para uso inadequado do produto ou que escape do acompanhamento e recomendações da Houghton.

EMBALAGENS

Balde	20	litros
Tambor	200	litros
Container	1000	litros
Granel		

CARACTERÍSTICAS TÍPICAS

Cor ASTM D 1500—Máx.	0,5
Densidade à 20/4°C ASTM D 1298	0,840—0,860
Viscosidade à 40°C cSt ASTM D 445	11—15
Ponto de Fulgor °C ASTM D 92	> 170
Veloc. Máx. de resfriam., °C/s	109 - 117
Tempo de resfriam. à 400 °C, s	9,1 - 12,1
Tempo de resfriam. à 600 °C, s	6 - 9
Nº de Neutralização, mgKOH/g	< 0,1

ARMAZENAGEM

O produto deve ser armazenado em local fechado (5—40°C) pelo máximo período de 2 anos.

SAÚDE E SEGURANÇA

Fichas de Segurança são normalmente fornecidas aos clientes e devem ser cuidadosamente analisadas antes do manuseio em utilização do produto.

ASSISTÊNCIA TÉCNICA

A **HOUGHTON BRASIL Ltda.** possui um departamento de assistência técnica pronto para instruir no planejamento, implantação, montagem e acompanhamento para uso dos nossos produtos. Desta forma, tornando mais eficiente e econômica sua aplicação e obedecendo as normas de segurança e proteção ambiental.

HOUGHTON™

Houghton Brasil Ltda.
Rua Alport, nº 170 Capuava
Mauá SP Brasil CEP: 09380-908
CERTIFICAÇÃO ISO 9001:2008

Fone: 55 11 4512-8200
Fax: 55 11 4512-8300
info@houghtonintl.com
www.houghtonintl.com

Este documento contém informações com base em dados disponíveis no momento.
No entanto, o produto pode não ser aplicável a todos os usos e ambientes operacionais.