**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

ESTER CARVALHO DE SOUZA

**COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO NAS
CARACTERÍSTICAS DE RESFRIAMENTO ENTRE ÓLEOS
VEGETAIS E MINERAIS**

**São Carlos
2013**

ESTER CARVALHO DE SOUZA

**COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO NAS CARACTERÍSTICAS DE
RESFRIAMENTO ENTRE ÓLEOS VEGETAIS E MINERAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Luralice de Campos Franceschini Canale

**São Carlos
2013**

Autorizo a reprodução e divulgação total, ou parcial, deste trabalho, por qualquer meio convencional, ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

S729c Souza, Ester Carvalho de
Comparação do desempenho nas características de resfriamento entre óleos vegetais e minerais / Ester Carvalho de Souza ; orientadora Lauralice de Campos Franceschini Canale, 2013.

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, 2013.

1. Óleos vegetais. 2. Tratamento térmico de têmpera. 3. Curvas de resfriamento. 4. Coeficiente de transferência de calor. 5. Antioxidantes. I. Título.

Aos meus pais, Lacerda e Maria,
aos meus irmãos, Diego, Débora e Artur,
ao Carlos, meu amor,
e ao meu filho, Luciano.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Luralice de Campos Franceschini Canale, pela orientação, oportunidade concedida e, também pela amizade.

Ao Dr. George Totten, pela colaboração, orientação e ajuda durante todo o trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À Sylvana Agostinho pelos ensaios realizados.

Aos técnicos de laboratório, Ricardo, Pedro, Eliezer (Tico) e Silvano, pela colaboração.

Ao Victor Barioto e Sirlene Valin por toda ajuda no processo burocrático.

Às amigas do departamento de materiais, Rosa Otero, pela ajuda durante este trabalho e Karla Pereira, Sandra Vales e Lucíola Sousa, pela força. Às amigas, Hérika Dias, Aline Motta e Cláudia Fink, mesmo distante estão sempre torcendo por mim.

À D. Hilda pela hospitalidade.

À minha vó, Maria das Dores, e todos meus tios e primos, pelo carinho e apoio.

À família Gouvêa.

Aos meus pais e irmãos, pela torcida e apoio. Principalmente a minha mãe Maria, por todo amor.

Ao meu marido, Carlos Gouvêa, pelos momentos alegres, por todo amor, apoio e também pela ajuda na realização deste trabalho. Amo muito você!!!

Ao meu filho Luciano, por simplesmente existir e fazer meus dias mais felizes...

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

Resumo

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

No presente trabalho são relatados os resultados obtidos por meio de ensaios de caracterização para os diferentes tipos de óleos vegetais (algodão, canola, girassol, milho e soja), no estado novo e puro, tais como viscosidade, número de acidez, índice de iodo, índice de saponificação, cromatografia gasosa, curvas de resfriamento e coeficiente de transferência de calor. Esses mesmos ensaios foram realizados também com as amostras de óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos antioxidantes. As diferentes formulações feitas com óleo de soja foram submetidas a um processo de envelhecimento acelerado (durante 72 horas), suas propriedades foram comparadas com as de dois óleos minerais utilizados para têmpera. O mesmo foi feito para os óleos vegetais, estes porém foram envelhecidos durante 48 horas. Pode-se então, comparar qual amostra sofreu menor oxidação durante um mesmo tempo de envelhecimento e, desta maneira, avaliar qual aditivo antioxidante obteve melhor desempenho, retardando o processo de oxidação no óleo de soja. Esses estudos também permitiram verificar qual, dentre os óleos vegetais, possui as melhores propriedades para ser utilizado no tratamento térmico de têmpera. Amostras do aço AISI 4140 foram temperadas nos diferentes óleos estudados, obteve-se a curva de dureza e as micrografias óticas para cada amostra temperada.

Palavras-chave: Óleos vegetais. Tratamento térmico de têmpera. Curvas de resfriamento. Coeficiente de transferência de calor. Antioxidantes.

Abstract

SOUZA, E. C. **Comparison of the vegetable and mineral oils cooling performance.** 2013. 149 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

In this work, the results obtained from the characterization of different vegetable oils (cotton, canola, sunflower, corn and soybean) are reported. The oils were evaluated at “new condition” and “pure” by viscosity, acid and iodine number, saponification, gas chromatography, cooling curves and heat transfer coefficient. These same analyses were also performed on samples of soybean oil containing various concentrations of antioxidant. The various formulations prepared with soybean oil were accelerated aged for 72 hours and their properties were compared with two mineral oils used for quenching. Likewise, the vegetable oils were aged for 48 hours long. Therefore, it was possible to identify which sample exhibited the lower oxidation process at the same aging time and, thus, evaluate the antioxidant additive that promoted the improved oxidation performance for soybean oil. Also, these studies allowed verifying which of the vegetable oils had the best properties to be used as quenchants. Samples of AISI 4140 steel were quenched in different oils and the hardness curve and optical microscopy for each sample were obtained.

Keywords: Vegetable Oils. Quenchants to Heat Treatment. Cooling curves. Heat Transfer Coefficient. Antioxidants.

Lista de Figuras

Figura 3.1 – Micrografia ilustrando a estrutura martensítica (agulhas escuras). (ASM HANDBOOK, 2004).....	37
Figura 3.2 – Diagrama TTT. (ASM HANDBOOK, 2004).....	38
Figura 3.3 – Medida da dureza através do ensaio Jominy e a curva obtida através dos dados (TOTTEN; WESTBROOK; SHAH, 2003).	41
Figura 3.4 – Curva de resfriamento apresentando os três estágios de resfriamento. Estágio 1: Fase vapor. Estágio 2: fase de borbulhamento. Estágio 3: fase de convecção. (CANALE; CANALE; CRNKOVIC, 1995).....	43
Figura 3.5 – Curvas de resfriamento. (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993)	44
Figura 3.6 – As condições de contorno para o cálculo do coeficiente de transferência de calor.....	53
Figura 3.7 – Efeito da temperatura do banho na remoção do calor (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).	55
Figura 3.8 – Mecanismos envolvidos no resfriamento de soluções salinas (CANALE; CANALE; CRNKOVIC, 1995).	56
Figura 3.9 – Características de resfriamento de várias soluções de sais (CANALE; CANALE; CRNKOVIC, 1995).	57
Figura 3.10 – Efeito da concentração de polímero nas curvas de resfriamento (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).	58
Figura 3.11 – Efeito da temperatura nas características de resfriamento do polímero PAG (CANALE; CANALE; CRNKOVIC, 1995).	59
Figura 3.12 – Relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato (TOTTEN; WEBSTER; ULISSES, 1994).	63
Figura 3.13 – Variação da viscosidade de acordo com a temperatura para o óleo de arroz (SANTOS et al., 2004).	64
Figura 3.14 – Antioxidantes naturais: a) estrutura do β -tocoferol; b) estrutura geral de um flavonóide (REDA, 2004).	68
Figura 3.15 – Antioxidantes sintéticos: a) estrutura molecular do BHA; b) estrutura molecular do ácido cítrico; c) estrutura molecular do BHT; d) estrutura molecular do terbutil hidroquinona; e) estrutura molecular do propil galato (PG) (REDA, 2004).....	68

Figura 3.16 – Determinação da estabilidade oxidativa (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).....	69
Figura 3.17 – Determinação da capacidade anti-oxidante (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).....	70
Figura 3.18 – Mecanismo de formação de radicais livres (LOURY, 1972).	73
Figura 3.19 – Reações de iniciação pela presença do ferro (Fe) e do cobre (Cu) (GATTO et al., 2006).	74
Figura 3.20 – Taxa de oxidação relativa devido ao número de duplas ligações nas moléculas. (KODALI, 2002)	75
Figura 3.21 – Estrutura de hidrocarbonetos aromáticos.	79
Figura 4.1 – Estrutura do antioxidante Irganox L 57.	82
Figura 4.2 – Estrutura do antioxidante Irganox L 109.	82
Figura 4.3 – Espectro de RMN de H^1 genérico de um óleo vegetal (REDA; CARNEIRO, 2006).....	85
Figura 4.4 – Desenho esquemático do sistema de envelhecimento dos óleos utilizados (FARAH, 2002).....	88
Figura 4.5 – Parâmetros críticos das curvas de resfriamento (LISCIC et al., 2003).	90
Figura 5.1 – Curvas de resfriamento (A) Tempo x temperatura, (B) Taxa de resfriamento x temperatura. Temperatura do banho de 40 °C.....	101
Figura 5.2 – Curvas de resfriamento (A) Tempo x temperatura, (B) Taxa de resfriamento x temperatura. Temperatura do banho de 60 °C.....	102
Figura 5.3 – Curvas de resfriamento (A) Tempo x temperatura, (B) Taxa de resfriamento x temperatura. Temperatura do banho de 80 °C.....	102
Figura 5.4 – Curvas de resfriamento (A) Tempo x temperatura, (B) Taxa de resfriamento x temperatura. Temperatura do banho de 100 °C.....	103
Figura 5.5 – Curvas de resfriamento (A) Tempo x temperatura, (B) Taxa de resfriamento x temperatura. Temperatura do banho de 120 °C.....	103
Figura 5.6 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura central da sonda cilíndrica de Inconel 600 quando resfriada em uma série de óleos vegetais e dois óleos minerais a temperatura de 60 °C.	110

Figura 5.7 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo para uma temperatura de banho de 40 °C.	112
Figura 5.8 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo para uma temperatura de banho de 80 °C.	113
Figura 5.9 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo para uma temperatura de banho de 120 °C.	113
Figura 5.10 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo de algodão, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.....	115
Figura 5.11 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo de canola, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.....	116
Figura 5.12 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo de girassol, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.....	116
Figura 5.13 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo de milho, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.....	117
Figura 5.14 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo de soja, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.....	117
Figura 5.15 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo Micro Temp 153 B, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.	118
Figura 5.16 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo Micro Temp 157, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.	118
Figura 5.17 – Coeficientes de transferência de calor médio em função das temperaturas de banho.	120
Figura 5.18 – Variação da viscosidade relativa do óleo de soja, contendo combinações de antioxidantes apresentados na Tabela 4.1, contra dois óleos minerais comerciais: Micro Temp 153 B e Micro Temp 157.	122
Figura 5.19 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo (esquerda) e em função da temperatura da superfície (direita), tempo de degradação de 0 h e temperatura do banho de 40 °C.	125
Figura 5.20 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo (esquerda) e em função da temperatura da superfície (direita), tempo de degradação de 24 h e temperatura do banho de 40 °C.....	125
Figura 5.21 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo (esquerda) e em função da temperatura da superfície (direita), tempo de degradação de 48 h e temperatura do banho de 40 °C.....	126

Figura 5.22 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo (esquerda) e em função da temperatura da superfície (direita), tempo de degradação de 60 h e temperatura do banho de 40 °C.	126
Figura 5.23 - Viscosidade versus tempo de envelhecimento para os óleos vegetais puros.	129
Figura 5.24 – Dureza do aço 4140 (Rockwell C).	132
Figura 5.25 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de milho (centro da amostra – 500x).	134
Figura 5.26 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de milho (superfície da amostra – 1000x).	135
Figura 5.27 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de canola (centro da amostra – 500x).	135
Figura 5.28 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de canola (superfície da amostra – 1000x).	136
Figura 5.29 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de girassol (centro da amostra – 500x).	136
Figura 5.30 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de girassol (superfície da amostra – 1000x).	137
Figura 5.31 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de soja (centro da amostra – 500x).	137
Figura 5.32 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de soja (superfície da amostra – 1000x).	138
Figura 5.33 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo Micro Temp 157 (centro da amostra – 500x).	138
Figura 5.34 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo Micro Temp 157 (superfície da amostra – 1000x).	139
Figura 5.35 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo Micro Temp 153 B (centro da amostra – 500x).	139
Figura 5.36 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo Micro Temp 153 B (superfície da amostra – 1000x).	140

Lista de Tabelas

Tabela 3.1– Valores típicos de H. (CHIAVERINI, 1985).....	42
Tabela 3.2 – Fatores de forma Kondratjev, K, para um série de configurações simples, e valores de S/V, e K(S/V). (OTERO, 2012).....	48
Tabela 3.3 – Correlações entre o número de Biot generalizado Bi_v , temperatura de campo ψ , e número de Kondratjev Kn. (OTERO, 2012).....	50
Tabela 3.4 – Propriedades termo física do Inconel 600 a diferentes temperaturas. (OTERO, 2012)	51
Tabela 3.5 – Ponto de fulgor dos óleos vegetais.....	65
Tabela 3.6 – Quantidade biodegradada para diferentes tipos de fluidos. (HAROLD, 1993)	71
Tabela 4.1 – Nome utilizado para cada concentração de antioxidante.	82
Tabela 4.2 – Técnicas para caracterização das análises físico-químicas.	83
Tabela 4.3 – Composição química do aço AISI 4140. (Especificação Técnica, 2012)	91
Tabela 5.1 – Composição percentual de ácidos graxos presentes na amostra dos óleos vegetais. ¹	93
Tabela 5.2 – Valor da área do espectro RMN H^1 (200 MHz).....	94
Tabela 5.3 – Valor da área do espectro RMN H^1 (400 MHz).....	95
Tabela 5.4 – Característcas físico-químicas dos óleos estudados.....	95
Tabela 5.5 – Composição dos ácidos graxos nos óleos vegetais.	97
Tabela 5.6 – Composição percentual de ácidos graxos presentes na amostra dos óleos vegetais obtidas através do RMN de 200 MHz.	98
Tabela 5.7 – Composição percentual de ácidos graxos presentes na amostra dos óleos vegetais obtidas através do RMN de 400 MHz.	98
Tabela 5.8 – Resumo das propriedades de viscosidade determinadas para os óleos vegetais e minerais utilizados neste trabalho.	100
Tabela 5.9 – Tabela dos parâmetros de resfriamento obtidos a uma temperatura de banho a 40 °C e sem agitação.	104

Tabela 5.10 – Tabela dos parâmetros de resfriamento obtidos a uma temperatura de banho a 60 °C e sem agitação.....	104
Tabela 5.11 – Tabela dos parâmetros de resfriamento obtidos a uma temperatura de banho a 80 °C e sem agitação.....	105
Tabela 5.12 – Tabela dos parâmetros de resfriamento obtidos a uma temperatura de banho a 100 °C e sem agitação.....	105
Tabela 5.13 – Tabela dos parâmetros de resfriamento obtidos a uma temperatura de banho a 120 °C e sem agitação.....	106
Tabela 5.14 – Temperatura em que ocorre as taxas máximas de resfriamento para os óleos estudados.	108
Tabela 5.15 – Parâmetros de resfriamento para temperatura de banho de 60 °C.	109
Tabela 5.16 – Coeficientes de transferência de calor médio entre 700 - 450 °C para os diferentes óleos vegetais e os dois óleos minerais (temperatura do banho de 60 °C).	111
Tabela 5.17 – Coeficientes de Transferência de calor para os óleos vegetais e minerais.	119
Tabela 5.18 – Comparação dos parâmetros de resfriamento a uma temperatura de banho de 60 °C e da viscosidade, antes e após 60 horas de envelhecimento.....	123
Tabela 5.19 – Resumo das propriedades do coeficiente de transferência de calor das diversas formulações a base do óleo de soja (temperatura do banho de 40 °C.....	127
Tabela 5.20 – Viscosidade dos óleos vegetais conforme o tempo de envelhecimento (cSt a 40 °C).	128
Tabela 5.21 – Coeficiente de transferência de calor médio para temperatura do banho de 60 °C.	130
Tabela 5.22 – Dureza do aço 4140.....	131

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACR	Poliacrilato de sódio
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BHA	Butil-Hidroxi-Anisol
BHT	Butil-Hidroxi-Tolueno
CCT	<i>Continuous Cooling Transformation</i>
CG	Cromatografia Gasosa
DG	Dodecil Galato
ETOX	Etoxiquina
FID	Decaimento Livre de Indução
HRC	Dureza Rockwell
HT-MOD	Heat Treating Modeling
ITT	<i>Isothermal Time Transformation</i>
IV	Índice de viscosidade
PAG	Poliaquileno glicol
PAO	Polialfaolefinas
PEO	Polietil oxazoline
PG	Propil Galato
PIB	Poliisobutileno
PVA	Álcool Polivinílico
PVP	Polivinil pirrolidone
RBOT	Rotating Bomb Oxidation Test
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TBHQ	Terbutil Hidroxi Quinona
TTT	Temperatura, Tempo e Transformação
USP	Universidade de São Paulo

Lista de Símbolos

A	Austenita
a	Prótons metílicos
A_i	Amplitude
Al	Aluminio
A_p	Área de um próton
B	Bainita
b	Prótons metílicos do ácido linolênico
Bi_v	Número Biot
C	Carbono
c	Prótons metilênicos dos ácidos graxos do triacilglicerol
c	Calor específico
cm	Centímetro
cP	Centipoise
cSt	Centistokes
CR_{DHmin}	Taxa de resfriamento do filme de vapor
CR_{max}	Taxa máxima de resfriamento
CR_{700}	Taxa de resfriamento a 700 °C
CR_{300}	Taxa de resfriamento a 300 °C
CR_{200}	Taxa de resfriamento a 200 °C
Cr	Cromo
Cu	Cobre
d	Prótons β -carboxílicos
e	Prótons alílicos externos
F	Ferrita
f	Prótons α -carboxílicos
Fe	Ferro
g	Prótons alílicos internos
H	Hidrogênio
H	Severidade do meio de têmpera
h	Hora
H^1	Hidrogênio-1

h_i	Coeficiente de transferência de calor na superfície da sonda
$h_{\max}$	Maior coeficiente de transferência de calor no processo de resfriamento
Hz	Hertz
$h + i$	Prótons metilênicos do glicerol
I.A	Índice de acidez
i.d.	Diâmetro interno
I.I	Índice de iodo
in	Inch (polegada)
I.S	Índice de saponificação
j	Próton H-2 metilênico do glicerol
K	Graus Kelvin
K	Fator de forma Kondratjev
k	Prótons olefínicos
k	Condutividade térmica
kgf	Kilograma força
Kn	Número de Kondratjev
L	Ácido linoléico
Ln	Ácido linolênico
M	Martensita
m	Metro
mg	Miligrama
MHz	Mega-hertz
min	Minuto
m_i	Taxa de resfriamento na posição i
ml	Mililitro
mm	Milímetro
M_s ou M_{start}	Temperatura de início de formação da martensita
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
n	Direção normal à superfície da sonda
Ni	Níquel
O	Oxigênio

O	Ácido oléico
P	Perlita
pH	Acidez
PM	Peso molecular médio dos triacilgliceróis
ppm	Partes por milhão
Q	Fonte de calor por entalpia de transformações de fase
R	Posição radial
r	Raio
Ro,a	Relação prótons olefínicos/alifáticos
S	Ácidos saturados
S	Área da superfície da sonda
s	Segundo
SO	Óleo de soja puro
SO1	Óleo de soja com 0,3% Irganox L57 + 0,7% Irganox L109
SO2	Óleo de soja com 1% Irganox L109
SO3	Óleo de soja com 1% Irganox L57
SO4	Óleo de soja com 0,5% Irganox L57 + 0,5% Irganox L109
T	Temperatura
T	Total de prótons
t	Tempo
T_{A-B}	Temperatura da transição do filme de vapor para nucleação de bolhas
t_{A-B}	Tempo de transição do filme de vapor para nucleação de bolhas
T_{am}	Temperatura ambiente
T_{CRmax}	Temperatura da taxa máxima de resfriamento
t_{hmax}	Tempo para atingir h_{max}
T_m	temperatura da superfície
T_s	Temperatura da superfície em h_{max}
t_{200}	Tempo para esfriar a 200 °C
t_{300}	Tempo para esfriar a 300 °
U_i	Funções de coordenadas
UV	Ultravioleta
V	Volume da sonda

W	Watt
α	Coeficiente de transferência térmica
β	Ângulo de contato
ΔT	Diferença de temperatura
λ	Condutividade térmica do metal
μl	Microlitro
μm	Micrometro
ρ	Densidade
ψ	Temperatura de campo
Ω	Igual ao número de Biot
a	Difusividade térmica do metal
w	Taxa de resfriamento
$^1\text{O}_2$	Oxigênio Singlete
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$^{\circ}\text{F}$	Graus Fahrenheit

SUMÁRIO

1. Introdução	31
2. Objetivo	35
3. Revisão Bibliográfica	37
3.1. Tratamento Térmico de Têmpera	37
3.2. Endurecibilidade	40
3.3. Curvas de Resfriamento	43
3.4. Cálculo do Coeficiente de Transferência de Calor	45
3.4.1. Método Proposto por Kobasko	45
3.4.2. Heat Treating Modeling (HT-MOD)	51
3.5. Meios Líquidos de Resfriamento na Têmpera	53
3.5.1. Água	54
3.5.2. Soluções salinas ou cáusticas	55
3.5.3. Soluções de Polímeros	57
3.5.4. Óleos	59
3.6. Caracterização dos Óleos	62
3.6.1. Viscosidade	62
3.6.2. Ponto de Fulgor	65
3.6.3. Acidez	66
3.6.4. Índice de Iodo	66
3.6.5. Índice de Saponificação	66
3.7. Antioxidantes	67
3.8. Biodegradabilidade	70
3.9. Oxidação do Óleo Vegetal	71
4. Materiais e Métodos	81
4.1. Amostras de Óleos e Antioxidantes	81

4.2. Ensaaios	83
4.2.1. Cromatografia Gasosa (CG)	83
4.2.2. Análises Físico-Químicas	83
4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	84
4.2.3.1. Cálculos a partir do RMN	85
4.2.4. Equipamento de Envelhecimento Acelerado	87
4.2.4.1. Descrição do Equipamento de Envelhecimento Acelerado	87
4.2.4.2. Descrição do Ensaio	88
4.2.5. Curvas de Resfriamento	89
4.3. Cálculo do Coeficiente de Transferência de Calor	91
4.4. Ensaios Metalúrgicos para Caracterização dos Óleos Vegetais como Fluídos de Têmpera.....	91
4.4.1. Dureza Rockwell	92
4.4.2. Metalografia	92
5. Resultados e Discussão	93
5.1. Cromatografia Gasosa	93
5.2. Resultados Obtidos Através do RMN.....	94
5.3. Viscosidade	99
5.4. Curvas de Resfriamento.....	100
5.5. Coeficiente de Transferência de Calor	109
5.6. Resultados Utilizando Antioxidantes	121
5.6.1. Viscosidade	121
5.6.2. Curvas de Resfriamento	122
5.6.3. Coeficiente de Transferência de Calor.....	124
5.7. Óleos Vegetais sem Aditivos Envelhecidos	128
5.8. Resultados do Tratamento Térmico	131

5.8.1. Dureza.....	131
5.8.2. Micrografia.....	134
6. Conclusões.....	141
Referências Bibliográficas	143

1. Introdução

Os aços e outras ligas metálicas podem exibir uma grande variedade de propriedades dependendo da sua composição e das fases presentes. A sua microestrutura e, portanto, as suas propriedades podem ser modificadas por tratamento térmico. O tratamento térmico é uma das principais técnicas utilizadas em engenharia quando se deseja alguma aplicação específica e propriedades finais

O tratamento térmico de têmpera consiste do endurecimento do aço por meio do resfriamento rápido da austenita até sua transformação em uma estrutura bastante dura e frágil, a martensita. Para que essa transformação ocorra, é necessário que a extração de calor da peça seja tal que atinja o completo endurecimento. Essa velocidade de resfriamento é específica para cada aço e depende da sua composição química e também da capacidade de extração de calor do meio de resfriamento utilizado. A velocidade de resfriamento pode ser variada dependendo do meio utilizado.

Entre os meios de resfriamento mais utilizados, o óleo mineral é um dos mais favoráveis às características de extração de calor necessárias a realização de uma têmpera.

Embora a utilização de óleos minerais como fluido de têmpera seja ainda bastante ampla, existe uma tendência mundial em substituí-lo, quando possível por soluções de polímeros e óleos vegetais, principalmente pelos aspectos de segurança ambiental e também fatores econômicos. Isto porque a utilização de óleos minerais como meio de têmpera está associada o perigo de fogo, poluição do meio ambiente, também pode ser uma fonte de energia esgotável, entre outros fatores.

Tem havido um grande interesse no estudo dos óleos vegetais para aplicações industriais, principalmente na formulação base dos meios de resfriamento, devido às vantagens de serem biodegradáveis e de fonte renovável. Entretanto, a sua instabilidade de oxidação e a sua estreita faixa de viscosidade, são os principais obstáculos no uso dos óleos vegetais como meio de têmpera. O controle das propriedades e características dos óleos de têmpera é uma das grandes preocupações dos fabricantes e fornecedores, uma vez que influenciam diretamente nas características e propriedades das peças temperadas.

Os óleos vegetais são de particular interesse no Brasil, onde existe uma grande diversidade de óleos vegetais, sendo o Brasil um dos maiores produtores desse tipo de óleo, principalmente o de soja.

O presente trabalho, desenvolvido dentro do grupo de pesquisa, visa trazer uma contribuição no entendimento das características de resfriamento desse tipo de fluido, das suas limitações, das implicações dessas características na resposta metalúrgica de aços, e também como melhorar o seu desempenho oxidativo frente às necessidades impostas pelo tratamento térmico.

Durante o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa vários artigos foram produzidos a partir dos resultados experimentais parciais obtidos. Esses trabalhos são listados a seguir:

SOUZA, E. C.; FERNANDES, M. R.; AGUSTINHO, S. C. M.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Comparison of structure and quenching performance of vegetable oils. **Journal of ASTM International**, Paper ID 102188, 2009.

TOTTEN, G. E.; SOUZA, E. C.; CAPELUPI, W.; CANALE, L. C. F. Chemistry of quenching: Vegetable oil based quenchants – A closer look. **Proceedings of the Fourth Asian Conference on Heat Treatment and Surface Engineering**, Beijing, 2009.

SOUZA, E. C.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Vegetable oil structure and antioxidants. New challenges in heat treatment and surface engineering. **Proceedings – Conference in honour of Prof. Bozidar Liscic**, p. 45-50, Dubrovnik – Cavtat, Croatia, 2009.

KOBASKO, N. I.; SOUZA, E. C.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Vegetable Oil Quenchants: Calculation and Comparison of the Cooling Properties of a Series of Vegetable Oils, **Journal of Mechanical Engineering – Strojnicki Vestnik**, v. 56, n. 2, p. 131-142, 2010.

KOMATSU, D.; SOUZA, E. C.; SOUZA, E. C.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Effect of antioxidants and corrosion inhibitor additives on the quenching performance of soybean oil, **Journal of Mechanical Engineering – Strojnicki Vestnik**, v. 56, n. 2, p. 121-130, 2010.

SOUZA, E. C.; KOMATSU, D.; BELINATO, G.; TOTTEN, G. E.; CANALE, L. C. F. Vegetable oil structure and antioxidants. **Transactions of FAMENA**, v. 34, p. 71-82, 2010.

SOUZA, E. C.; BRONZINI, C. A.; GASTÓN, A.; CANALE, L. C. F.; SARMIENTO, G. S.; TOTTEN, G. E. Temperature dependence of the quenching properties of

vegetable oils compared to petroleum oil quenchants. In: **15th International Metallurgy and Materials Congress (IMMC 2010)**, Istanbul, 2010.

SOUZA, E. C.; BRONZINI, C.; GASTÓN, A.; SARMIENTO, G. S.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Heat Transfer Coefficient Characterization of Vegetable Oils. In: **18th IFHTSE Congress** (International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering), 2010, Rio de Janeiro. Anais Proceedings, p. 4740-4749, 2010.

SOUZA, E. C.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Quenchants derived from vegetable oil as alternatives to petroleum oil. **Industrial Heating**. v. LXXIX, n. 9, p. 45-48, 2011.

SOUZA, E. C.; FRIEDEL, L. F. O.; TOTTEN, G. E.; CANALE, L. C. Comparison of the quenching heat transfer properties of an expanded series of vegetable oils. In: **IFHTSE 19th Congress**, Paper No. P-28, Glasgow, 2011.

SOUZA, E. C.; CANALE, L. C. F.; SARMENTO, G. S.; AGALLOTIS, E.; CARRARA, J. C.; SCHICCHI, D. S.; TOTTEN, G. E. Heat transfer properties of a series of oxidized and unoxidized vegetable oils in comparison with petroleum oil based quenchants. In: **26th ASM Heat Treating Society Conference**, 2011, Cincinnati - EUA. Proceedings of the 26th ASM Heat Treating Society Conference, p. 235-243, 2011.

SOUZA, E. C.; SIMÊNCIO, E. C. A.; OTERO, R. L. S.; AGUSTINHO, S. C. M.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Use of NMR H^1 for physic-chemical properties of vegetable oils. In: **21st International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2011)**, Natal, 2011.

SOUZA, E. C.; BRONZINI, C.; GASTÓN, A.; SARMIENTO, G. S.; TOTTEN, G. E.; CANALE, L. C. F. Óleos vegetais como meio de tempera para metais. In: **CIBEM10 - X Congresso Ibero-Americano em Engenharia Mecânica**, 2011, Porto. Actas do X Congresso Ibero-Americano em Engenharia Mecânica - CIBEM10, p. 1793-1802, 2011.

SOUZA, E. C.; BELINATO, G.; OTERO, R. L. S.; SIMÊNCIO, E. C. A.; AGUSTINHO, S. C. M.; CAPELUPI, W.; CONCONI, C.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Thermal oxidative stability of vegetable oils as metal heat treatment quenchants. **Journal of ASTM International**, Paper ID JAI 103817, 2012.

SOUZA, E. C.; BELINATO, G.; OTERO, R. L. S.; SIMÊNCIO, E. C. A.; AGUSTINHO, S. C. M.; CAPELUPI, W.; CONCONI, C.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Thermal oxidative stability of vegetable oils as metal heat treatment quenchants. **Journal of ASTM International**. Selected Technical Papers STP1521. **Testing and Use of Environmentally Acceptable Lubricants**. 1ed. West Conshohocken: ASTM International, p. 94-135, 2012.

SOUZA, E. C.; SCHICCHI, D. S.; GASTON, A.; SARMIENTO, G. S.; TOTTEN, G. E.; CANALE, L. C. F., Residual Stresses and Heat Transfer Properties of a Series of Oxidized and Unoxidized Vegetable Oils in Comparison with Petroleum Oil-Based Quenchants, **15th International Conference on Experimental Mechanics (ICEM-**

15), Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal, July 22-27, 2012, Paper No. 3015, 2012.

SCHICCHI, D. S.; SOUZA, E. C.; GASTÓN, A.; SARMIENTO, G. S.; TOTTEN, G. E. CANALE, L. C. F. Effect of vegetable oil oxidation on heat transfer and residual stress during quenching. **Proceedings of the 6th International Quenching and Control of Distortion Conference – Including the 4th International Distortion Engineering Conference**, September 9-13 2012, Chicago, p. 547-562, 2012.

SOUZA, E. C.; TOTTEN, G. E.; CANALE, L. C. F. Effect of bath temperature on the quenching performance of vegetable oils, **20th Congress for Heat Treatment and Surface Engineering**, Eds. Gao Zhi and Han Chong, Chinese Heat Treatment Society (CHTS), October 23-25 2012, Beijing, China, p. 449-452, 2012.

SOUZA, E. C.; AGUSTINHO, S. C. M.; TOTTEN, G. E.; CANALE, L. C. F. Caracterização das propriedades físico-químicas dos óleos vegetais utilizando RMN de H^1 , **20^o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 04-08 Novembro 2012, Joinville, Santa Catarina, Brasil, p. 8390-8401, 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**, www.revistaIH.com.br, OUT a DEZ 2012, p. 55-59, 2012.

2. Objetivo

Estudar as propriedades de diferentes óleos vegetais, sempre que possível comparando com as propriedades dos óleos minerais, para aplicação no tratamento térmico de têmpera.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Tratamento Térmico de Têmpera

Tratamento térmico é o conjunto de operações de aquecimento e resfriamento, sob controladas temperaturas, tempo, atmosfera e velocidade de resfriamento. Os diferentes tipos de tratamento têm como objetivo alterar as propriedades do aço ou conferir determinadas características ao metal.

A têmpera é o tratamento térmico mais utilizado nos aços, porque é, por intermédio dela, acompanhado pelo revenido, que se obtém as estruturas e as propriedades que permitem o emprego do aço em peças de maior responsabilidade e em aplicações mais críticas, como as que se encontram na indústria mecânica, na indústria de transporte e em outros segmentos industriais, Chiaverini (1985). A operação de têmpera visa obter o constituinte martensita, cuja microestrutura é mostrada na Figura 3.1, proporcionando ao aço propriedades elevadas de dureza e resistência mecânica.

Figura 3.1 – Micrografia ilustrando a estrutura martensítica (agulhas escuras). (ASM HANDBOOK, 2004).

No processo de têmpera, o aço é aquecido em temperaturas de austenitização (entre 750 e 1250 °C), seguido de resfriamento rápido.

As velocidades de resfriamento necessárias para obter as microestruturas para os aços, normalmente são obtidas nos diagramas genericamente denominados TTT (Tempo – Temperatura – Transformação) que podem ser construídos usando resfriamentos contínuos (Diagramas CCT) ou resfriamentos isotérmicos (Diagramas ITT). A Figura 3.2 mostra um diagrama TTT de um aço AISI 1045.

Assim, na têmpera, a velocidade de resfriamento deve ser tal que a curva de resfriamento no máximo tangencie o cotovelo ou joelho da curva de início de transformação da austenita (de modo a evitar que esta se transforme nos constituintes perlita e bainita) e atinja as linhas horizontais correspondentes à formação da martensita, Chiaverini (1985), conforme ilustrado na Figura 3.2. Essa velocidade de resfriamento dependerá do tipo de aço e da forma e dimensões das peças.

Figura 3.2 – Diagrama TTT. (ASM HANDBOOK, 2004)

Como pode ser observado na Figura 3.2, a transformação da austenita (A) nos produtos de transformação ferrita (F) e perlita (P) ocorre em resfriamentos mais lentos. De acordo com as dimensões das peças, podem-se obter estruturas mistas, pois é possível que o núcleo das peças não resfrie com velocidade suficiente de modo a evitar a formação de alguma perlita. A martensita transfere sua elevada

38

dureza e grande fragilidade ao aço temperado, cuja resistência à tração também aumenta consideravelmente, Chiaverini (1985).

Ao resfriar o componente de aço para obtenção da martensita, a água, a salmoura, o óleo e, eventualmente o ar, são os meios de resfriamento mais comuns, mas também são utilizados outros meios líquidos e gasosos. O grau de dureza desenvolvido depende de fatores tais como, da temperabilidade do aço, da forma e dimensões da peça e do meio de resfriamento utilizado, Totten, Bates e Clinton (1993).

A temperabilidade é a capacidade de um aço se transformar total ou parcialmente de austenita para martensita a uma dada profundidade quando resfriado sob certas condições, ou seja, é a suscetibilidade de um aço a desenvolver uma estrutura martensítica.

Conforme já comentado, para uma completa transformação martensítica é necessário que a velocidade de resfriamento seja rápida o bastante, para que não haja tempo de outros produtos de transformação aparecerem. Assim sendo, a velocidade de resfriamento constitui um dos fatores mais importantes para o êxito da operação.

O mecanismo de resfriamento é aparentemente simples, sobretudo no caso de peças de secção regular, onde as velocidades de resfriamento, nas diversas profundidades, podem ser previstas com certa precisão. Contudo, vários fatores entram em jogo no mecanismo de resfriamento, Totten, Bates e Clinton (1993), tais como:

- forma da peça, que afeta o suprimento de calor do núcleo à superfície;
- condições externas, incluindo a própria superfície da peça;
- concentração em soluções aquosas (polímeros, sais);
- potencial de extração de calor do meio de resfriamento, em condições normais, ou seja, sem agitação e temperatura e pressão normais;
- modificação do potencial de extração de calor do meio de resfriamento, quando as condições deixam de ser normais, ou seja, a temperatura, a pressão e a agitação do meio se modificam;
- presença de sólidos que podem se depositar na superfície das peças quando resfriadas em óleo, salmoura etc.;

- presença de géis que podem se formar na interface líquido/gás da camada de vapor em álcool polivinílico (PVA) ou certas soluções gelatinosas;
- presença de outros depósitos que podem se formar ou modificações que podem ocorrer no próprio líquido de resfriamento.

Alguns destes fatores são controlados durante o tratamento térmico e são conhecidos como parâmetros de têmpera, sendo muitos deles, relacionados ao controle de distorção das peças temperadas. A configuração da peça, o poder de resfriamento do meio de têmpera, a temperatura do meio de têmpera e grau de agitação do mesmo, e a concentração em soluções aquosas são as variáveis mais importantes no procedimento de têmpera, Farah (2002).

A agitação do líquido modifica as características de transferência de calor do meio de resfriamento, pois coloca o fluido “novo” constantemente em contato com a peça. Mesmo num líquido sem agitação, ocorre um movimento inevitável quando se mergulha a peça quente no meio. A agitação do meio também rompe ou desloca os géis e sólidos, melhorando a uniformidade do resfriamento, Chiaverini (1985).

A temperatura do meio de resfriamento afeta sua capacidade de extração de calor, sendo que, na maioria das vezes, quanto mais alta a temperatura do meio, menor a velocidade de transferência de calor.

3.2. Endurecibilidade

Para que se obtenha o endurecimento de uma peça de aço por tratamento térmico é necessário que a martensita seja formada, ou seja, a transformação da austenita nos constituintes normais (ferrita, perlita e bainita) deve ser evitada. Por outro lado, procura-se, nessa operação, obter-se um endurecimento uniforme através de toda a secção da peça.

Em outras palavras, embora o tratamento objetive produzir uma superfície de grande dureza, é importante, na maioria das vezes, que essa mesma dureza superficial se estenda de modo uniforme através de toda a secção da peça.

Enfim, o aço deve apresentar suficiente capacidade de endurecimento ou adequada profundidade de endurecimento. Esses atributos, conforme já comentado, são definidos como endurecibilidade ou temperabilidade.

Há diversas maneiras de se quantificar a temperabilidade de um aço. O ensaio Jominy é o mais utilizado para a determinação da temperabilidade de aços, sendo realizado segundo a norma ASTM A 255. O Ensaio é realizado em corpos de prova cilíndricos de 100 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro, segundo Totten, Westbrook e Shah (2003).

O tratamento térmico do corpo de prova é realizado aquecendo-o a temperatura de tratamento (totalmente austenitizado), seguido de resfriamento brusco com jato de água (com pressão e vazão também padronizadas) numa das suas extremidades. Isso faz com que a velocidade de resfriamento seja máxima nessa extremidade e mínima na extremidade oposta, diminuindo conseqüentemente a dureza. Em seguida é medida a dureza ao longo do comprimento do corpo de prova, a partir da face mais dura (a que recebeu o jato de água). Os resultados são registrados em um gráfico, como o mostrado na Figura 3.3 e, tais resultados são comparados com os das curvas padronizadas.

Figura 3.3 – Medida da dureza através do ensaio Jominy e a curva obtida através dos dados (TOTTEN; WESTBROOK; SHAH, 2003).

Este ensaio também pode ser utilizado para avaliação de meios de resfriamento. Neste caso, uma amostra com temperabilidade conhecida é utilizada e o meio de resfriamento é mudado.

O diâmetro crítico de um aço corresponde ao diâmetro da barra que, esfriada da temperatura austenítica, mostrará no centro 50% de martensita, sendo dependente do meio de resfriamento. Quanto maior a velocidade de resfriamento do meio, maior a sua severidade. A severidade de um meio de resfriamento costuma ser indicado pela letra “H”, definida por Grossman. A técnica de Grossman tem sido usada por muitos anos para avaliar a severidade (H) fornecida por um fluido de resfriamento e é baseada em experimentos com barras de aço de diferentes diâmetros temperadas no meio sob estudo. A Tabela 3.1 apresenta valores típicos de H para os três meios de resfriamento mais empregados, em vários estados de agitação.

Tabela 3.1– Valores típicos de H. (CHIAVERINI, 1985).

Estado de agitação do meio de resfriamento	Óleo	Água	Salmoura
Nenhuma	0,25 a 0,30	1,0	2,2
Pouca	0,30 a 0,35	1,00 a 1,10	2,0 a 2,2
Moderada	0,35 a 0,40	1,20 a 1,30	-
Boa	0,40 a 0,50	1,40 a 1,50	-
Forte	0,50 a 0,80	1,60 a 2,00	-
Violenta	0,80 a 1,10	4,0	5,0

As soluções aquosas constituem os meios mais drásticos de resfriamento e são os meios preferidos, desde que as peças apresentam formas que não provoquem excessivo empenamento ou mesmo fissuração durante a têmpera.

Os meios de resfriamento são escolhidos de acordo com as características das peças, do tipo de material e das propriedades requeridas. Aços de alta temperabilidade necessitam de meios menos severos, enquanto que os de menor temperabilidade exigem altas taxas de extração de calor.

3.3. Curvas de Resfriamento

A análise da velocidade de resfriamento é um dos parâmetros mais importantes para verificar o desempenho de qualquer fluido de tmpera.

A compreenso do mecanismo de resfriamento em meios fluidos facilitada pela anlise das chamadas “curvas de resfriamento”, caractersticas de cada tipo especfico de meio de resfriamento sob condies controladas. O resfriamento geralmente ocorre em trs estgios distintos, cada um dos quais com diferentes caractersticas, conforme mostrado na Figura 3.4. A Figura 3.5 mostra uma curva de resfriamento (temperatura x tempo) com a correspondente taxa de resfriamento (temperatura x velocidade de resfriamento) caracterstica.

Figura 3.4 – Curva de resfriamento apresentando os trs estgios de resfriamento. Estgio 1: Fase vapor. Estgio 2: fase de borbulhamento. Estgio 3: fase de conveco. (CANALE; CANALE; CRNKOVIC, 1995)

Figura 3.5 – Curvas de resfriamento. (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993)

No primeiro estágio forma-se a “camada de vapor” envolvendo a amostra. Esse estágio caracteriza-se por ser de resfriamento lento, porque a camada de vapor exerce uma ação isolante e o resfriamento se verifica por radiação através da camada de vapor. Isso ocorre porque a temperatura na superfície da peça é tão alta que o líquido de resfriamento é vaporizado e forma um estável filme de vapor ao redor da amostra, Farah (2002). Quando o meio de resfriamento é solução aquosa de solutos não voláteis com 5% de concentração (cloreto de potássio, hidróxido de sódio e outros) não ocorre o primeiro estágio e as curvas de resfriamento começam imediatamente no segundo estágio, Totten, Bates e Clinton (1993).

No segundo estágio, Figuras 3.4 e 3.5, chamado de “nucleação de bolhas” ou borbulhamento, verificam-se as maiores velocidades de transferência de calor. Ele tem início no momento em que a temperatura da superfície do metal fica levemente reduzida e a película contínua de vapor quebra, criando condições para um borbulhamento acelerado e uma grande transferência de calor; onde ocorre, então, ebulição violenta na interface do metal e o calor deste é removido a alta velocidade, Farah (2002) e Totten, Bates e Clinton (1993).

O terceiro estágio ou estágio final é denominado “resfriamento convectivo”. Inicia-se quando a temperatura da superfície do metal é reduzida à temperaturas abaixo daquela de ebulição do líquido de resfriamento, quando a ebulição cessa, ocorrendo resfriamento lento por condução e convecção. A taxa de resfriamento neste estágio é menor que a desenvolvida no segundo estágio, Farah (2002) e Totten, Bates e Clinton (1993).

As curvas de resfriamento constituem um método de avaliação da capacidade de resfriamento dos meios de resfriamento e os ensaios para sua obtenção são padronizados segundo ASTM D 6200, para óleos e segundo ASTM D 6482, para soluções de polímeros.

3.4. Cálculo do Coeficiente de Transferência de Calor

Os processos de transferência de calor são complexos e o coeficiente de transferência de calor é uma função complexa de variáveis que descrevem estes processos. Geralmente, o coeficiente de transferência de calor é uma função do fluxo de 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 quantidade de calor transferida por unidade de tempo por unidade de área da superfície quando há diferença de temperatura entre a superfície e o líquido. Como os processos de têmpera são realmente processos de transferência de calor, o coeficiente de transferência de calor é um excelente parâmetro para a caracterização de fluido de têmpera.

3.4.1. Método Proposto por Kobasko

O coeficiente de transferência de calor e os parâmetros relacionados são calculados de acordo com a teoria das condições regulares, (KOBASKO; TOTTEN,

2004), (ARONOV; KOBASKO; POWELL, 2008), (KOBASKO, 2008). O procedimento do cálculo será brevemente descrito aqui.

A equação que rege a condução de calor para uma transferência de calor em uma direção, como seria de esperar de uma sonda cilíndrica, é a seguinte:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\text{grad}T) \quad (3.1)$$

onde:

T = temperatura,

t = tempo, e

a = difusividade térmica do metal.

Os limites e as condições iniciais são:

$$\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\alpha}{\lambda} (T - T_m) \Big|_{r=R} = 0 \quad (3.2)$$

$$T(r,0) = T_0 \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (3.4)$$

onde:

λ = condutividade térmica do metal, W/mK,

α = coeficiente de transferência térmica, W/m²K,

T = temperatura no centro da sonda, K,

T_m = temperatura da superfície, o qual é assumida como sendo igual a temperatura do fluido de resfriamento,

R = posição radial r ,

As soluções gerais para estas equações são:

$$\frac{T - T_m}{T_0 - T_m} = \sum_{i=0}^{\alpha} A_i U_i \exp(-m_i t) \quad (3.5)$$

$$m_0 < m_1 < m_2 < \dots < m_i \quad (3.6)$$

onde:

A_i = amplitude,

U_i = funções de coordenadas,

m_i = a taxa de resfriamento na posição i , que depende das propriedades térmicas do material e a capacidade de resfriamento do meio de tmpera, s^{-1} , e

t = tempo de resfriamento, s .

O valor de m tem unidade de s^{-1} e referido como taxa de resfriamento. Para tempos muito curtos, a soluo para a Equao 3.5 :

$$\frac{T - T_m}{T_0 - T_m} = A_0 U_0 \exp(-mt) \quad (3.7)$$

A taxa de resfriamento m a partir da Equao 3.7 medida a partir de dois pontos da curva temperatura-tempo (curva de resfriamento) que correspondem a t_1 e t_2 . Da Equao 3.7.

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{T_1 - T_m}{T_0 - T_m}\right) &= \ln(A_0 U_0) - mt_1 \\ \ln\left(\frac{T_2 - T_m}{T_0 - T_m}\right) &= \ln(A_0 U_0) - mt_2 \\ \ln\left(\frac{T_1 - T_m}{T_0 - T_m}\right) - \ln\left(\frac{T_2 - T_m}{T_0 - T_m}\right) &= m(t_2 - t_1) \\ m &= \frac{\ln(T_1 - T_m) - \ln(T_2 - T_m)}{t_2 - t_1} \end{aligned} \quad (3.8)$$

A partir do valor de m , o nmero de Kondratjev (Kn) calculado:

$$Kn = \frac{m}{m_\alpha} \quad (3.9)$$

$$m_\alpha = \frac{a}{K} \quad (3.10)$$

onde K o fator de forma Kondratjev. Para um cilindro, K :

$$K = \frac{R^2}{5,783} \quad (3.11)$$

A Tabela 3.2 fornece equações que podem ser usadas para determinar os fatores de forma Kondratjev para outras formas relativamente simples.

Tabela 3.2 – Fatores de forma Kondratjev, K, para um série de configurações simples, e valores de S/V, e K(S/V). (OTERO, 2012)

Forma da peça	K, m ²	$\frac{S}{V}$, m ⁻¹	$K \frac{S}{V}$, m
Placa ilimitada de espessura L	$\frac{L^2}{\pi^2}$	$\frac{2}{L}$	$\frac{2L}{\pi^2}$
Cilindro infinito de raio R	$\frac{R^2}{5,784}$	$\frac{2}{R}$	0,346 R
Prisma quadrado infinito com lados iguais a L	$\frac{L^2}{2\pi^2}$	$\frac{4}{L}$	$\frac{2L}{\pi^2}$
Cilindro de raio R e altura Z	$\frac{1}{\frac{5,784}{R^2} + \frac{\pi^2}{Z^2}}$	$\left(\frac{2}{R} + \frac{2}{Z} \right)$	$\frac{2RZ(R+Z)}{5,784Z^2 + \pi^2 R^2}$
Cilindro finito, R=Z	$\frac{R^2}{15 \cdot 65}$	$\frac{4}{R}$	0,256R
Cilindro finito, 2R=Z	$\frac{R^2}{8,252}$	$\frac{3}{R}$	0,364R
Cubo de lado L	$\frac{L^2}{3\pi^2}$	$\frac{6}{L}$	0,203L
Placa quadrada finite com lados L ₁ , L ₂ , L ₃	$\frac{1}{\pi^2 \left(\frac{1}{L_1^2} + \frac{1}{L_2^2} + \frac{1}{L_3^2} \right)}$	$\frac{2(L_1L_2 + L_1L_3 + L_2L_3)}{L_1L_2L_3}$	$\frac{2(L_1L_2 + L_1L_3 + L_2L_3)L_1L_2L_3}{\pi^2 (L_1^2L_2^2 + L_1^2L_3^2 + L_2^2L_3^2)}$
Esfera	$\frac{R^2}{\pi^2}$	$\frac{3}{R}$	0,304R

Para a sonda padrão cilíndrica (12,5 mm de diâmetro x 60 mm) utilizada nos experimentos discutidos aqui, os dados temperatura-tempo e taxa de resfriamento-tempo para o processo de resfriamento, permitem reescrever a Equação 3.5 como:

$$w = m (T - T_m) \quad (3.12)$$

ou

$$m = \frac{w}{T - T_m} \quad (3.13)$$

onde w é a taxa de resfriamento (°C/s) e o valor de m é um parametro que reflete a intensidade da mudança de temperatura. As Equações 3.9 ou 3.13 podem ser usadas para determinar o número de Kondratjev Kn da Equação 3.10.

O número de Biot generalizado e ainda a média efetiva dos coeficientes de transferência de calor durante a têmpera são avaliados a partir da correlação universal Kn e o número Biot generalizado Bi_v (Equação 3.15).

$$Kn = \psi Bi_v \quad (3.14)$$

$$Kn = \frac{Bi_v}{(Bi_v^2 + 1.437 Bi_v + 1)^{0.5}} \quad (3.15)$$

onde, ψ é a temperatura de campo, critério não uniforme. A Tabela 3.3 é utilizada para avaliar Bi_v . Também é ilustrada uma correlação, que fornece um resumo dos valores selecionados de Kn , Bi_v e ψ . Se um valor é conhecido, os outros dois podem ser prontamente determinados a partir de uma tabela de referência, tal como esta.

Tabela 3.3 – Correlações entre o número de Biot generalizado Bi_v , temperatura de campo ψ , e número de Kondratjev Kn . (OTERO, 2012)

Bi_v	ψ	Kn	Bi_v	ψ	Kn	Bi_v	ψ	Kn
0,00	1,00000	0,00000	0,66	0,64766	0,42745	1,85	0,37580	0,69523
0,01	0,99284	0,00993	0,68	0,64000	0,43536	1,90	0,36910	0,70129
0,02	0,98574	0,01971	0,70	0,63297	0,44308	1,95	0,36263	0,70712
0,04	0,97171	0,03887	0,72	0,62585	0,45061	2,00	0,35637	0,71274
0,06	0,95791	0,05747	0,74	0,61887	0,45796	2,05	0,35032	0,71816
0,08	0,94434	0,07555	0,76	0,61200	0,46513	2,10	0,34447	0,72338
0,10	0,93101	0,09310	0,78	0,60531	0,47214	2,15	0,33880	0,72841
0,12	0,91792	0,11015	0,80	0,59873	0,47898	2,20	0,33331	0,73328
0,14	0,90507	0,12671	0,82	0,59227	0,48566	2,25	0,32799	0,73797
0,16	0,89246	0,14279	0,84	0,58594	0,49319	2,30	0,32283	0,74251
0,18	0,88009	0,15842	0,86	0,57973	0,49857	2,35	0,31783	0,74690
0,20	0,86796	0,17359	0,88	0,57364	0,50480	2,40	0,31298	0,75115
0,22	0,85607	0,18833	0,90	0,56766	0,51089	2,45	0,30827	0,75525
0,24	0,84441	0,20266	0,92	0,56179	0,51851	2,50	0,30369	0,75923
0,26	0,83298	0,21657	0,94	0,55604	0,52268	2,55	0,29925	0,76309
0,28	0,82178	0,23010	0,96	0,55039	0,52837	2,60	0,29493	0,76682
0,30	0,81081	0,24324	0,98	0,54484	0,53395	2,65	0,29074	0,77045
0,32	0,80007	0,25602	1,00	0,53940	0,53940	2,70	0,28665	0,77396
0,34	0,78954	0,26844	1,05	0,52622	0,55253	2,75	0,28268	0,77737
0,36	0,77923	0,28052	1,10	0,51362	0,56498	2,80	0,27882	0,78069
0,38	0,76913	0,29227	1,15	0,50157	0,57680	2,85	0,27505	0,78390
0,40	0,75923	0,30369	1,20	0,49003	0,58804	2,90	0,27139	0,78703
0,42	0,74954	0,31481	1,25	0,47898	0,59873	2,95	0,26782	0,79007
0,44	0,74005	0,32562	1,30	0,46839	0,60891	3,00	0,26434	0,79302
0,46	0,73076	0,33615	1,35	0,45823	0,61861	3,05	0,26095	0,79590
0,48	0,72166	0,34640	1,40	0,44848	0,62787	3,10	0,25764	0,79870
0,50	0,71274	0,35637	1,45	0,43911	0,63672	3,15	0,25442	0,80142
0,52	0,70401	0,36608	1,50	0,43011	0,64517	3,20	0,25127	0,80407
0,54	0,69545	0,37555	1,55	0,42146	0,65326	3,25	0,24820	0,80665
0,56	0,68708	0,38476	1,60	0,41312	0,66100	3,30	0,24520	0,80917
0,58	0,67887	0,39374	1,65	0,40510	0,66842	3,35	0,24228	0,81162
0,60	0,67082	0,40249	1,70	0,39737	0,67553	3,40	0,23942	0,81402
0,62	0,66294	0,41103	1,75	0,38992	0,68236	3,45	0,23662	0,81635
0,64	0,65522	0,41934	1,80	0,38273	0,68892	3,50	0,23389	0,81863

Para os cálculos aqui ilustrados, assume-se que o número de Biot generalizado, que é obtido a partir de dados experimentais, é igual a um valor Ω .

$$Bi_v = \Omega,$$

$$Bi_v = \frac{\alpha}{\lambda} K \frac{S}{V} \quad (3.16)$$

onde:

S = área da superfície da sonda,

V = volume da sonda,

α = coeficiente de transferência térmica,

λ = condutividade térmica do metal, e

K = fator de forma Kondratjev.

O coeficiente de transferência de calor α é:

$$\alpha = \frac{\Omega \lambda V}{KS} \quad (3.17)$$

A Equação 3.17 é utilizada neste trabalho. A Tabela 3.4 mostra as propriedades termo-físicas do Inconel 600.

Tabela 3.4 – Propriedades termo física do Inconel 600 a diferentes temperaturas. (OTERO, 2012)

Propriedades	Temperatura (°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
Condutividade térmica λ (W/mK)	14,2	16	17,8	19,7	21,7	23,7	25,9
Difusividade térmica a ($\times 10^{-6}$ m ² /s)	3,7	4,1	4,3	4,8	5,1	5,4	5,6

3.4.2. Heat Treating Modeling (HT-MOD)

Outro método utilizado para calcular o coeficiente de transferência de calor é um programa comercial designado como HT-MOD¹ (Heat Treating Modeling), que é

¹ HT-MOD é um código comercial, que está disponível em: KB Engineering S.R.L.; Florida 274, Piso 3, da 35 (1005) Buenos Aires – Argentina; Tel: (54-11) 4326-7542, Fax: (54-11) 4326-2424; Internet: <http://www.kbeng.com.ar/en/>.

um programa comercial usado para simular os processos de tratamento térmico e foi utilizado para este trabalho, (PENHA et al., 2006). Este programa também é usado para calcular os coeficientes de transferência de calor em função do tempo, resolvendo um problema inverso de transferência de calor. O modelo é baseado em um algoritmo de otimização numérica, que inclui um módulo de elementos finitos para o cálculo, em relação ao tempo e espaço, a distribuição da temperatura e da sua evolução microestrutural. Neste caso, uma vez, já que a sonda Inconel 600 não sofre transformações de fase microestrutural, os coeficientes de transferência de calor foram calculados utilizando as Equações 3.18 e 3.19. As condições de contorno são mostrados na Figura 3.6.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[rk \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[k \frac{\partial T}{\partial z} \right] + Q = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.18)$$

$$-k \frac{\partial T}{\partial n} = h_i (T - T_{am}) \quad (3.19)$$

onde:

T = Temperatura;

k = Condutividade térmica;

c = Calor específico;

ρ = Densidade;

Q = Fonte de calor por entalpia de transformações de fase;

n = Direção normal à superfície da sonda;

h_i = Coeficiente de transferência de calor na superfície da sonda;

T_{am} = Temperatura ambiente.

Figura 3.6 – As condições de contorno para o cálculo do coeficiente de transferência de calor.

Os cálculos foram realizados utilizando-se uma malha de elementos finitos contendo 11 nós ao longo da direção radial e 21 nós ao longo da direção longitudinal. A variável tempo de 50 segundos e 180 passos de tempo foram utilizados. O tempo total de cada processo foi dividido em um número suficiente de intervalos de tempo em que a variação linear do coeficiente de transferência de calor pode ser assumida, (SARMIENTO; GASTÓN; VEGA, 1998). A seleção dos valores iniciais para os coeficientes e da quantidade e duração dos intervalos de tempo foi dependente da amostra ensaiada. A diferença média quadrada entre as temperaturas medidas e calculadas, obtidas após a otimização dos coeficientes de transferência de calor foi de cerca de 1 °C.

3.5. Meios Líquidos de Resfriamento na Têmpera

A microestrutura normalmente desejada ao final do processo de têmpera, é a martensita, e é importante que ela seja formada por um endurecimento uniforme através de toda a secção da peça. Portanto o aço deve apresentar suficiente capacidade de endurecimento ou adequada profundidade de endurecimento (temperabilidade).

Conforme já comentado, o meio de têmpera exerce uma forte influência no comportamento de resfriamento do componente e, por conseguinte, nas suas

características mecânicas. A escolha do meio de resfriamento para a operação de têmpera, segundo Totten, Bates e Clinton (1993), depende inicialmente: dureza final desejada; forma e dimensões das peças; capacidade de endurecimento do aço.

Os meios de têmpera mais utilizados são: água; soluções salinas e cáusticas; banho de sais e metais fundidos; soluções de polímeros e óleos.

3.5.1. Água

A água possui características desejáveis, Bashford e Mills (1984), tais como baixo custo, grande disponibilidade, não é tóxica e nem inflamável, mas apresenta também grande estabilidade da fase vapor principalmente a altas temperaturas. A água tem seu uso limitado a peças simples e simétricas, principalmente para a têmpera de aços de baixa capacidade de endurecimento (aços-carbono ou de baixo teor em liga), os quais exigem maiores velocidades de resfriamento. Entretanto apresenta grande variação de comportamento em função da temperatura do banho como pode ser inferido na Figura 3.7.

As condições de resfriamento desse meio melhoram se a temperatura for mantida entre 13 e 24 °C aproximadamente. O poder de resfriamento da água decresce rapidamente com o aumento da temperatura. A agitação da água aumenta igualmente a velocidade de resfriamento, pela ruptura da camada de vapor que envolve a superfície das peças, permitindo um contato mais íntimo da água fria com essa superfície, Totten, Bates e Clinton (1993).

Figura 3.7 – Efeito da temperatura do banho na remoção do calor (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

3.5.2. Soluções Salinas ou Cáusticas

As salmouras são soluções aquosas de cloreto de sódio ou cálcio, frequentemente com aditivos que, entre outros efeitos, inibem a corrosão. A velocidade de resfriamento dessas soluções é maior que a da água para o mesmo grau de agitação, o que significa que, para uma determinada velocidade de

resfriamento, pode-se empregar menor intensidade de agitação, Totten, Bates e Clinton (1993).

A adição de sais para sistemas de têmpera em água auxilia a quebra do filme vapor. Isto acontece porque durante o resfriamento, minúsculos cristais de sal são depositados na superfície do componente, conforme ilustrado na Figura 3.8 (a e b). Com a alta temperatura atingida localmente esses cristais fragmentam-se violentamente causando uma turbulência que destrói o filme vapor, Figura 3.8 (c e d), resultando em taxas de resfriamento mais elevadas, Canale, Canale e Crnkovic (1995).

Figura 3.8 – Mecanismos envolvidos no resfriamento de soluções salinas (CANALE; CANALE; CRNKOVIC, 1995).

Normalmente os sais mais utilizados são NaCl (em concentração de aproximadamente 10%) e NaOH (em concentrações de 3%). A Figura 3.9 mostra as características de resfriamento para várias soluções de sais.

Figura 3.9 – Características de resfriamento de várias soluções de sais (CANALE; CANALE; CRNKOVIC, 1995).

As características da água, como visto na Figura 3.9, são bastante modificadas com a adição de sais, mas ainda assim permanecem as altas taxas de resfriamento no estágio 3 (fase de convecção). Com isto, a água e soluções de sais são recomendadas para aços de baixa temperabilidade, grande espessura e, quando possível, componentes de forma simples e sem concentradores de tensão.

As salmouras apresentam o inconveniente de ser de natureza corrosiva, de modo que se recomenda que o equipamento para o seu manuseio (tanques, bombas, transportadores etc.) seja revestido com camadas protetoras contra a corrosão, ou seja, manufaturado de ligas resistentes à corrosão.

3.5.3. Soluções de Polímeros

Além dos apelos ambientais, talvez a maior força propulsora para o uso desses fluidos seja a redução do risco de incêndio e fumaça reduzida, problemas que normalmente são associados ao uso de óleo. Existem muitos tipos de polímeros

orgânicos, de acordo com Bergen (1991) e Canale (1999), os mais utilizados são: álcool polivinílico (PVA); poliaquilieno glicol (PAG); poliacrilato de sódio (ACR); polivinil pirrolidone (PVP) e polietil oxazoline (PEO).

As características de resfriamento são fortemente influenciadas pelo tipo de polímero, por sua concentração na solução, pela temperatura e pelo grau de agitação. Como pode ser inferido na Figura 3.10, a concentração de polímero influencia as características de resfriamento, assim como a temperatura do banho também tem influência no desempenho das soluções de polímeros, conforme mostra a Figura 3.11.

Figura 3.10 – Efeito da concentração de polímero nas curvas de resfriamento (TOTTEN; BATES; CLINTON, 1993).

Figura 3.11 – Efeito da temperatura nas características de resfriamento do polímero PAG (CANALE; CANALE; CRNKOVIC, 1995).

As soluções são feitas adicionando os polímeros à água numa concentração que varia de 3 a 30%, apresentando propriedades de taxas de resfriamento que se comparam desde a da água até a dos óleos minerais de baixa velocidade. Como todas as soluções aquosas o desempenho também é fortemente influenciado pela temperatura do banho, como demonstrado na Figura 3.11. Entretanto essas soluções são normalmente usadas na temperatura de 40 °C.

3.5.4. Óleos

De acordo com Totten, Bates e Clinton (1993), existe muitas variedades de óleo, desde os convencionais produzidos pela destilação de óleos crus e misturados de modo a apresentar determinadas viscosidades, até os de rápido resfriamento que constituem misturas de viscosidade inferior a dos óleos convencionais, com aditivos especiais para aumentar a capacidade de resfriamento.

Os óleos convencionais são um meio de resfriamento mais brando que a água ou salmoura, diminuindo o gradiente de temperatura entre superfície e centro. Assim, a probabilidade de empenamento diminui, constituindo-se no meio de resfriamento mais recomendado sempre que a endurecibilidade do aço permitir.

Os óleos de resfriamento rápido, são óleos aditivados que possuem uma velocidade de resfriamento próxima da velocidade inicial de resfriamento da água, porque a duração do estágio camada de vapor é menor, com as vantagens de possuírem os outros característicos típicos dos óleos convencionais, Chiaverini (1985).

A formulação desses óleos tem como base os derivados de petróleo no qual são colocados aditivos específicos para melhorar a resistência à oxidação, diminuir a formação de espuma, melhorar as características da curva de resfriamento, adequando-as às necessidades.

Embora apresentando boa resistência à oxidação, os óleos minerais são também propensos a se degradarem com reflexo no seu desempenho em resfriamento.

No processo de têmpera, a função do aditivo é aumentar a habilidade do óleo no molhamento da superfície do metal, de modo a eliminar a fase vapor, trazendo a fase de nucleação de bolhas para temperaturas mais altas, Bashford e Mills (1984).

Embora a grande maioria das formulações desses fluidos seja feita utilizando como base os minerais, os óleos vegetais vêm sendo introduzidos para algumas aplicações industriais, constituindo-se em elementos de estudo para muitos pesquisadores.

Os óleos de têmpera baseado em óleos minerais abrangem de 85% a 90% de todos os meios de têmpera utilizados atualmente. De acordo com Totten, Westbrook e Shah (2003), eles são derivados da destilação do petróleo e são similares aos óleos básicos utilizados em motores e lubrificantes industriais. Os óleos base, são compostos de centenas de componentes, são misturas químicas altamente complexas, sendo uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, e ainda derivados heterocíclicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. A composição dos óleos pode variar drasticamente, dependendo da sua fonte, assim

como também pode variar a biodegradabilidade e a toxicidade, segundo Henry (1998).

Em aplicações de tratamento térmico de têmpera utilizam-se os óleos predominantemente parafínicos ou naftênicos. Os óleos aromáticos são raramente utilizados, devido as suas características de envelhecimento precoce no processo de têmpera e, também, devido às relações de viscosidade/temperatura. As melhores propriedades de resistência à oxidação são encontradas nos óleos parafínicos.

De acordo com Totten, Westbrook e Shah (2003), a complexidade composicional dos óleos minerais, afeta suas qualidades de têmpera. Os óleos que contém quantidades substanciais de derivados naftênicos mostram características inferiores aos óleos parafínicos, com grande tendência a formar borra e baixo ponto de fulgor. A formação de borra reduz a eficiência da transferência de calor, o que pode resultar numa têmpera inadequada e, também, reduz a uniformidade de temperatura do banho. Já o ponto de fulgor, é utilizado como um indicador de ignição, ou seja, um maior ponto de fulgor, diminui o risco de incêndio do óleo de têmpera.

Os óleos derivados do petróleo são tradicionalmente, os fluidos mais utilizados na indústria, eles estão sujeitos a controles crescentes, particularmente devido aos regulamentos governamentais cada vez mais restritos a respeito do impacto do derramamento do fluido e aos prejuízos ambientais, segundo Jones (1996). De acordo com Mustokoff e Baylinson (1995), a eliminação imprópria, mesmo se for acidental, podem gerar grandes penalidades.

Os produtos e os materiais de hoje necessitam ser biodegradáveis e ambientalmente amigáveis, levando os fabricantes a encontrar alternativas aos produtos tradicionais. Mas até recentemente as alternativas sintéticas ao óleo mineral tinham colocado os preços fora do alcance para a maioria dos fabricantes, chegando a seis vezes mais do que os produtos a base de petróleo. Para responder esta necessidade, começaram a formular um fluido industrial (fluido hidráulico) baseado no óleo vegetal, pois o óleo vegetal é um éster natural, biodegradável e relativamente barato. Assim, os óleos vegetais já vem sendo usados onde a biodegradabilidade é um fator importante.

O derramamento do fluido hidráulico foi identificado como uma das principais formas de contaminação da água do subterrâneo, Eichenberger (1991). Tal situação

despertou interesse, que conduziu a um esforço global para identificar os fluidos, que exibirão reduzido impacto ambiental e toxicológico no ambiente. Assim, de acordo com Mang (1994), Chien (1996) e Hydrick (1995), os fluidos bases alternativos usados para formulação de fluidos industriais ambientalmente amigáveis mais citados são os óleos vegetais ou ésteres sintéticos. A polialfaolefina tem mostrado ser biodegradável. Entretanto, desses, somente os óleos vegetais são fontes renováveis.

3.6. Caracterização dos Óleos

No processo de têmpera é necessário averiguar periodicamente as propriedades físicas e químicas do óleo a fim de garantir o bom desempenho deles. Isto porque durante o uso, os óleos podem sofrer alterações devido à oxidação, contaminação ou diminuição do teor de aditivos, segundo Canale, Canale e Crnkovic (1995).

O controle pode ser feito através da análise da viscosidade, ponto de fulgor, características de resfriamento, entre outras.

3.6.1. Viscosidade

A viscosidade do óleo tem grande influência no desempenho dos óleos. No caso da têmpera, está intimamente relacionada à capacidade de molhamento do fluido e, portanto, na sua capacidade de extração de calor. A baixa viscosidade facilita a dissipação de calor através da peça, pois leva a uma melhor circulação do óleo e uma maior turbulência do mesmo, favorecendo a quebra da camada de vapor no primeiro estágio e aumentando a taxa de resfriamento no estágio de nucleação de bolhas, segundo Bashford e Mills (1984).

Uma das características de maior importância de um meio de resfriamento é a sua capacidade de molhamento na superfície do metal, segundo Tensi, Stich e

Totten (1995), Totten, Webster e Ulisses (1994) e Tensi e Stich (1993). Esse molhamento está diretamente relacionado com a viscosidade do meio, ou seja, uma diminuição da viscosidade, diminui a tensão superficial do meio e consequentemente melhora a molhabilidade. A Figura 3.12 ilustra a relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato.

Figura 3.12 – Relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato (TOTTEN; WEBSTER; ULISSES, 1994).

Nota-se, na Figura 3.12, que o meio que exibe o maior ângulo de contato possui um maior contato líquido com a superfície do metal. Totten, Bates e Clinton (1993), relacionam a viscosidade com o ângulo de contato, que é uma medida quantitativa de habilidade do óleo para molhar a superfície do aço. Assim, um aumento da viscosidade produz uma diminuição do ângulo de contato e, consequentemente, diminuição da taxa máxima de resfriamento, ou seja, o aumento da molhabilidade.

Mudanças em viscosidade de um óleo de têmpera podem indicar oxidação e degradação térmica ou a presença de contaminantes. Em geral, a viscosidade aumenta à medida que o óleo se degrada, resultando em mudanças na característica de resfriamento do óleo, Canale, Canale, Crnkovic (1995).

A viscosidade também influencia no arraste do óleo no componente após têmpera, ou seja, geralmente quando a viscosidade aumenta, a quantidade de óleo arrastada para fora do tanque também aumenta, afetando com isso, o custo do processo, segundo Stofey (1994).

A viscosidade dos óleos vegetais, de acordo com Igwe (2004), é influenciada por um número de fatores, que inclui as propriedades físicas e químicas, tais como

densidade, peso molecular, ponto de fusão e grau de insaturação. Um fator que afeta extremamente a viscosidade dos óleos é a temperatura.

Embora susceptíveis à oxidação, os óleos com base mineral são mais estáveis, com tendência a ter menor degradação térmica quando comparados aos vegetais, tendo então os efeitos na viscosidade, reduzidos.

De acordo com Santos et al. (2004), pode-se observar que os valores da viscosidade, para os óleos vegetais estudados, durante o aquecimento e o resfriamento são similares, como mostra a Figura 3.13, indicando que os óleos vegetais não degradam na escala da temperatura estudada (10 a 80 °C). Os óleos vegetais estudados por Santos et al. foram o de milho, girassol, arroz, soja, oliva, colza, e milho, girassol, colza com antioxidante artificial, todos apresentando o mesmo comportamento mostrado pelo óleo de arroz na Figura 3.13.

Figura 3.13 – Variação da viscosidade de acordo com a temperatura para o óleo de arroz (SANTOS et al., 2004).

Nesses óleos vegetais, a viscosidade decresce com o aumento da temperatura. Isto se dá devido ao maior movimento térmico das moléculas, além da redução da força de ligação intermolecular, que faz com que o fluxo entre as ligações seja mais fácil, reduzindo a viscosidade. As propriedades termoanalíticas e cinéticas dos óleos vegetais comestíveis dependem da composição e são mudadas com a presença de antioxidantes artificiais.

Os óleos vegetais tem boa aplicação industrial onde há variações de temperatura, Igwe (2004). Um exemplo de tal aplicação é a produção das resinas alkyd, que são sinterizadas industrialmente em temperaturas entre 200 e 265 °C. Para tais aplicações, torna-se importante o estudo da viscosidade da solução básica dos óleos vegetais.

3.6.2. Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura mais baixa em que o vapor de óleo pega fogo na presença de uma fonte de ignição. Para maior segurança a temperatura de trabalho do óleo deve se situar de 40 a 50 °C abaixo do ponto de fulgor, segundo Canale, Canale e Crnkovic (1995).

Os óleos de têmpera convencionais de base mineral, possuem ponto de fulgor próximo de 170 °C, os óleos acelerados a 180 °C e os óleos para martêmpera a 300 °C, segundo Totten, Bates e Clinton (1993).

A Tabela 3.5 apresenta o ponto de fulgor para alguns óleos vegetais, Canale et al. (2005).

Tabela 3.5 – Ponto de fulgor dos óleos vegetais.

Óleo Vegetal	Ponto de fulgor (°C)
Algodão	234
Amendoim	340-343
Canola	335-338
Coco	288
Dendê	320
Milho	340-343
Oliva	225
Soja	343-346

Mudanças no ponto de fulgor indicam contaminação, presença de gases ou degradação do óleo.

3.6.3. Acidez

O índice de acidez é importante por ser uma medida da quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo e da redução de aditivos, mudanças no índice de acidez das condições iniciais para as do óleo em uso, podem ser usadas para indicar o grau de oxidação. Portanto, a acidez é uma indicação de nível de oxidação do óleo, conforme o óleo oxida, ocorre a formação de ácidos graxos, aumentando assim a acidez (pH).

O aumento da acidez diminui a estabilidade da fase vapor e aumenta a máxima taxa de resfriamento, aumentando, com isso, o risco de distorção e trinca.

3.6.4. Índice de Iodo

Um método convencional usado para determinar o grau de insaturação de óleos e gorduras é o índice de iodo.

O método do índice de iodo mede a reação do iodo com ligações duplas (carbono-carbono) de ácidos graxos insaturados. As gorduras, com um número grande de ligações duplas, fornecem mais locais para a oxidação, apresentando maior índice de iodo, ou seja, quanto maior o número de insaturações, maior é a quantidade de iodo consumida e maior é a probabilidade da ocorrência de processos oxidativos na molécula do ácido graxo insaturado, Reda (2004). Portanto quanto maior for a queda do índice de iodo, maior é a oxidação sofrida pelo óleo.

3.6.5. Índice de Saponificação

O índice de saponificação é a medida da presença de ésteres ou componentes gordurosos no óleo. A oxidação do óleo causa um aumento no número de saponificação. Portanto, óleos com materiais gordurosos, normalmente desenvolvem altos números de saponificação durante o uso. Isto indica que o óleo

contém hidrocarbonetos instáveis e insaturados que podem formar borra, polimerizar e coagular, se forem utilizados na têmpera.

3.7. Antioxidantes

Os antioxidantes podem ser definidos como substâncias que, numa concentração consideravelmente menor que a do substrato oxidável, retardam o ranço oxidativo, diminuindo a velocidade da reação ou prolongando o seu período de indução, Silva, Borges e Ferreira (1999). Os antioxidantes têm como objetivo neutralizar quimicamente a ação dos radicais livres, que podem atuar no início do processo da rancidez oxidativa. Eles apresentam em sua estrutura, o citrato fosfato que se liga aos radicais livres, fazendo a quelação dos metais, que são grandes formadores de oxidação, de acordo com Barros (2010).

Em geral, os antioxidantes são substâncias que impedem ou minimizam a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, produtos formados por termo-oxidação de óleos e gorduras, impedindo a etapa inicial de auto-oxidação, a formação de radicais livres, removendo-os do meio.

Segundo Barros (2010), os antioxidantes são divididos em naturais (encontrados principalmente no reino vegetal) e sintéticos. Os antioxidantes naturais mais utilizados são tocoferol (vitamina E), ácido ascórbico (vitamina C), beta caroteno e flavonóide. Os antioxidantes sintéticos amplamente utilizados na indústria são: BHA (butil hidroxi anisol), ácido cítrico, BHT (butil hidroxi tolueno), ETOX (etoxiquina), TBHQ (terbutil hidroxi quinona), PG (propil galato) e DG (dodecil galato). Existem diversas formas desses produtos no mercado, e, muitas vezes, quando usados mesclados, apresentam excelentes resultados. A Figura 3.14 apresenta a estrutura molecular de alguns antioxidantes naturais e a Figura 3.15 apresenta a estrutura molecular de alguns antioxidantes sintéticos.

Figura 3.14 – Antioxidantes naturais: a) estrutura do β -tocoferol; b) estrutura geral de um flavonóide (REDA, 2004).

Figura 3.15 – Antioxidantes sintéticos: a) estrutura molecular do BHA; b) estrutura molecular do ácido cítrico; c) estrutura molecular do BHT; d) estrutura molecular do terbutil hidroquinona; e) estrutura molecular do propil galato (PG) (REDA, 2004).

A quebra da cadeia reacional da oxidação lipídica pelos antioxidantes não ocorre segundo um mecanismo simples e, certos aspectos, relativos às interações entre constituintes de meios complexos, não estão completamente esclarecidos. O emprego de antioxidantes em formulações é muitas vezes empírico, de tal modo que a garantia da sua eficácia nem sempre existe. A atividade antioxidante varia de acordo com o tipo de composto e sua concentração, segundo Silva, Borges e Ferreira (1999).

Uma das dificuldades para avaliar o grau de oxidação reside na escolha do momento mais adequado para efetuar essa determinação. De um modo geral, procura-se avaliar, em condições padronizadas e selecionando um determinado parâmetro indicador, o período de indução da reação, ou seja, o tempo necessário para se atingir um ponto crítico de oxidação (por exemplo, alteração de gosto, aceleração brusca da velocidade do processo oxidativo), como mostra a Figura 3.16. A determinação não deve ser pontual, isto é, restrita a um determinado momento, mas deve-se efetuar ao longo do tempo, de forma a ser representativa da duração de vida do produto.

Figura 3.16 – Determinação da estabilidade oxidativa (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

A determinação da eficácia de um antioxidante corresponde freqüentemente à medida do alargamento do período de indução resultante da sua adição. Esse

alargamento é por vezes expresso como um índice antioxidante ou fator de proteção, a Figura 3.17 mostra a capacidade antioxidante.

Figura 3.17 – Determinação da capacidade anti-oxidante (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

Fluidos industriais a base de mineral normalmente contém aditivos. Os aditivos são usados para melhorar as propriedades fluidas, que incluem a estabilidade oxidativa, reduzida formação de espuma, entre outras. A presença de aditivos afeta também a biodegradação do fluido e as propriedades toxicológicas. Em muitos casos, os aditivos usados na formulação de fluidos a base de óleos vegetais são derivados do petróleo, os quais não são apropriados, sendo indicado os aditivos desenvolvidos com base biodegradável. Consequentemente, a seleção do aditivo afeta a biodegradabilidade, segundo Totten, Kling e Reichel (1999).

3.8. Biodegradabilidade

Os óleos de base mineral são de difícil biodegradação e podem ocasionar sérios problemas ambientais quando não adequadamente dispostos, segundo

Domingues e Bidoia (2010). Quando indevidamente descartados, os fluidos de base mineral prejudicam o meio ambiente, formam uma fina camada sobre a superfície da água, bloqueando a passagem de ar e luz prejudicando a fotossíntese de fitoplânctons, algas e plantas e impedindo a respiração dos animais aquáticos. Podem causar também algumas disfunções em animais marinhos.

A Tabela 3.6 mostra os valores do teste de biodegradabilidade para óleos comuns.

Tabela 3.6 – Quantidade biodegradada para diferentes tipos de fluidos. (HAROLD, 1993)

Tipo de óleo	Quantidade biodegradada (%)
Óleo mineral	15 – 35
Óleo altamente refinado (base mineral)	25 – 45
Óleo vegetal natural	70 – 100
Polialfaolefinas (PAO)	5 – 30
Poli éter	0 – 25
Poliisobutileno (PIB)	0 – 25
Ftalato e éster trimeliato	5 – 80
Polióis e diésteres	55 - 100

Nas últimas décadas houve uma preocupação com o uso dos produtos de base mineral e seu impacto no ambiente, gerando assim uma busca por fluidos ambientalmente aceitáveis, ou seja, biodegradáveis. Os benefícios desses fluidos incluem: menor poluição (ar, água e solo), menor toxicidade e maior facilidade de eliminação devido a sua fácil biodegradabilidade. Além disso, os fluidos derivados das sementes de plantas são oriundos de uma fonte renovável, reduzindo, assim, a dependência do petróleo.

3.9. Oxidação do Óleo Vegetal

Óleos e gorduras deterioram quando expostos ou armazenados em atmosfera de oxigênio, devido à auto-oxidação. Mas quando eles são aquecidos a altas

temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa, Kovalski (1990). Segundo Hellín e Claussel (1984), as alterações desses produtos podem ser classificadas como:

- auto-oxidação: oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100 °C;
- polimerização térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200 e 300 °C, na ausência de oxigênio;
- oxidação térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio e altas temperaturas (oxipolimerização);
- modificações físicas: modificações que ocorrem nas propriedades físicas;
- modificações nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos;
- modificações químicas, segundo Araújo (1999):

Os óleos vegetais se degradam pelo mesmo mecanismo que os óleos minerais, porém com uma velocidade maior, ou seja, reagem muito mais rápido com o oxigênio. Isso acontece pelo fato dos óleos vegetais serem compostos por cadeias de triglicerídeos (ésteres) que possuem insaturações, sendo, este, o fator da maior velocidade de oxidação dos óleos vegetais em relação aos óleos minerais, que são basicamente uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos.

Quando manipulados de uma maneira não adequada, os óleos vegetais começam a deteriorar. As formas de deterioração de óleos vegetais são a hidrólise, a oxidação e a polimerização, sendo a oxidação a principal reação de decomposição. A oxidação é a mais comum e freqüentemente causa mudanças químicas indesejáveis (em alguns casos) na textura do óleo. As gorduras oxidadas podem interagir com as proteínas e os hidratos de carbono que causam mudanças na textura. A rancidez oxidativa e a rancidez hidrolítica são os dois tipos de oxidação de maior interesse, de acordo com a publicação Measuring Rancidity [...] (2010).

A rancidez hidrolítica resulta na formação dos ácidos graxos livres e, é causada pela reação do lipídio e pela água na presença de um catalizador ou pela ação de enzimas lípases, ocorrendo geralmente durante o armazenamento dos óleos.

A rancidez oxidativa resulta de processos mais complexos da oxidação do lipídio. A oxidação no óleo ocorre através do mecanismo do radical livre, de acordo com a Figura 3.18, devido à decomposição de hidroperóxidos e peróxidos nos ácidos e aldeídos de baixa massa molecular, Souza et al. (2004). Geralmente, os processos ocorrem em três fases: uma fase da iniciação ou da indução, uma fase da propagação, e uma fase da terminação.

Figura 3.18 – Mecanismo de formação de radicais livres (LOURY, 1972).

O oxigênio presente no óleo é a fonte dessa reação. O calor e a presença de metais aceleram um processo de quebra. No estágio de iniciação um radical é formado por aquecimento, luz ultravioleta (UV) ou alguma substância do óleo, como por exemplo, um composto de nitrogênio. Esse radical vai reagir muito rápido com o oxigênio, formando um radical peróxido. No próximo estágio, propagação, o radical peróxido deve reagir com uma nova molécula de óleo formando um hidroperóxido e um radical alquil. Esse novo radical também reagirá com o oxigênio e formará um radical peróxido. No estágio de terminação o hidroperóxido formado vai se separar em dois novos radicais, onde ambos irão reagir com novas moléculas de óleo na presença de oxigênio. Essas reações resultam em novos radicais peróxidos e a reação de oxidação continua. Os radicais também podem reagir entre si, formando

produtos finais da oxidação, como ácidos e longas cadeias de hidrocarbonetos. Os compostos relativamente não reativos formados são hidrocarbonetos, aldeídos, e cetonas.

Em sistemas complexos, os produtos de cada uma destas fases aumentará e diminuirá com o tempo, tornando difícil medir quantitativamente a oxidação do lipídio. Durante a fase da iniciação, o oxigênio molecular combina com os ácidos graxos insaturados para produzir os hidroperóxidos e os radicais livres,

Estas reações normalmente são muito lentas a temperatura ambiente, mas prosseguem em uma taxa significativa acima de 100 °C. Para que esta fase ocorra em alguma taxa significativa, algum tipo de iniciador oxidativo deve também estar presente, como componentes químicos oxidados, metais de transição (isto é, ferro ou cobre), ou enzimas (isto é, lipoxigenases). A Figura 3.19, mostra as reações de iniciação pela presença de metais de transição.

Figura 3.19 – Reações de iniciação pela presença do ferro (Fe) e do cobre (Cu) (GATTO et al., 2006).

O óleo vegetal oxida pela reação da oxidação do radical livre que é comum a todos os hidrocarbonetos. O que faz esta reação ser diferente é o fato que as cadeias dos triglicerídios possuem alguns locais altamente reativos, geralmente em carbonos junto às duplas ligações (insaturados). Quanto mais ligações duplas possuir, mais rápido reagirão com o oxigênio e oxidarão. Ao comparar as relativas taxas de reatividade, Chasan (1994), conclui que a chave para a estabilidade oxidativa é o número e a posição das ligações duplas que as cadeias dos óleos possuem. A Figura 3.20 mostra a taxa de oxidação relativa devido ao número de

duplas ligações em moléculas dos principais ácidos graxos que compõem os óleos vegetais.

Figura 3.20 – Taxa de oxidação relativa devido ao número de duplas ligações nas moléculas.
(KODALI, 2002)

A reação à degradação oxidativa dos ésteres esteárico, oléico, linoléico e linolênico nas estruturas triglicérides é de 1, 10, 100, 200 respectivamente.

A oxidação do lipídio ocorre através de cada uma das três fases enquanto um produto envelhece e, um número de fatores pode influenciar a taxa da oxidação do lipídio em um produto. Estes incluem:

- A qualidade inicial do óleo ou gordura usado na fabricação do produto;
- Condições usadas para fabricação do produto;
- Condições de armazenamento (calor, luz, empacotamento);
- Área de superfície exposta ao oxigênio da atmosfera;
- Presença de metais de transição;
- Concentração de lipoxigenases ativas;
- Aplicação de aditivos apropriados sintéticos ou naturais; ou
- Presença de componentes químicos oxidados.

Inicialmente, no processo da oxidação dos lipídios, os peróxidos e os hidroperóxidos são os produtos predominantes da reação. Os peróxidos formados

podem se ligar a um grande número de produtos instáveis, que destroem a molécula de ácido graxo, originando os produtos de oxidação, que são tóxicos, Barros (2007). Estes produtos da reação continuam a aumentar até que: ocorram mudanças nas condições de armazenamento; um ou mais iniciadores é esgotado; ou o oxigênio disponível é consumido.

O estado da matéria prima, dos produtos finais e a eficiência dos antioxidantes podem ser analisados através da avaliação da rancidez oxidativa.

De acordo com Chasan (1994), os óleos vegetais degradam pelo mesmo mecanismo que os óleos minerais, mas, como já comentado, oxidam em uma taxa mais rápida (reagem muito mais rápido com o oxigênio). Eles também são estabilizados pelos mesmos tipos de aditivos que os óleos minerais, porém é necessário um nível maior de estabilizadores. A resposta dos óleos vegetais aos estabilizadores aumenta com a diminuição do número de iodo (decréscimo da insaturação). Para conseguir uma estabilidade oxidativa máxima para os óleos vegetais, um destes itens deve ser otimizado:

- Tipo de antioxidante de amina,
- Tipo de antioxidante de fenol,
- Relação amina-fenol e,
- Concentrações dos estabilizadores.

Segundo Santos et al. (2004), a decomposição térmica dos óleos ocorre em três etapas, devido à decomposição dos ácidos graxos poliinsaturados, monoinsaturados e saturados, respectivamente. Muitas metodologias foram propostas para avaliar a qualidade do óleo comercial, a maioria submete uma amostra às circunstâncias que acelerem o processo de oxidação normal. A degradação é avaliada pelo ganho de massa e por medidas organolépticas.

Segundo Adhvaryu et al. (2000), a complexidade da oxidação do óleo vegetal é primeiramente devido à participação de parâmetros estruturais diferentes na cadeia do ácido graxo. Diferentes parâmetros participam em estágios diferentes na reação da oxidação. Assim, conseqüentemente não é conveniente medir a extensão da degradação oxidativa em termos de um único parâmetro, tais como índice de iodo, índice de peróxido, viscosidade, entre outros.

Há dois principais mecanismos de oxidação: auto-oxidação e fotoxidação, existindo também a oxidação enzimática. Nos mecanismos de oxidação, são formados os hidroperóxidos, produtos primários completamente instáveis, e sua decomposição é responsável pela rancidez oxidativa, segundo Azeredo, Faria e Silva (2004).

Auto-oxidação: Segundo Silva, Borges e Ferreira (1999), a autooxidação é um processo dinâmico que evolui ao longo do tempo. Trata-se de um fenômeno puramente químico e bastante complexo, envolvendo reações entre radicais capazes de auto-propagação, e que dependem do tipo de ação catalítica (temperatura, íons metálicos, radicais livres, pH). No decurso da sequência reacional, classicamente dividida em iniciação, propagação e terminação, é possível distinguir três etapas de evolução oxidativa:

- 1 – desaparecimento dos substratos de oxidação (oxigênio, lipídio insaturado);
- 2 – aparecimento dos produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos), cuja estrutura depende da natureza dos ácidos graxos presentes;
- 3 – aparecimento dos produtos secundários de oxidação, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis), cuja natureza e proporção dependem de diversos parâmetros.

A auto-oxidação de ácidos graxos insaturados, segundo Souza et al. (2004), produz uma redução na estabilidade térmica dos óleos vegetais, causando uma redução no tempo de indução oxidativa. Fatores tais como a mudança na cor, aumento da viscosidade e o odor desagradável são observados no processo da degradação destes óleos.

Fotoxidação: O mecanismo de fotoxidação de gorduras insaturadas é promovido essencialmente pela radiação ultravioleta (UV) em presença de sensibilizadores como a clorofila e a mioglobina, e envolve a participação do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) como intermediário reativo. O processo envolve reações entre radicais, cujo resultado é a formação de hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência da luz e de sensibilizadores, e que por degradação posterior originam

aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos. A velocidade da reação é inibida pelos carotenos, segundo Silva, Borges e Ferreira (1999).

Oxidação Enzimática: A oxidação lipídica pode ocorrer por catálise enzimática, nomeadamente por ação da lipoxigenase. Esta enzima atua sobre os ácidos graxos polinsaturados (exemplo, ácidos linoleico e linolênico, e seus ésteres), catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada polinsaturada. O resultado é a formação de peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas, os quais podem envolver-se em diferentes reações degradativas, semelhantes às observadas para os processos de autooxidação, originando diversos produtos. O processo de catálise enzimática decorre com maior especificidade, em termos de substrato e de produtos finais, do que o processo de autooxidação. Um aspecto importante da atuação da lipoxigenase é o que se relaciona com a sua capacidade para co-oxidar substratos (carotenóides, tocoferóis, clorofila, proteínas, etc.), sendo responsável pela iniciação de novos processos oxidativos, Silva, Borges e Ferreira (1999).

Em se tratando de trabalho a alta temperatura de acordo com LeMar (1967), diversas propriedades são importantes, tais como: boa estabilidade térmica, boa lubrificação e boas propriedades em relação a viscosidade-temperatura. A busca destas propriedades foi o ponto focal de muitas pesquisas em fluidos experimentais. O problema de obter estas propriedades em um fluido base pode ser ilustrado considerando o fato da estrutura molecular se relacionar com estas propriedades. Por exemplo, os grupos aromáticos (compostos caracterizados por apresentar como cadeia principal um ou vários anéis benzênicos), geralmente aumentam a estabilidade térmica de uma molécula fluida, mas diminuem as propriedades da viscosidade-temperatura do fluido. A Figura 3.21 apresenta a estrutura de dois hidrocarbonetos aromáticos.

Figura 3.21 – Estrutura de hidrocarbonetos aromáticos.

Outros tipos de fluidos tais como polisiloxanes podem mostrar boas propriedades de estabilidade térmica e de viscosidade-temperatura, mas possuem propriedade anti-desgaste pobre, o que é importante para fluidos industriais que trabalharão como lubrificantes. Além disso, indica-se o uso do silicone para melhorar a lubrificação pela modificação molecular, geralmente resulta na diminuição da estabilidade térmica. A maioria das pesquisas são concentradas na melhoria de um fluido base, pelo uso de pequenas quantidades de aditivos.

Grande parte dos estudos de oxidação em óleos vegetais são desenvolvidos em fluidos hidráulicos, sendo essa, atualmente, uma das mais importantes aplicações de óleos vegetais.

Os fluidos hidráulicos usados para aplicações não estacionárias estão sujeitos a temperaturas mais elevadas. Consequentemente, a estabilidade oxidativa é particularmente importante. A estabilidade oxidativa de fluidos de base vegetal é relacionada diretamente ao índice de ácido oléico. Aumentar o índice de ácido oléico, relativos aos ácidos di e tri insaturados, fornece aumentos correspondentes na estabilidade oxidativa, Glancy, Knowlton e Benson (1998), Honary e Boeckenstedt (1998) e Rose e Honary (1998). Entretanto, a estabilidade oxidativa para fluidos com alto índice de ácido oléico é quase sempre insuficiente e, consequentemente, somente uns poucos podem ser usados com limitações. Em alguns casos, é recomendado o uso de temperaturas entre 60 e 80 °C, Ohkawa et al. (1995) e Grupp (1997).

Remmelmann e Murrenhoff (1998) estudaram a estabilidade oxidativa de fluidos biodegradáveis usando o Teste da Oxidação da Bomba Giratória (RBOT) de acordo com ASTM D 2272. Neste estudo, mostrou-se que a estabilidade oxidativa, é

minimamente afetada pela contaminação com água, mas é significativamente afetada pela presença de alguns metais tais como o cobre.

Desde que a instabilidade hidrolítica não pode ser controlada, a contaminação da água deve ou ser eliminada ou deve ser removida antes que o hidrolise ocorra, Tumbrick (1998). Entretanto, em aplicações da hidráulica, é difícil excluir a possibilidade de contaminação com a umidade (água).

Os óleos contêm uma variedade de antioxidantes e de estabilizadores naturais tais como os tocoferóis e os esteróis que podem exibir um papel importante na inibição da degradação do lipídio. Alguns óleos vegetais têm composições de ácidos graxos melhores do que outros, o que realça a qualidade do óleo.

Entre outros compostos, as gorduras naturais possuem igualmente esteróis (colesterol e sitosterol), os quais não intervêm de forma significativa na estabilidade oxidativa das gorduras, Silva, Borges e Ferreira (1999).

Os lipídios podem estar dispersos na matriz formada pelos polissacarídeos e pelas proteínas, encontrando-se facilmente expostos à oxidação. No entanto, a existência de interações hidrofóbicas entre as cadeias de ácidos graxos e as hélices de amilose, ou o encapsulamento dos lipídios pelas proteínas, podem conduzir ao retardamento dos processos oxidativos, Silva, Borges e Ferreira (1999).

Freqüentemente, a estabilidade e a conservação, em condições normais, de alguns alimentos com elevado teor em lipídios deve-se à forma compartimentada ou descontínua de como alguns dos seus constituintes (lipoxigenase, água e oxigênio) se distribuem no seio da matriz.

Segundo Silva, Borges e Ferreira (1999), a relação entre a fração oxidável e a fração estável dos lipídios num mesmo alimento pode ser modificada pela formulação e pelas condições de processamento.

Assim o que se pretende com este trabalho é contribuir com resultados para o estudo da aplicação dos óleos vegetais como meio de resfriamento, comparando o desempenho dos óleos vegetais estudados com dois óleos minerais já existentes como meios de resfriamento.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo, são apresentados os materiais utilizados, bem como os ensaios, equipamentos e procedimentos que foram realizados e desenvolvidos no decorrer deste trabalho.

4.1. Amostras de Óleos e Antioxidantes

Foram selecionadas para estudo, amostras de óleos vegetais, sendo elas:

- Óleo de algodão²;
- Óleo de canola³;
- Óleo de girassol²;
- Óleo de milho²;
- Óleo de soja⁴.

Todos esses óleos são comestíveis e foram comprados em supermercados.

Para propósitos comparativos, também foram utilizados dois diferentes óleos minerais comerciais utilizados em têmpera: Micro Temp 157 e Micro Temp 153 B⁴, um lento e um acelerado.

Foram selecionados dois aditivos antioxidantes, o Irganox L 57 e o Irganox L 109 que foram adicionados somente ao óleo de soja em concentrações variadas:

- 1% Irganox L 57;
- 1% Irganox L 109;
- 0,5% Irganox L 57 + 0,5% Irganox L 109;
- 0,3% Irganox L 57 + 0,7% Irganox L 109.

² Salada, Bunge Alimentos S. A., Gaspar - SC

³ Siol, Siol Alimentos LTDA, Barueri - SP

⁴ Soja, Bunge Alimentos S.A., Rondonópolis – MT

⁴ Micro Temp 157 e Micro Temp 153B são obtidos em Micro Quimica Ind. Com. Ltda., Rua Projetada 225, Jardim União, 09970-000 Diadema – SP, Brasil: www.micro-quimica.ind.br.

Estes aditivos foram selecionados por serem recomendados pela Ciba Specialty Chemicals (1999) e estão disponíveis comercialmente pela Ciba-Geigy Corporation. As Figuras 4.1 e 4.2, mostram as estruturas de cada um dos aditivos antioxidantes utilizados.

R, R' = octil, H ou t-butil

Figura 4.1 – Estrutura do antioxidante Irganox L 57.

Figura 4.2 – Estrutura do antioxidante Irganox L 109.

Ao longo deste trabalho, essas diferentes formulações com óleo de soja e antioxidantes foram nomeadas conforme especificado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Nome utilizado para cada concentração de antioxidante.

Concentração de antioxidantes	Nome utilizado durante o trabalho
0% (Soja Puro)	SO
0,3% Irganox L 57 + 0,7% Irganox L 109	SO1
1% Irganox L 109	SO2
1% Irganox L 57	SO3
0,5% Irganox L 57 + 0,5% Irganox L 109	SO4

4.2. Ensaaios

4.2.1. Cromatografia Gasosa (CG)

As amostras de óleos vegetais estudadas foram levadas ao ensaio de cromatografia gasosa, antes do processo de envelhecimento acelerado, para analisar a composição de ácidos graxos, tais como palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico, principais componentes dos óleos vegetais.

As análises cromatográficas das amostras foram realizadas num Cromatógrafo a Gás (GC-17-A) da Shimadzu, equipado com um detector de ionização de chama (FID) a 300 °C e um sistema de injeção “split” a 280 °C em uma razão de 1:30 para o volume de injeção de 1 µl. N₂ foi utilizado como gás auxiliar e H₂ como gás de arraste a uma velocidade linear média de 35 cm/s. A coluna empregada foi LM-100 (100% polietilenoglicol) com dimensões 25 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm. A temperatura da coluna foi mantida isotérmica em 190 °C durante 25 min. Estas análises foram realizadas segundo uma adaptação do método descrito por Christie (1989) e Neto (2000).

4.2.2. Análises Físico-Químicas

As técnicas utilizadas na caracterização de todas as amostras de óleos vegetais e minerais, quanto as suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Técnicas para caracterização das análises físico-químicas.

Ensaio	Norma Técnica
Número de Acidez	ABNT NBR 14248
Índice de Iodo	Farmacopéia Brasileira (1977)
Índice de Saponificação	ASTM D 94
Viscosidade	ABNT NBR 10441

Neste trabalho, as propriedades de viscosidade em função da temperatura foram determinadas a partir de medições da viscosidade cinemática (ABNT NBR 10441) e cálculo do índice de viscosidade (IV), de acordo com a norma ASTM D2270 e ABNT NBR 14358.

4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Esse ensaio foi feito nas amostras dos óleos vegetais puros (algodão, canola, girassol, milho e soja).

A ressonância magnética nuclear de hidrogênio-1 realizada, utilizou uma pequena quantidade de amostra, dissolvida em 0,7 ml de CDCl_3 . Os espectros de RMN foram registrados em espectrômetro Bruker, modelo AC-200, operando no modo FT à temperatura ambiente.

Para o RMN de H^1 (núcleos de Hidrogênio-1) foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: pulso: 45° ; tempo de relaxação: 3,0 s; tempo de aquisição: 3,14 s; largura de varredura: 2.600 Hz; largura de linha 0,1 Hz. Foram acumulados 16 repetições para cada decaimento induzido livre (FID).

Os sinais através do espectro foram adquiridos de acordo com Adhvaryu et al. (2000). Para o espectro de RMN de H^1 , os sinais são observados para os prótons olefínicos entre 5,50-5,00 ppm; para os prótons bis-alílicos- CH_2 entre 2,90-2,70 ppm; para os prótons $\alpha\text{-CH}_2$ para C=O entre 2,35-2,25 ppm; para os prótons alil- CH_2 entre 2,10-1,90 ppm e para os prótons $-\text{CH}_2$ em carbonos saturados em 1,40-1,15 ppm.

Os espectros também foram analisados de acordo com Reda e Carneiro (2006) e Guillén e Ruiz (2003). A Figura 4.3 mostra um exemplo de análise feita por Reda e Carneiro (2006).

LEGENDA:

- a = prótons metílicos;
- b = prótons metílicos do ácido linolênico;
- c = prótons metilênicos dos ácidos graxos do triacilglicerol;
- d = prótons β -carboxílicos;
- e = prótons alílicos externos;
- f = prótons α -carboxílicos;
- g = prótons alílicos internos;
- h + i = prótons metilênicos do glicerol;
- j = próton H-2 metilênico do glicerol;
- k = prótons olefínicos;

Figura 4.3 – Espectro de RMN de H^1 genérico de um óleo vegetal (REDA; CARNEIRO, 2006).

4.2.3.1. Cálculos a partir do RMN

Analizando um espectro de RMN de H^1 conforme mostrado na Figura 4.3, o cálculo do índice de iodo e do índice de saponificação pode ser feito segundo as seguintes equações (REDA; CARNEIRO, 2006):

Cálculo da área de um próton (A_p):

$$A_p = (i + h) / 4 \quad (4.1)$$

Cálculo de prótons olefínicos:

$$V = [(k + j) - A_p] / A_p \quad (4.2)$$

onde:

(k + j) = representa a área correspondente aos prótons vinílicos, obtidos por leitura direta do espectro integrado;

(i + h) = os prótons dos dois grupos metilenos do glicerol. O hidrogênio metino (H-2) do glicerol aparece em 5,26 ppm sobreposto aos prótons vinílicos na curva de integração. Portanto, a área relativa a um próton será (i + h) / 4.

Cálculo do total de prótons (T):

$$T = (k + j + i + h + f + e + d + c + b + a) / A_p \quad (4.3)$$

Cálculo do peso molecular médio dos triacilgliceróis (PM):

$$PM = 119,7 + 7,036 T + 5,983 V \quad (4.4)$$

Cálculo do índice de iodo por RMN H^1 :

$$I.I = (126,91 \times 100 V) / PM \quad (4.5)$$

O cálculo do índice de saponificação (IS) pode ser obtido pela seguinte equação:

$$I.S = (PM \times -0,2358) + 398,42 \quad (4.6)$$

Pela correlação linear entre a relação prótons olefínicos/alifáticos (Ro,a) (REDA; COSTA; SOSSELA, 2007):

$$Ro,a = V / (a + b) \quad (4.7)$$

O índice de acidez pode ser calculado pela seguinte equação:

$$I.A = -0,0298 (Ro,a)^2 + 0,1265 (Ro,a) + 0,683 \quad (4.8)$$

A determinação da proporção de ácidos oléico (O), linoléico (L), linolênico (Ln) e saturados (S) pode ser realizado com as seguintes equações (GUILLÉN; RUIZ, 2003):

$$Ln (\%) = 100 [b / (a + b)] \quad (4.9)$$

$$L (\%) = 100 \{(g / f) - 2 [b / (a + b)]\} \quad (4.10)$$

$$O (\%) = 100 \{(e / 2f) - (g / f) + [b / (a + b)]\} \quad (4.11)$$

$$S (\%) = 100 [1 - (e / 2f)] \quad (4.12)$$

4.2.4. Equipamento de Envelhecimento Acelerado

4.2.4.1. Descrição do Equipamento de Envelhecimento Acelerado

O equipamento de envelhecimento acelerado foi especialmente construído para induzir o processo de oxidação nos óleos estudados por Farah (2002), sofrendo modificações durante o trabalho de Souza (2007). Ele foi projetado e construído no Departamento de Engenharia de Materiais da USP – São Carlos. Esta montagem foi baseada no equipamento proposto por Bashford e Mills (1984), com algumas alterações.

O princípio de funcionamento do equipamento consiste em acelerar o processo de oxidação dos óleos de temperatura por meio de choques térmicos contínuos provocados pelo aquecimento de uma resistência elétrica e posterior resfriamento por um sistema de fluxo de água, como pode ser visto na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Desenho esquemático do sistema de envelhecimento dos óleos utilizados (FARAH, 2002).

4.2.4.2. Descrição do Ensaio

As amostras de óleo (2500 ml) foram colocadas dentro de um recipiente de aço inox (capacidade de 6000 ml) e sua temperatura foi elevada pelo aquecimento da resistência, atingindo a temperatura de trabalho em torno de 150 °C, com variação de ± 3 °C. Essa temperatura era mantida durante 15 minutos sob agitação e aeração. A aeração foi feita por um fluxo de ar inicial de 4 litros por hora, havendo uma diminuição durante o processo de envelhecimento do óleo, devido à mudança na viscosidade do mesmo.

A função do aerador foi introduzir a mistura de ar no sistema para que o processo de oxidação fosse mais acelerado. A agitação proporciona uma melhor homogeneização do meio em relação à temperatura e quantidade de ar soprado dentro do sistema.

Após esse tempo, a resistência era desligada. Nesse exato momento, a válvula solenóide era acionada pelo controle microprocessado, liberando um fluxo de água fazendo com que a amostra de óleo fosse resfriada até 120 °C. Atingindo 120 °C, o óleo era novamente aquecido, repetindo o processo. Isso foi feito durante 48

ou 72 horas, sendo que a cada 12 horas de envelhecimento, amostras de óleo eram retiradas e levadas para a realização dos ensaios de curvas de resfriamento, para depois retornarem, sem adição de óleo novo, para o sistema de envelhecimento acelerado. Amostras de menor volume eram retiradas a cada 12 horas para que o ensaio de viscosidade fosse realizado.

No caso do óleo de soja e das amostras de óleo de soja com antioxidantes, o envelhecimento foi de 72 horas. Os resultados adquiridos mostraram que, para obter bons resultados, não seriam necessários 72 horas, portanto os óleos vegetais envelhecidos posteriormente tiveram um tempo de envelhecimento reduzido para 48 horas.

4.2.5. Curvas de Resfriamento

As curvas de resfriamento foram obtidas por meio de um sistema de aquisição de dados, desenvolvido especialmente para esta finalidade (FARAH, 2002). Este equipamento utiliza uma sonda normalizada tipo Wolfson (ISSO 9950), semelhante à desenvolvida por Bodin e Segerberg (1993), com um termopar do tipo K (NiCr/NiAl) para captação da mudança da temperatura, durante o resfriamento do fluido. Este termopar está acoplado a uma sonda padrão cilíndrica feita de Inconel 600, de dimensões 12,5 mm de diâmetro por 60 mm de comprimento, previamente aquecida a 850 °C e resfriada no fluido que está sendo analisado. A quantidade de fluido utilizada neste ensaio é de 2000 ml. Este procedimento foi feito seguindo as normas ASTM D 6200 – 01.

Para todos os óleos, foram traçadas curvas de resfriamento nas temperaturas de 40, 60, 80, 100 e 120 °C.

As curvas foram feitas com os óleos novos, com as formulações de óleo de soja com antioxidantes e a cada 12 horas do processo de envelhecimento acelerado, até atingir 48 ou 72 horas.

A partir dessas curvas foram obtidos os parâmetros críticos, como ilustrado na Figura 4.5, para a caracterização da capacidade de resfriamento do fluido (TENSI; STEFFEN, 1985):

- I. Tempo de transição do filme de vapor para nucleação de bolhas (t_{A-B})
- II. Temperatura da transição do filme de vapor para nucleação de bolhas (T_{A-B})
- III. Taxa de resfriamento do filme de vapor (CR_{DHmin})
- IV. Taxa de resfriamento a 700 °C (CR_{700})
- V. Taxa máxima de resfriamento (CR_{max})
- VI. Temperatura da taxa máxima de resfriamento (T_{CRmax})
- VII. Taxa de resfriamento a 300 °C (CR_{300})
- VIII. Tempo para esfriar a 300 °C (t_{300})
- IX. Taxa de resfriamento a 200 °C (CR_{200})
- X. Tempo para esfriar a 200 °C (t_{200}).

Figura 4.5 – Parâmetros críticos das curvas de resfriamento (LISCIC et al., 2003).

4.3. Cálculo do Coeficiente de Transferência de Calor

Os coeficientes de transferência de calor foram calculados para todos os óleos vegetais estudados, novos e envelhecidos, e também para todas as formulações feitas com o óleo de soja, antes e após o processo de envelhecimento acelerado. Para fins de comparação, também calculou-se o coeficiente de transferência de calor para os óleos minerais.

Os cálculos do coeficiente de transferência de calor foram feitos utilizando o método proposto por Kobasko (2010) e pelo HT-MOD, ambos métodos já discutidos na revisão bibliográfica.

4.4. Ensaio Metalúrgicos para Caracterização dos Óleos Vegetais como Fluidos de Têmpera

Foram realizados ensaios de têmpera com corpos de prova com diâmetro de 1" e com comprimento de 2" do aço AISI 4140, cuja composição química é dada na Tabela 4.3, utilizando-se como meio de resfriamento 1800 ml de óleo (canola, girassol, milho, soja, à 60 °C, sem nenhum tipo de aditivo na mesma temperatura de banho, os óleos minerais Micro Temp 157 e Micro Temp 153 B). A temperatura de austenitização das amostras de aço foram de 880 °C conforme recomendações da Villares Metals (2005), colocando a amostra no forno já aquecido e após atingir novamente a temperatura de 880 °C foi deixado durante 3 horas para garantir completa austenitização.

Tabela 4.3 – Composição química do aço AISI 4140. (Especificação Técnica, 2012)

Aço	C	Mn	P máx.	S max.	Si	Cr	Mo
AISI 4140	0,38-0,43	0,75-1,00	0,030	0,040	0,15-0,35	0,80-1,10	0,15-0,25

4.4.1. Dureza Rockwell

Após o tratamento térmico de têmpera, as amostras foram cortadas transversalmente na região central do corpo de prova onde foram realizados ensaios de dureza Rockwell nas posições de 0, 1/4R, 1/2R, 3/4R e superfície. O resultado final foi a média de 4 medidas.

A dureza foi medida na escala Rockwell C, utilizando uma carga de 150 kgf. A pré-carga que assegura o contato entre o penetrador e a superfície foi de 10 kgf. Esse procedimento é feito de acordo com a norma ASTM E18 – 11.

4.4.2. Metalografia

A preparação para o exame metalográfico da superfície analisada, consistiu no lixamento, polimento e ataque químico adequado, seguindo procedimento padrão. O ataque utilizado foi Nital 2%, durante 10 segundos. As superfícies atacadas foram fotografadas com uma ampliação de 500x e 1000x.

5. Resultados e Discussão

5.1. Cromatografia Gasosa

As composições dos diferentes óleos vegetais utilizados para o trabalho foram quantificados por cromatografia gasosa e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.1. A variação substancial na composição desses óleos vegetais é evidente.

A estabilidade dos óleos vegetais para oxidação não depende apenas do grau de insaturação (quantidades de ligações duplas), mas também do grau de ligação entre elas. Por exemplo, o ácido linoléico é especialmente reativo em relação ao ácido oléico e o ácido linolênico é mais reativo do que o ácido linoléico. A forma mais estável dos componentes de ácido graxo é quando não há ligações duplas presentes (completamente saturadas), como o ácido esteárico e o ácido palmítico. As seguintes relações aproximadas entre as taxas de oxidação foram relatadas: esteárico (1), oléico (10), linoléico (100), linolênico (200), (KODALI, 2002), (SCHNEIDER, 2002).

Tabela 5.1 – Composição percentual de ácidos graxos presentes na amostra dos óleos vegetais.¹

Óleo Vegetal	Ácido Palmítico	Ácido Esteárico	Ácido Oléico	Ácido Linoléico	Ácido Linolênico	Reatividade Relativa à Degradação Oxidativa ²
Milho	12,0	2,0	35,0	48,0	0,8	1,43
Soja	10,5	2,7	20,8	58,6	5,0	1,90
Canola	4,5	2,1	65,4	20,2	5,2	1
Algodão	22,0	2,0	17,0	56,7	0,4	1,60
Girassol	7,0	3,2	19,4	66,0	0,5	1,85

1. As porcentagens não somam os 100% devido à presença de outros componentes em quantidades menores não especificados.

2. Este é um valor calculado a partir dos ácidos esteárico, oléico, linoléico e linolênico usando a reatividade relatados em relação à oxidação de: 1/10/100/200 respectivamente. Cada uma das porcentagens é multiplicada pela reatividade correspondente. Depois o de menor valor assumiu 1 como reatividade relativa à degradação oxidativa (neste caso o óleo de canola) os demais valores foram padronizados em relação a este.

É conhecido que a taxa de reação global de um processo é a soma das diferentes taxas de reação individual de um processo. Cada óleo vegetal possui diferentes concentrações de ácidos graxos, cada um com uma taxa de oxidação especial e diferente. A taxa de oxidação total é aproximadamente equivalente à soma das taxas de oxidação da composição fracionária (esteárico e palmítico), oléico, linoléico e linolênico. Esta é apenas uma aproximação, dado que existem outros ácidos graxos insaturados não identificados, presentes em concentrações muito baixas. Esta é a razão pela qual, diferentes óleos vegetais apresentam diferentes propriedades.

Os dados da Tabela 5.1 mostram que os óleos vegetais apresentam a seguinte tendência a oxidar:

Canola < Milho < Algodão < Girassol $\approx$ Soja

Enquanto o óleo de soja é um dos óleos vegetais de maior interesse para formulação de têmpera, ele tem quase duas vezes o potencial de oxidação do óleo de canola, que é o óleo mais estável neste estudo.

5.2. Resultados Obtidos Através do RMN

Após a realização do RMN H^1 a 200 e 400 MHz, e obtido os espectros de cada um dos óleos estudados, foram calculadas as áreas de cada um dos sinais de acordo como mostrado na Figura 4.3 e estes valores são mostrados nas Tabelas 5.2 (200 MHz) e Tabela 5.3 (400 MHz).

Tabela 5.2 – Valor da área do espectro RMN H^1 (200 MHz).

Óleos Vegetais	a	b	c	d	e	f	g	i + h	j	k
Canola	7,6	1,1	53,0	7,0	10,8	6,0	2,5	3,8	1,5	6,7
Girassol	7,8	1,0	51,5	7,3	10,9	5,9	2,9	3,8	1,6	7,3
Algodão	8,5	0	52,7	8,2	9,0	6,1	3,2	4,0	1,5	6,8
Milho	8,3	0,8	52,7	7,1	10,1	5,9	2,8	3,8	1,6	6,9
Soja	7,8	1,2	50,5	7,2	10,3	6,1	3,8	3,9	1,6	7,7

Tabela 5.3 – Valor da área do espectro RMN H^1 (400 MHz).

Óleos Vegetais	a	b	c	d	e	f	g	i + h	j	k
Canola	7,9	0,3	66,2	7,6	12,5	6,9	1,9	4	1,1	7,7
Girassol	6,3	0,5	55,2	5,7	10,2	5,3	2,4	4	1,4	7,5
Algodão	7,1	0	55,4	6	8,2	5,6	2,8	4	1,4	7
Milho	6,4	0	55	6,2	9,1	5,6	2,4	4	1,4	7,4
Soja	5,3	0,2	52,7	6,4	8,9	6,4	3,5	4	1,4	8,2

Utilizando estes valores, foram calculados os índices de iodo, saponificação e acidez para cada um dos óleos vegetais estudados de acordo com as Equações 4.5, 4.6 e 4.8, respectivamente. Estes valores estão mostrados na Tabela 5.4. A tabela também apresenta os valores calculados pelos métodos convencionais, já citados anteriormente e os valores encontrados na literatura (CAMPESTRE, 1999).

Tabela 5.4 – Características físico-químicas dos óleos estudados.

Óleos Vegetais		Canola	Girassol	Algodão	Milho	Soja
Índice de Iodo (g I_2 /100g)	Encontrado na literatura	110-126	110-143	99-119	107-135	120-141
	Método Convencional	109	125	110	115	130
	RMN(200MHz)	110	118	110	113	125
	RMN(400MHz)	102	119	113	118	132
Índice de Acidez (mg KOH/g)	Encontrado na literatura	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
	Método Convencional	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
	RMN(200MHz)	0,77	0,78	0,77	0,77	0,78
	RMN(400MHz)	0,78	0,79	0,78	0,79	0,81
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	Encontrado na literatura	182-193	188-194	189-198	187-195	180-200
	RMN(200MHz)	191	189	199	189	193
	RMN(400MHz)	170	200	203	201	203

Para os índices de iodo tem-se quatro resultados apresentados, pelo método convencional, pelo RMN H^1 a 200 MHz e 400 MHz e o valor encontrado na literatura. Pelo método convencional vê-se que o índice de iodo variou de 109 até 130 g

I₂/100g, já por RMN H¹ 200 MHz, de 110 a 125 g I₂/100g, e por RMN H¹ 400 MHz, de 102 a 132 g I₂/100g, sendo sempre o menor valor para o óleo de canola e o maior valor para o óleo de soja. Entretanto, todos os valores de índice de iodo estão dentro dos valores encontrados na literatura.

Já para os índices de acidez, foram encontrados os valores de 0,77 e 0,78 mg KOH/g, para RMN H¹ 200 MHz, e de 0,78 a 0,81 mg KOH/g, para RMN H¹ 400 MHz. Pelo método convencional obteve-se 0,0 e 0,2 mg KOH/g para o óleo de soja. O resultado obtido pelo método convencional está dentro do encontrado na literatura. Os resultados encontrados pelo RMN H¹ foram diferentes, mas ambos apontaram o óleo de soja com maior índice de acidez.

Os índices de saponificação foram medidos por RMN H¹ 200 MHz (189 a 199 mg KOH/g) e por RMN H¹ 400 MHz (170 a 203 mg KOH/g). Os índices de saponificação medido a 200 MHz estão dentro dos valores encontrados na literatura, já o medido a 400 MHz possui alguns valores maiores, com diferença de até 3 mg KOH/g acima do encontrado na literatura para o óleo de soja por exemplo, e de 12 mg KOH/g abaixo do encontrado na literatura para o óleo de canola.

Por meio dos dados apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3, também foi possível calcular as porcentagens dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais. Foram calculados os ácidos oléico, linoléico, linolênico e saturados por meio das Equações 4.9 a 4.12 respectivamente. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Composição dos ácidos graxos nos óleos vegetais.

Óleos Vegetais		Canola	Girassol	Algodão	Milho	Soja
Oléico (%)	Encontrado na literatura ¹	53-70	14-35	13-44	24-42	19-30
	CG	65,4	19,4	17,0	35,0	20,8
	RMN (200MHz)	61,9	53,3	20,9	47,5	35,1
	RMN (400MHz)	66,7	58,3	23,2	38,4	18,5
Linoléico (%)	Encontrado na literatura ¹	15-30	55-75	33-59	34-62	44-62
	CG	20,2	58,6	56,7	48,0	58,6
	RMN (200MHz)	15,2	27,3	53,1	29,3	36,6
	RMN (400MHz)	20,2	30,6	50,0	42,9	47,4
Linolênico (%)	Encontrado na literatura ¹	5-13	< 0,3	0,1-2,1	< 2	4-11
	CG	5,2	0,5	0,4	0,8	5,0
	RMN (200MHz)	13,0	11,2	0	9,2	13,1
	RMN (400MHz)	3,7	7,4	0	0	3,6
Saturados (%)	Encontrado na literatura ¹	3,3-9,5	4-20	18-35	9,5-18	8,5-19,5
	CG	6,6	10,2	24,0	14,0	13,2
	RMN (200MHz)	9,9	8,2	26,0	14,0	15,2
	RMN (400MHz)	9,4	3,8	26,8	18,8	30,5

¹ Dados retirados da referência Campestre, 1999.

Os resultados apresentados pelo método convencional e pelo RMN H¹ 400 MHz apresentaram valores dentro do encontrado na literatura (Campestre 1999), o único que possui valores fora dos limites é o óleo de girassol. Os valores encontrados pelo RMN H¹ 200 MHz, nem sempre estão dentro dos valores encontrados na literatura, isso se deve ao espectro adquirido nesta resolução. Quanto maior for a resolução do RMN, melhor é a separação dos picos no espectro, facilitando a leitura da área de cada pico, como visto na Figura 4.3.

Segundo Guillén e Ruiz (2003), este método é válido, pois de um modo geral fornece resultados bons e de uma maneira mais rápida. Utilizando-se os resultados apresentados na Tabela 5.5, foi feita a mesma análise para os óleos vegetais

apresentados na Tabela 5.1 (resultados obtidos por cromatografia) para os valores dos ácidos obtidos por meio de RMN de 200 MHz e de 400 MHz, obteve-se os resultados apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.7.

Tabela 5.6 – Composição percentual de ácidos graxos presentes na amostra dos óleos vegetais obtidas através do RMN de 200 MHz.

Óleo Vegetal	Saturados	Ácido Oléico	Ácido Linoléico	Ácido Linolênico	Reatividade Relativa à Degradação Oxidativa
Milho	14,0	47,5	29,3	9,2	1,11
Soja	15,2	35,1	36,6	13,1	1,40
Canola	9,9	61,9	15,2	13,0	1
Algodão	26,0	20,9	53,1	0	1,17
Girassol	8,2	53,3	27,3	11,2	1,16

Tabela 5.7 – Composição percentual de ácidos graxos presentes na amostra dos óleos vegetais obtidas através do RMN de 400 MHz.

Óleo Vegetal	Saturados	Ácido Oléico	Ácido Linoléico	Ácido Linolênico	Reatividade Relativa à Degradação Oxidativa
Milho	18,8	38,4	42,9	0	1,37
Soja	30,5	18,5	47,4	3,6	1,65
Canola	9,4	66,7	20,2	3,7	1
Algodão	26,8	23,2	50,0	0	1,53
Girassol	3,8	58,3	30,6	7,4	1,49

Os dados da Tabela 5.6, que são relacionados ao RMN H^1 de 200 MHz, mostram que os óleos vegetais apresentam a seguinte estabilidade relativa para oxidar:

Canola < Milho < Girassol < Algodão < Soja

Já observando a Tabela 5.7, que é relacionada ao RMN H¹ de 400MHz, mostra que os óleos vegetais apresentam a seguinte estabilidade relativa para oxidar:

Canola < Milho < Girassol < Algodão < Soja

Ambos os resultados apresentados por RMN H¹ mostraram a mesma sequência de óleos vegetais, sendo que a única diferença em relação ao resultado por cromatografia gasosa (Tabela 5.1) é a inversão do óleo de girassol com o de algodão, vindo primeiro o óleo de algodão e depois o óleo de girassol. Todos os resultados relacionados aos ácidos graxos, apresentaram o óleo de canola como o mais estável e o óleo de soja como o de maior potencial a oxidar.

5.3. Viscosidade

Além da estabilidade oxidativa, uma das mais importantes propriedades físicas de qualquer potencial fluido de têmpera, incluindo os óleos vegetais, é a sua relação viscosidade/temperatura. Para os óleos vegetais, a viscosidade geralmente aumenta com o comprimento da cadeia de ácidos graxos de ésteres e diminui com a quantidade de insaturação em ésteres de ácidos graxos de cadeia alquila, (SANTOS; SANTOS; SOUZA, 2005). Fasina et al. (2006), estudaram o comportamento de viscosidade em função da temperatura de 12 óleos vegetais e encontraram que todos tem um aumento exponencial da viscosidade, com a diminuição da temperatura. Os dados obtidos para os óleos vegetais estudados e para os dois óleos minerais de têmpera estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resumo das propriedades de viscosidade determinadas para os óleos vegetais e minerais utilizados neste trabalho.

Viscosidade e Índice de Viscosidade	Óleos Vegetais					Óleos Minerais	
	Canola	Milho	Algodão	Soja	Girassol	Óleo Lento Micro Temp 157	Óleo Rápido Micro Temp 153 B
Viscosidade (cSt a 40 °C)	34,92	33,51	33,86	31,49	33,21	29,0	40,0
Viscosidade (cSt a 100 °C)	7,91	7,70	7,75	7,51	7,78	5,0	6,65
Índice de Viscosidade	209	211	211	220	218	96	121

As viscosidades dos diferentes óleos vegetais a 40 °C, embora diferentes, possuem valores aproximados e são razoavelmente semelhantes aos dos óleos de têmpera minerais. Em todos os casos, os valores do índice de viscosidade apresentados para os óleos vegetais (variando entre 209 - 220) na Tabela 5.8 foram aproximadamente o dobro dos valores obtidos para os óleos minerais (96 e 121), o que significa que a viscosidade do óleo mineral é muito mais sensível as variações de temperatura que qualquer um dos óleos vegetais em estudo. (Ambos os óleos minerais para têmpera foram formulados a partir de uma base parafínica e a maior viscosidade exibida pelo Micro Temp 153 B, em relação ao Micro Temp 157, é devida à presença de aditivo(s) aceleradores da taxa de resfriamento no óleo de têmpera). Embora estes dados sugiram que qualquer um dos óleos vegetais avaliados podem ser utilizados com um impacto mínimo sobre a viscosidade, a estabilidade oxidativa pode ser substancialmente afetada.

5.4. Curvas de Resfriamento

O Micro Temp 157 é um óleo convencional, não acelerado, de base parafínica, Micro Temp 153 B é um óleo rápido, acelerado, também de base parafínica. Os óleos de têmpera convencionais normalmente apresentam prolongado filme de vapor, comportamento que prejudica o endurecimento de aços de baixa temperabilidade. Esta situação requer a utilização de um óleo "rápido" para têmpera, que contém um aditivo (cuja função é acelerar a taxa de resfriamento) para

facilitar o molhamento da superfície e, por conseguinte, a ruptura da manta de vapor em torno do aço durante o primeiro estágio, acelerando assim o resfriamento na primeira etapa do processo de resfriamento do aço.

Durante este trabalho, foi também notado que, nenhum filme de vapor ou núcleos de ebulição foram observados no processo para qualquer um dos óleos vegetais utilizados neste trabalho. Só resfriamento convectivo foi observado, isso é razoável, já que os óleos vegetais não apresentam ebulição.

As formas das curvas de resfriamento para os óleos vegetais mostrados, nas Figuras 5.1 a 5.5 são explicados. A sonda que estava imersa no óleo em uma temperatura de 850 °C requer um tempo finito, apesar de curto, para o centro do termopar sentir os efeitos de resfriamento que ocorrem na superfície do metal. Isso depende principalmente da condutividade térmica do material da sonda, Inconel 600, e um pouco menos do tempo de resposta do termopar. Para cada óleo vegetal e em cada temperatura, o tempo de espera foi de aproximadamente 3 segundos.

Figura 5.1 – Curvas de resfriamento (A) Tempo x temperatura, (B) Taxa de resfriamento x temperatura. Temperatura do banho de 40 °C.

Figura 5.2 – Curvas de resfriamento (A) Tempo x temperatura, (B) Taxa de resfriamento x temperatura. Temperatura do banho de 60 °C.

Figura 5.3 – Curvas de resfriamento (A) Tempo x temperatura, (B) Taxa de resfriamento x temperatura. Temperatura do banho de 80 °C.

Figura 5.4 – Curvas de resfriamento (A) Tempo x temperatura, (B) Taxa de resfriamento x temperatura. Temperatura do banho de 100 °C.

Figura 5.5 – Curvas de resfriamento (A) Tempo x temperatura, (B) Taxa de resfriamento x temperatura. Temperatura do banho de 120 °C.

Para melhor visualização das curvas apresentadas nas Figuras 5.1 a 5.5, construiu-se uma tabela para cada temperatura de banho, Tabelas 5.9 a 5.13, mostrando os valores dos principais parâmetros críticos. Deve-se notar que, apesar de nenhum filme de vapor ser observado, as tabelas mostram dados que podem parecer corresponder a este estágio do resfriamento. Isso se deve ao sistema de aquisição de dados utilizado para análise da curva de resfriamento. No entanto, os

parâmetros de resfriamento podem ser diretamente comparados ao óleo de tâmara mineral, nas mesmas condições de análise. Por exemplo, não houve t_{A-B} (tempo de transição do filme de vapor para nucleação de bolhas para qualquer um dos óleos vegetais estudados. Portanto, o chamado CR_{DHmin} é um valor fisicamente insignificante para os óleos vegetais. Os valores de t_{A-B} para os óleos vegetais variam de 3 a 4 segundos, que é o tempo necessário para retirar a sonda do forno, mergulhar no óleo e o termopar localizado no centro da sonda responder as variações de temperaturas.

Tabela 5.9 – Tabela dos parâmetros de resfriamento obtidos a uma temperatura de banho a 40 °C e sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento a 40 °C	Óleos Vegetais					Óleos Minerais	
	Canola	Milho	Algodão	Soja	Girassol	Óleo Lento	Óleo Rápido
						Micro Temp 157	Micro Temp 153 B
t_{A-B} (s)	3,8	3,3	3,3	3,8	3,8	12,0	9,5
T_{A-B} (°C)	830,0	837,7	835,0	826,5	830	649	695
CR_{DHmin} (°C/s)	19,4	14,6	20,0	20,6	16,3	24,3	24,3
CR_{max} (°C/s)	82,8	76,3	82,8	76,3	81,2	72,9	93,6
T_{CRmax} (°C)	643,2	620,7	646,2	642,0	648,0	576	602
CR_{700} (°C/s)	77,0	72,0	72,0	65,0	74,0	20,7	24,3
CR_{300} (°C/s)	11,9	12,4	15,1	14,6	14,6	6,0	4,8
CR_{200} (°C/s)	2,2	3,3	1,6	2,2	2,7	2,4	2,4
$t_{300°C}$ (s)	15,5	15,0	14,8	16,0	14,5	29,5	24,2
$t_{200°C}$ (s)	30,3	29,5	29,0	31,5	29,3	51,0	51,0

Tabela 5.10 – Tabela dos parâmetros de resfriamento obtidos a uma temperatura de banho a 60 °C e sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento a 60 °C	Óleos Vegetais					Óleos Minerais	
	Canola	Milho	Algodão	Soja	Girassol	Óleo Lento	Óleo Rápido
						Micro Temp 157	Micro Temp 153 B
t_{A-B} (s)	3,8	3,3	3,3	3,8	3,8	11,0	8,5
T_{A-B} (°C)	830,0	837,7	835,0	826,5	830	652,3	703,4
CR_{DHmin} (°C/s)	19,4	14,6	20,0	20,6	16,3	20,7	29,2
CR_{max} (°C/s)	90,9	81,7	79,5	81,2	87,6	71,7	97,3
T_{CRmax} (°C)	686,0	668,4	648,9	673,6	677,2	550,8	598,8
CR_{700} (°C/s)	86,0	77,0	75,0	75,0	86,0	25,0	29,0
CR_{300} (°C/s)	11,4	12,4	14,0	11,4	11,4	4,9	6,0
CR_{200} (°C/s)	2,7	2,7	2,1	2,7	2,2	2,4	1,2
$t_{300°C}$ (s)	15,3	15,0	15,5	15,8	15,3	29,3	24,0
$t_{200°C}$ (s)	34,0	32,3	34,0	35,8	33,5	52,0	48,8

Tabela 5.11 – Tabela dos parâmetros de resfriamento obtidos a uma temperatura de banho a 80 °C e sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento a 80 °C	Óleos Vegetais					Óleos Minerais	
	Canola	Milho	Algodão	Soja	Girassol	Óleo Lento	Óleo Rápido
						Micro Temp 157	Micro Temp 153 B
t_{A-B} (s)	3,8	3,3	3,3	3,8	3,8	10,5	8,5
T_{A-B} (°C)	830,0	837,7	835,0	826,5	830	651,1	705,8
$CR_{DH\ min}$ (°C/s)	19,4	14,6	20,0	20,6	16,3	21,9	30,4
CR_{max} (°C/s)	89,8	79,5	75,2	77,4	87,1	71,7	97,3
T_{CRmax} (°C)	703,7	662,0	638,3	693,3	695,4	573,3	626,1
CR_{700} (°C/s)	89,8	76,0	70,3	76,0	84,0	25,0	34,0
CR_{300} (°C/s)	8,7	13,0	15,1	3,8	10,3	4,9	6,1
CR_{200} (°C/s)	2,7	3,8	3,8	2,7	2,7	3,6	2,4
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	17,3	18,8	16,3	23,8	16,0	29,3	24,3
$t_{200^{\circ}C}$ (s)	42,5	39,0	40,0	49,3	40,5	54,5	51,5

Tabela 5.12 – Tabela dos parâmetros de resfriamento obtidos a uma temperatura de banho a 100 °C e sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento a 100 °C	Óleos Vegetais					Óleos Minerais	
	Canola	Milho	Algodão	Soja	Girassol	Óleo Lento	Óleo Rápido
						Micro Temp 157	Micro Temp 153 B
t_{A-B} (s)	3,8	3,3	3,3	3,8	3,8	10,5	8,8
T_{A-B} (°C)	830,0	837,7	835,0	826,5	830	646,8	697,3
$CR_{DH\ min}$ (°C/s)	19,4	14,6	20,0	20,6	16,3	24,3	34,0
CR_{max} (°C/s)	87,1	83,3	80,1	74,7	87,1	74,2	99,7
T_{CRmax} (°C)	689,4	652,0	678,4	687,5	681,8	560,5	606,1
CR_{700} (°C/s)	86,0	80,0	80,0	74,0	84,0	25,0	28,0
CR_{300} (°C/s)	3,8	3,8	3,8	4,3	4,3	6,1	4,9
CR_{200} (°C/s) ¹	1,1	1,6	2,7	-	2,7	1,2	2,4
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	22,3	19,0	23,5	32,0	21,3	30,3	25,0
$t_{200^{\circ}C}$ (s) ¹	52,0	49,3	53,3	>60,0	51,0	59,0	55,8

1. As propriedades de resfriamento a 200 °C são difíceis de se obter, tendo em conta a temperatura do banho relativamente alta.

Tabela 5.13 – Tabela dos parâmetros de resfriamento obtidos a uma temperatura de banho a 120 °C e sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento a 120 °C	Óleos Vegetais					Óleos Minerais	
	Canola	Milho	Algodão	Soja	Girassol	Óleo Lento Micro Temp 157	Óleo Rápido Micro Temp 153 B
t_{A-B} (s)	3,8	3,3	3,3	3,8	3,8	11,0	8,3
T_{A-B} (°C)	830,0	837,7	835,0	826,5	830	647,4	707,6
$CR_{DH\ min}$ (°C/s)	19,4	14,6	20,0	20,6	16,3	26,7	31,3
CR_{max} (°C/s)	85,5	80,1	83,3	75,2	82,3	74,2	97,3
T_{CRmax} (°C)	714,3	697,9	718,5	692,4	712,2	589,1	606,7
CR_{700} (°C/s)	85,0	80,0	78,0	74,0	81,0	23,0	35,0
CR_{300} (°C/s)	2,7	3,2	4,3	4,9	4,9	3,6	4,8
CR_{200} (°C/s) ¹	-	1,1	-	-	-	-	-
$t_{300°C}$ (s)	29,0	24,8	35,8	36,3	32,3	32,3	26,0
$t_{200°C}$ (s) ¹	>60,0	59,8	>60,0	>60,0	>60,0	>60,0	>60,0

1. As propriedades de resfriamento a 200 °C são difíceis de se obter, tendo em conta a temperatura do banho relativamente alta.

A taxa máxima de resfriamento CR_{max} (°C/s) e a temperatura em que ela ocorre, T_{CRmax} (°C), não variou significativamente com a variação da temperatura do banho em todos os óleos vegetais estudados nas diferentes temperaturas de banho.

Em geral, as propriedades de resfriamento dos óleos vegetais foram comparáveis entre si e é notável que somente ocorreu o resfriamento por convecção. Este perfil de resfriamento sugeriria que os óleos vegetais em geral, não necessitariam de aditivos para acelerar a taxa de resfriamento e seriam aceitáveis, para a têmpera de aços de baixa temperabilidade. As taxas de resfriamento, no entanto, se apresentaram um pouco mais altas do que o óleo mineral, especialmente na faixa de transição crítica da temperatura martensítica (300 °C), sugerindo que para aços de alta temperabilidade, eles não seriam adequados.

O Micro Temp 157 e Micro Temp 153 B se comportaram conforme o esperado. O óleo rápido apresentou menor tempo de filme de vapor e ambos os óleos apresentaram temperaturas mais baixas do que os óleos vegetais para as taxas de resfriamento máximas, embora o 153 B tenha sido um pouco mais lento, provavelmente devido à sua maior viscosidade.

É interessante notar, no entanto, que embora o tempo para esfriar a 300 °C ($t_{300^{\circ}\text{C}}$) e a 200 °C ($t_{200^{\circ}\text{C}}$) para os óleos vegetais fosse substancialmente menor em relação ao dos óleos minerais, as diferenças tornaram-se menores quando a temperatura do banho aumenta até 100 °C ou 120 °C, onde praticamente não houve diferença significativa entre os óleos vegetais e os óleos minerais. Isso é mais provável, devido à diferença de temperatura (ΔT) entre a superfície da sonda e do fluido de resfriamento uma vez que a força motriz para a refrigeração aumenta com o aumento ΔT . Embora existam outros fatores envolvidos, tais como a viscosidade do fluido, a diferença na viscosidade do fluido entre os diferentes óleos vegetais e os óleos minerais, se torna cada vez menos significativa com o aumento da temperatura, sendo provável que o efeito dominante aqui seja o efeito ΔT .

Observando-se as Tabelas 5.9 a 5.13 e, especialmente, as tabelas onde as temperaturas de banho são mais baixas, Tabela 5.9 (40 °C), Tabela 5.10 (60 °C) e a Tabela 5.11 (80 °C), as taxas de resfriamento a 300 °C (CR_{300}) são geralmente mais rápidas para os óleos vegetais avaliados em relação a qualquer um dos óleos minerais, lento ou rápido. Esta é uma observação importante, pois as taxas de resfriamento nesta faixa de temperatura são consideradas dentro do intervalo de temperatura martensítica de muitos aços de baixo ou médio carbono, o que então significaria que não se utilizaria os óleos na têmpera dessas ligas, especialmente se forem sensíveis a trinca, pois haveria a geração de grandes e indesejáveis tensões transformacionais. No entanto, estes dados indicam que um método de resolução de um potencial problema de tensões de transformação seria utilizar uma temperatura superior de banho, como 100 ou 120 °C (Tabelas 5.12 e 5.13), onde as diferenças nas taxas de resfriamento a 300 °C (CR_{300}) entre os óleos vegetais e óleos minerais não são tão grandes.

Os melhores desempenhos aconteceram a 60 °C para os óleos de canola, soja e girassol, e a 100 °C para os óleos de milho e os minerais e a 120 °C o óleo de algodão. Como mostra a Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Temperatura em que ocorre as taxas máximas de resfriamento para os óleos estudados.

Óleo Vegetal	Taxa máxima de resfriamento (°C/s)	Temperatura do banho (°C)
Canola	90.9	60
Milho	83.3	100
Algodão	83.3	120
Soja	81.2	60
Girassol	87.6	60
Micro Temp 157	74.2	100/120
Micro Temp 153 B	99.7	100

É necessário otimizar a temperatura do fluido de têmpera para que se minimize o risco de distorções e trincas. Isto é verdade se o fluido for um óleo mineral ou vegetal. No entanto, o aumento da temperatura do banho de resfriamento, o que potencialmente é útil, irá resultar em um potencial progressivamente maior de processos de degradação térmica e oxidativa. Embora isso possa ser realizado com sucesso com um óleo mineral, não é a opção mais desejável para os óleos vegetais, que são bem conhecidos por serem sensíveis à degradação térmica e oxidativa. Portanto, seria desejável identificar aditivos que pudessem transmitir uma curva de resfriamento (perfil de tempo e temperatura de têmpera), que permitisse atingir as propriedades físicas e mecânicas desejadas (resistência, dureza, etc) e ainda proporcionar menor tensão residual térmica de transformação.

Potencialmente, perfis ideais de resfriamento podem ser obtidos por meio de qualquer combinação ou adição de aditivos. Por exemplo, Rose (1940) investigou o efeito da adição de óleo vegetal em óleo mineral de têmpera. Em seu estudo, ele adicionou uma pequena quantidade (não quantitativamente relatado) de óleo de colza em um óleo mineral e descobriu que, misturando estes dois óleos diferentes, diferentes perfis de resfriamento eram possíveis. A adição de óleo de colza resultou em um resfriamento mais rápido do que para o óleo mineral e as taxas de resfriamento no regime de baixa temperatura não foram maiores. Isso seria esperado, pois os ácidos graxos e ésteres promovem uma forma de umidescimento

da superfície, provocando portanto um resfriamento mais rápido. Além disso, o objetivo em utilizar um óleo vegetal é substituir o óleo mineral, mais tóxico e não-biodegradável.

Outro método de modificar o perfil de resfriamento é variar a composição de ésteres pela mistura de uma gordura animal, com um óleo vegetal ou pela mistura de um óleo vegetal com um diéster ou com outras composições de ésteres biodegradáveis. Pop et al. (2006 e 2008), relatou a mistura de ésteres necessárias para viscosidades variáveis para o desenvolvimento de lubrificantes, mas os efeitos da mistura sobre os perfis da curva de resfriamento não foram relatados até agora.

5.5. Coeficiente de Transferência de Calor

A comparação dos coeficientes de transferência de calor, Tabela 5.15, para os óleos vegetais avaliados mostram que todos os óleos vegetais apresentaram desempenho comparável de transferência de calor nas temperaturas de 700 e 450 °C. Entretanto, ambos os óleos minerais, exibam transferência de calor a 700 °C substancialmente inferiores àqueles obtidos para os óleos vegetais, as propriedades de transferência de calor foram comparáveis na menor temperatura avaliada, 450 °C. Em média, os coeficientes de transferência de calor foram menores para a os óleos minerais, confirmando que os minerais apresentam, em geral, menor severidade de têmpera do que seria esperado para um óleo vegetal.

Tabela 5.15 – Parâmetros de resfriamento para temperatura de banho de 60 °C.

Óleos	Coeficiente de Transferência de Calor (W/m ² K)*		
	700°C	450°C	Valor médio
Milho	1919	1815	1867
Soja	1919	1810	1865
Algodão	1919	1970	1945
Canola	2158	1810	1984
Girassol	2158	1980	2069
Micro Temp 157 Óleo “Lento”	480	1790	1135
Micro Temp 153 B Óleo “Rápido”	719	2060	1390

* Estes dados foram calculados baseando-se no método proposto por Kobasko et al.,2010.

Os coeficientes de transferência de calor em função da temperatura central da sonda cilíndrica de Inconel 600 para os óleos estudados estão mostrados na Figura 5.6, para a temperatura de banho de 60 °C. Estes dados foram obtidos utilizando o programa comercial (HT-MOD), discutido anteriormente. Novamente se pode notar que, embora ambos os óleos minerais Micro Temp 157 (T 157) e Micro Temp 153 B (T 153B), apresentem filme de vapor, isto já não foi observado para qualquer um dos óleos vegetais avaliados neste estudo. Como esperado, o Micro Temp 157, óleo lento, exibiu uma duração de filme de vapor maior do que o óleo Micro Temp rápido 153 B. Além disso, o óleo Micro Temp 153 B exibiu coeficiente de transferência de calor significativamente maior em temperatura mais elevada do que o Micro Temp 157, que é comparável aos óleos vegetais avaliados.

Figura 5.6 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura central da sonda cilíndrica de Inconel 600 quando resfriada em uma série de óleos vegetais e dois óleos minerais a temperatura de 60 °C.

A comparação dos coeficientes de transferência de calor máximo exibido pelos óleos vegetais no presente estudo em ordem decrescente é:

Girassol > Milho > Soja > Canola > Algodão

Conforme calculado na Tabela 5.15 pelo método de Kobasko, uma maneira de comparar os valores obtidos para os coeficientes de transferência de calor, é determinar os coeficientes de transferência de calor a 700 e 450 °C e, em seguida, a média deles. Estas duas temperaturas têm significado metalúrgico na medida em que a 700 °C se aproxima da faixa de transformação da perlita em muitos aços e 450 °C se aproxima da temperatura de início da martensita (Ms). Assim, o coeficiente médio de transferência de calor entre 700 - 450 °C é uma medida da capacidade que um fluido de têmpera tem para endurecer um aço. Portanto, o coeficiente de transferência de calor médio entre 700 - 450 °C foi determinado para os óleos avaliados neste estudo e os resultados são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Coeficientes de transferência de calor médio entre 700 - 450 °C para os diferentes óleos vegetais e os dois óleos minerais (temperatura do banho de 60 °C).

Óleos	Coeficiente de Transferência de Calor ¹ (W/m ² K)		
	700 °C	450 °C	Valor médio ²
Milho	3409	1652	2530
Soja	3513	1617	2565
Algodão	3304	1565	2434
Canola	3565	1548	2556
Girassol	3739	1565	2652
Micro Temp 157 Óleo "Lento"	696	1061	878
Micro Temp 153 B Óleo "Rápido"	3130	1548	2339

1. Coeficientes de transferência de calor foram calculados utilizando HT-MOD
2. O valor médio foi calculado por: $[h_{700} + h_{450}]/2$

Assim os coeficientes médios de transferência de calor, obtidos pelo HT-MOD, seguem a seguinte ordem:

Micro Temp 157 < Micro Temp 153 B < Algodão < Milho < Canola < Soja < Girassol

Como esperado, o óleo mineral "lento" (Micro Temp 157) foi muito mais lento do que todos os outros óleos, que é, sem dúvida, influenciado pelo filme prolongado no processo de ebulição. Ao desestabilizar a camada de vapor formada

ao redor da superfície do metal quente, o coeficiente de transferência de calor médio nos processos de ebulição entre 700 e 450 °C foi consideravelmente aumentado. No entanto, todos os óleos vegetais apresentaram os maiores coeficientes de transferência de calor do que qualquer óleo de origem mineral, sendo o óleo de algodão, o que exibe o menor coeficiente de transferência de calor dentre os vegetais, enquanto que o de girassol apresenta o maior. O este resultado pode confirmar o resultado mostrado anteriormente na Tabela 5.15, onde o óleo de girassol também apresenta o maior coeficiente de transferência de calor médio.

Para melhor compreender e comparar as diferenças de severidade de têmpera e desempenho de têmpera, os coeficientes de transferência de calor para cada um dos óleos vegetais e os dois óleos minerais de têmpera foram calculados novamente pelo método computacional (HT-MOD) em três diferentes temperaturas de banho. As Figuras 5.7 a 5.9 ilustram os coeficientes de transferência de calor calculado para cada um dos meios de têmpera versus tempo decorrido após a imersão.

Figura 5.7 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo para uma temperatura de banho de 40 °C.

Figura 5.8 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo para uma temperatura de banho de 80 °C.

Figura 5.9 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo para uma temperatura de banho de 120 °C.

Os dados de coeficiente de transferência de calor também mostram que os óleos vegetais não apresentam o filme da camada de vapor exibido tanto pelo óleo convencional (Micro Temp 157) e pelo óleo rápido (Micro Temp 153 B). O óleo acelerado não só exibiu um curto período da camada vapor, mas o coeficiente de transferência de calor também é significativamente maior em um tempo ligeiramente mais curto do que o óleo mineral convencional em todas as três temperaturas de banho de temperatura estudadas: 40, 80 e 120 °C.

Nas temperaturas de banho de 40 e 120 °C, os coeficientes de transferência de calor máximo e os tempos em que ocorreu o valor máximo de todos os óleos vegetais no presente estudo foram aproximadamente comparáveis, mas não idêntico. É interessante notar que tanto a magnitude dos coeficientes de transferência de calor máximo para cada um dos óleos vegetais, à temperatura de banho de 80 °C e o tempo em que isto ocorreu foi significativamente diferente. Na temperatura de banho de 80 °C, os valores aproximados dos coeficientes de transferência de calor máximo ($W/m^2\text{°C}$) seguem a ordem:

Girassol (4000) > Canola (3800) > Milho (3700) > Algodão (3300) > Soja (3200)

Os tempos (s) em que o coeficiente de transferência de calor máximo ocorreu à temperatura de banho de 80 °C, foram aproximadamente entre 10 - 13 s, seguindo a ordem:

Algodão > Milho > Girassol > Soja > Canola

As Figuras 5.7 a 5.9 mostram que em todas as temperaturas, os coeficientes de transferência de calor máximos para os óleos vegetais foram intermediários entre o óleo de temperatura convencional e o óleo de temperatura acelerado. No entanto, com o aumento da temperatura, os coeficientes de transferência de calor máximo dos óleos vegetais ficaram muito mais perto do exibido pelo óleo convencional de temperatura. Os tempos em que os coeficientes de transferência de calor máximos ocorreram sempre eram substancialmente mais rápidos em todos os óleos vegetais do que nos óleos minerais.

O efeito da temperatura sobre os coeficientes de transferência de calor calculados para cada um dos diferentes óleos vegetais e os dois óleos minerais de têmpera, Micro Temp 153 B e Micro Temp 157 é mostrado nas Figuras 5.10 a 5.16. Em geral, estes dados mostram que há uma mudança relativamente pequena na magnitude do coeficiente de transferência de calor e o tempo para atingir o máximo coeficiente de transferência de calor, com temperaturas de banho de 40 a 120 °C nos cinco óleos vegetais avaliados. A magnitude dos coeficientes de transferência de calor nos óleos minerais, aumentaram com o aumento da temperatura, embora o tempo para atingir o máximo coeficiente de transferência de calor, praticamente não foi alterado.

Figura 5.10 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo de algodão, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.

Figura 5.11 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo de canola, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.

Figura 5.12 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo de girassol, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.

Figura 5.13 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo de milho, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.

Figura 5.14 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo de soja, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.

Figura 5.15 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo Micro Temp 153 B, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.

Figura 5.16 – Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para o óleo Micro Temp 157, para os banhos a 40, 80 e 120 °C.

Sendo o coeficiente de transferência de calor, um valor mais global que exprime melhor o processo de resfriamento, calculou-se também para a temperatura de 300 °C (pelo método proposto por Kobasko et al., 2010), para todos os óleos estudados, em todas as temperaturas de banho estudadas, e foram reunidos na

Tabela 5.17. O coeficiente depende basicamente de fatores como temperatura do banho, viscosidade do fluido e de como varia a viscosidade com a temperatura.

Assim, em termos de coeficiente de transferência de calor, os menores valores foram encontrados de uma maneira geral a 40 °C, sendo que os óleos de algodão e soja, por uma diferença de $\pm 6 \text{ W/m}^2\text{K}$ apresentaram os menores valores a temperatura de banho de 100 °C. Isso pode ser constatado na Figura 5.17.

Tabela 5.17 – Coeficientes de Transferência de calor para os óleos vegetais e minerais.

Óleos	Coeficiente de Transferência de Calor ($\text{W/m}^2\text{K}$)	Temperatura do banho (°C)				
		40	60	80	100	120
Canola	700	1919	2158	2398	2398	2398
	300	659	659	494	330	171
	Médio	1289	1408.5	1446	1364	1284.5
Milho	700	1679	1919	1919	2158	2158
	300	659	659	824	330	330
	Médio	1169	1289	1371.5	1244	1244
Algodão	700	1679	1919	1919	2158	2158
	300	824	824	988	330	330
	Médio	1251.5	1371.5	1453.5	1244	1244
Soja	700	1439	1919	1919	1919	2158
	300	824	659	330	330	330
	Médio	1131.5	1289	1124.5	1124.5	1244
Girassol	700	1919	2158	2158	2398	2398
	300	824	659	659	330	330
	Médio	1131.5	1408.5	1408.5	1364	1364
Micro Temp 157	700	480	480	719	719	719
	300	330	330	330	494	330
	Médio	405	405	524.5	606.5	524.5
Micro Temp 153B	700	480	719	959	719	959
	300	171	330	330	330	330
	Médio	325.5	524.5	644.5	524.5	644.5

Figura 5.17 – Coeficientes de transferência de calor médio em função das temperaturas de banho.

Dos sete óleos analisados, cinco apresentaram os maiores valores de coeficiente de transferência de calor a 80 °C. No caso do óleo de soja, o maior coeficiente de transferência de calor aconteceu a 60 °C e para o mineral lento (Micro Temp 157), a 100 °C.

De uma maneira geral verifica-se que os óleos vegetais apresentaram os maiores valores de coeficientes de transferência de calor, na ordem de 2 a 3 vezes maiores do que os coeficientes dos óleos minerais, indicando uma maior eficiência no processo de resfriamento.

O maior valor do coeficiente de transferência de calor médio encontrado para os óleos vegetais foi de 1453,5 W/m²K para o óleo de algodão a 80 °C, enquanto que para os minerais o maior valor foi de 644,5 W/m²K para o Micro Temp 153B, tanto a 80 °C como 120 °C.

5.6. Resultados Utilizando Antioxidantes

Dois antioxidantes foram utilizados para este estudo: Irganox L 57 e L 109. De acordo com Ciba Specialty Chemicals (1999), estes antioxidantes possuem melhores desempenhos quando utilizados em concentrações não superiores a 1 %. Assim, utilizou-se 1 % de cada um deles separadamente, uma combinação com 0,5 % de cada um, e uma outra combinação com 0,3 e 0,7 % dos antioxidantes, somente como tentativa de encontrar o melhor desempenho.

5.6.1. Viscosidade

As mudanças nas viscosidades dos fluidos em relação ao tempo de envelhecimento são fornecidas na Figura 5.18. Esses dados mostram que as combinações de antioxidantes mostrados na Tabela 4.1 prevêm a estabilização do óleo de soja em relação a esse produto sem nenhum antioxidante. Embora os resultados não tenham sido tão bons quanto o observado para as formulações comerciais de óleos minerais, dos antioxidantes avaliados, o Irganox L 109 foi mais eficaz do que o Irganox L 57 e nenhuma evidência de sinergismo entre os antioxidantes, foram observadas.

Figura 5.18 – Variação da viscosidade relativa do óleo de soja, contendo combinações de antioxidantes apresentados na Tabela 4.1, contra dois óleos minerais comerciais: Micro Temp 153 B e Micro Temp 157.

5.6.2. Curvas de Resfriamento

Os resultados da análise das curvas de resfriamento são resumidos na Tabela 5.18, juntamente com a correspondente alteração da viscosidade dos óleos vegetais antes e depois de 60 horas de oxidação. Os parâmetros das curvas de resfriamento mostrados incluem: taxa de resfriamento máxima (CR_{max}), a temperatura na taxa de resfriamento máxima ($T_{CR_{max}}$), taxa de resfriamento a uma temperatura central da sonda de 300 °C (CR_{300}), e tempo para esfriar a 300 °C (t_{300} °C) medidos no centro da sonda cilíndrica. Os valores antes e após 60 horas de oxidação, a variação em porcentagem (%), aumento (+) ou diminuição (-), também são indicados.

Tabela 5.18 – Comparação dos parâmetros de resfriamento a uma temperatura de banho de 60 °C e da viscosidade, antes e após 60 horas de envelhecimento.

	Óleos Vegetais / Blenda com Antioxidante						Óleos Minerais	
							Óleo Lento	Óleo Rápido
	Tempo de oxidação (h)	SO	SO1	SO2	SO3	SO4	Micro Temp 157	Micro Temp 153 B
Viscosidade a 40 °C (cSt)	0	31,49	32,97	33,15	33,03	33,27	29,00	40,00
	60	387,78	277,64	162,53	202,21	337,24	34,87	48,51
Variação (%)		+1131	+742	+390	+512	+913	+20,2	+21,2
CR _{max} (°C/s)	0	81,2	86,0	78,5	83,3	84,9	71,7	97,3
	60	64,4	66,5	82,8	77,4	67,6	79,0	97,3
Variação (%)		-20,7	-22,6	+5,5	-7,1	-20,4	+10,2	0
T _{CRmax} (°C)	0	673,6	682,7	647,4	677,2	676,0	550,8	598,8
	60	643,8	651,7	682,4	692,1	669,9	601,2	607,3
Variação (%)		-4,4	-4,5	+5,4	+2,2	-0,9	+9,2	+1,4
CR ₃₀₀ (°C/s)	0	11,4	12,4	9,7	12,4	13,0	4,9	6,0
	60	5,4	7,0	3,8	6,0	5,4	3,6	7,3
Variação (%)		-52,6	-43,5	-60,8	-51,6	-58,4	-26,5	+21,7
t _{300°C} (s)	0	15,8	15,0	16,3	15,8	14,8	29,3	24,0
	60	20,5	20,5	25,0	20,8	25,3	28,5	24,5
Variação (%)		+29,7	+36,7	+53,4	+31,6	+70,9	-2,7	+2,1

Os resultados das curvas de resfriamento, que foram obtidos a uma temperatura de banho de 60 °C, mostram que, em geral, a viscosidade do fluido aumenta (como também ilustrado na Figura 5.18) após a oxidação. O pior caso é o do óleo de soja sem antioxidantes, sendo que todas as formulações feitas com o óleo de soja, apresentaram aumento da viscosidade muito superiores a qualquer formulação comercial mineral derivada do petróleo. Os aumentos das viscosidades observadas para as formulações em óleo vegetal seguiram a seguinte ordem:

Soja puro (SO) > SO4 > SO1 > SO3 > SO2 >> Óleos Minerais

Os resultados para a taxa máxima de resfriamento foram muito interessantes e, surpreendentemente, não mostraram correlação com os grandes aumentos de

viscosidade. Os fluidos SO, SO1 e SO4 apresentaram uma diminuição de aproximadamente 20 % na taxa de resfriamento máxima após a oxidação. O fluido SO2 apresentou um aumento de 5,5 % e o fluido SO3 apresentou uma diminuição de 7,1 % na taxa máxima de resfriamento. Os dois fluidos minerais apresentaram ou nenhuma mudança ou um aumento de 10,2 %. As temperaturas onde ocorreram as velocidades máximas de resfriamento sofreram variação menor do que 10% e nenhuma diferença notável entre os óleos vegetais e minerais foi claramente observada. Dado o aumento da viscosidade muito significativo para os óleos vegetais após a oxidação, estes resultados foram inesperados.

A diminuição da taxa de resfriamento observada para os óleos vegetais oxidados quando a sonda estava a 300 °C variaram entre 50 a 60 % para todos os óleos vegetais, exceto para SO1 que exibiu redução um pouco menor, de 43,5 %. Um dos óleos minerais apresentou uma diminuição de 26,5 % (Micro Temp 157) e o outro (Micro Temp 153 B) apresentou um aumento na taxa de resfriamento de 21,7 %. Embora estas mudanças fossem de menor intensidade do que aquelas observadas para os óleos vegetais, estas variações parecem pequenas em comparação com o grande aumento da viscosidade obtido para os óleos vegetais.

O tempo para atingir 300 °C geralmente aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento, os óleos apresentam a seguinte ordem:

$$SO4 > SO2 > SO1 > SO3 > SO \gg \text{Micro Temp 153B}$$

O Micro Temp 157 apresentou uma redução mínima no tempo de resfriamento.

5.6.3. Coeficiente de Transferência de Calor

As curvas de resfriamento foram realizadas à similaridade das anteriores de acordo com o procedimento de ensaio ASTM D6200, neste caso a uma temperatura de banho de têmpera de 40 °C, com as diferentes formulações de óleo de soja (mostrados na Tabela 4.1) e também com os dois óleos minerais para propósitos

comparativos. Os coeficientes de transferência de calor em função do tempo e em função da temperatura da superfície são mostrados nas Figuras 5.19 a 5.22.

Figura 5.19 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo (esquerda) e em função da temperatura da superfície (direita), tempo de degradação de 0 h e temperatura do banho de 40 °C.

Figura 5.20 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo (esquerda) e em função da temperatura da superfície (direita), tempo de degradação de 24 h e temperatura do banho de 40 °C.

Figura 5.21 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo (esquerda) e em função da temperatura da superfície (direita), tempo de degradação de 48 h e temperatura do banho de 40 °C.

Figura 5.22 – Coeficiente de transferência de calor em função do tempo (esquerda) e em função da temperatura da superfície (direita), tempo de degradação de 60 h e temperatura do banho de 40 °C.

Observando os valores dos coeficientes de transferência de calor versus tempo conforme já comentado, observa-se que o óleo mineral convencional, não acelerado, Micro Temp 157, apresentou um período da camada de vapor mais longo do que o apresentado pelo óleo acelerado, Micro Temp 153 B, em função dos aditivos presentes. Este trabalho confirma o comportamento da curva de resfriamento

relatado anteriormente, mostrando que as formulações a base do óleo de soja não apresentam camada de vapor, mesmo com a presença dos aditivos.

A Tabela 5.19 resume o coeficiente de transferência de calor máximo, o tempo em que ele ocorre e a temperatura da superfície. O coeficiente de transferência de calor máximo para o óleo de soja puro, não oxidado, é significativamente menor do que os óleos de soja contendo antioxidantes e é menor do que o óleo acelerado, Micro Temp 153 B. A adição de um antioxidante ou uma mistura de antioxidantes aumenta significativamente o coeficiente de transferência de calor em relação ao óleo puro, por exemplo, a formulação SO4 sem oxidação (0 h) é 4170 W/m²°C indicando um aumento de 25 % em relação ao óleo de soja.

Tabela 5.19 – Resumo das propriedades do coeficiente de transferência de calor das diversas formulações a base do óleo de soja (temperatura do banho de 40 °C).

Fluido	Tempo de envelhecimento ¹					
	0 h			60 h		
	$h_{\max}$	T_s	$t_{h\max}$	$h_{\max}$	T_s	$t_{h\max}$
SO	3340	473	12	2391	610	13
SO1	3840	469	11	2402	469	13
SO2	3989	480	11	2859	475	11
SO3	4020	458	12	2920	515	11
SO4	4170	465	11	2416	515	12
MicroTemp 153 B	4000	544	15	4330	415	14
MicroTemp 157	3210	529	18	3243	572	16.5

1. Os parâmetros mostrados aqui são: $h_{\max}$ (W/m²°C) – maior coeficiente de transferência de calor no processo; T_s (°C) – temperatura da superfície em $h_{\max}$; $t_{h\max}$ – tempo para atingir $h_{\max}$.

O efeito da adição de antioxidantes sobre o tempo em que o coeficiente de transferência de calor máximo ocorre, não varia grandemente para as diferentes formulações de óleo de soja, ficando entre 11 e 12 segundos.

No entanto, a temperatura da superfície, onde o coeficiente de transferência de calor máximo ocorre é similar para ambos os óleos minerais, Micro Temp 153 B e Micro Temp 157, mas o tempo em que isso ocorre é um pouco maior do que para as formulações de óleo de soja. Como esperado, o Micro Temp 153 B e o Micro Temp

157 exibem o maior tempo, devido a camada de vapor presente nestes resfriamentos.

O envelhecimento dos diferentes óleos, mostrou uma diminuição geral no coeficiente de transferência de calor máximo a medida que o tempo do ensaio de oxidação aumenta, como seria esperado, pois a viscosidade do fluido aumenta.

Em comparação com a variação dos coeficientes de transferência de calor máximos observados para as formulações de óleo de soja com o aumento do tempo de envelhecimento, nenhum dos óleos minerais, Micro Temp 153 B e Micro Temp 157, exibiu diferença significativa no comportamento de resfriamento, o que é razoável, tendo em vista a mudança mínima de viscosidade observada durante o ensaio de envelhecimento para ambos os óleos, como mostrado na Figura 5.18.

Em geral, os coeficientes de transferência de calor diminuiu ao longo do processo de envelhecimento e aconteceu em temperaturas mais elevadas. Os óleos minerais possuem tempos maiores para obter o coeficiente de transferência de calor máximo. Isso é devido a presença de camada vapor que eles possuem no primeiro estágio.

Os óleos vegetais por degradarem mais ao longo do envelhecimento, apresentaram uma queda maior nos valores dos coeficientes de transferência de calor, o que já não foi observado para os óleos minerais em estudo.

5.7. Óleos Vegetais sem Aditivos Envelhecidos

A Tabela 5.20 contém os valores das viscosidades (medidas a 40 °C) dos cinco óleos vegetais estudados, sem a adição de nenhum antioxidante. Essas medidas foram tomadas antes e durante o ensaio de oxidação acelerado.

Tabela 5.20 – Viscosidade dos óleos vegetais conforme o tempo de envelhecimento (cSt a 40 °C).

Tempos de Envelhecimento (h)	0	12	24	36	48
Milho	33,51	46,98	74,69	121,68	163,13
Soja	31,49	41,07	52,76	94,99	119,67
Algodão	33,86	45,27	67,05	93,47	114,43
Canola	34,92	59,53	-	87,28	144,84
Girassol	33,21	54,44	55,69	74,60	106,99

O aumento da viscosidade deve ser entendido como parâmetro da medida de envelhecimento (oxidação). Assim os óleos que sofreram as maiores variações nesta medida foram os que mais oxidaram. Os dados da Tabela 5.20 são apresentados na Figura 5.23 de forma gráfica para uma melhor visualização. O gráfico contém os valores de viscosidade durante o processo de envelhecimento acelerado com duração total de 48 h, tanto para os óleos vegetais como para os óleos minerais, para fins de comparação. Pode se observar que o óleo de milho foi o que sofreu maior oxidação durante o processo de envelhecimento e o melhor resultado foi para o óleo de girassol, que ainda assim oxidou muito quando comparado aos óleos minerais estudados.

Figura 5.23 - Viscosidade versus tempo de envelhecimento para os óleos vegetais puros.

Das curvas de resfriamento adquiridas a 60 °C foram extraídos os valores para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor nos estados novo (sem envelhecimento) e envelhecido por 48 horas comparativamente aos minerais. A Tabela 5.21 contém a média do coeficiente de transferência de calor, nas faixas entre 300 a 400 °C e 650 a 750 °C, tanto no estado novo como envelhecido dos óleos vegetais.

Tabela 5.21 – Coeficiente de transferência de calor médio para temperatura do banho de 60 °C.

Coeficiente de Transferência de Calor (W/m²K)				
Condição do óleo	Novo		Envelhecido	
Temperatura (°C)	300 – 400	650 – 750	300 – 400	650 – 750
Algodão	319	1746	745	2083
Canola	906	1560	848	1953
Girassol	660	1627	1323	1997
Milho	314	1613	1455	1054
Soja	859	1630	389	1982
Micro Temp 157	1790	587		
Micro Temp 153 B	2060	705		

Os dados dos coeficientes de transferência de calor dos óleos vegetais novos da Tabela 5.21 mostram que todos os óleos vegetais exibem coeficientes de transferência de calor relativamente altos na região de temperaturas mais elevadas (650 - 750 °C), indicando a ausência do filme de ebulição. Os coeficientes de transferência de calor na região de temperatura mais baixa (300 - 400 °C) são bastante variáveis, sem tendências discerníveis. Por exemplo, na temperatura do banho de 60 °C, os óleos de milho e algodão são substancialmente mais lento do que o resfriamento do óleo de canola, girassol ou de soja. Como esperado, os óleos minerais exibiram um resfriamento lento a temperatura mais elevada, devido à película de vapor e resfriamento mais rápido a baixa temperatura, Micro Temp 153 B possui coeficientes de transferência de calor médio maiores do que o óleo de têmpera lento (ou convencional), Micro Temp 157.

Os coeficientes de transferência de calor médio dos óleos vegetais envelhecidos são mais difíceis de analisar. Primeiramente, porque há uma mudança relativamente pequena na transferência de calor se comparada a uma grande alteração na viscosidade do fluido. Isto indica que, embora a viscosidade do óleo vegetal de têmpera pode aumentar, as propriedades de transferência de calor no geral não apresentam uma mudança correspondentemente grande. A variabilidade nas duas regiões de temperatura, (650 - 750 °C) e (300 - 400 °C), seguem a mesma tendência observada para os óleos novos e envelhecidos.

5.8. Resultados do Tratamento Térmico

5.8.1. Dureza

A dureza inicial da amostra do aço AISI 4140, no estado como recebido, para o diâmetro de 1" foi de 30 HRC no centro e 31 HRC na superfície. A Tabela 5.22 mostra os valores das durezas encontradas nas diferentes posições ao longo do raio, após o tratamento térmico de têmpera.

Tabela 5.22 – Dureza do aço 4140.

Óleo Vegetal	Centro	¼ do raio	½ do raio	¾ do raio	superfície
Milho	53	53	53	54	53
Canola	52	52	52	53	53
Girassol	55	54	55	54	54
Soja	56	55	55	55	54
Micro Temp 157	55	55	55	55	53
Micro Temp 153 B	52	52	53	54	53

Os valores da tabela foram colocados em forma de gráfico para melhor visualização (Figura 5.24). Nesta figura, zero (0) cm é o centro da amostra e 2,54 cm (1"), a superfície.

Figura 5.24 – Dureza do aço 4140 (Rockwell C).

Como pode ser observado, a maior variação de dureza encontrada nas amostras temperadas foi de 2 HRC para as amostras temperadas nos óleos de soja, Micro Temp 157 e Micro Temp 153 B, sendo que a amostra temperada no óleo de soja foi a que apresentou a maior medida de dureza entre todas, medindo 56 HRC no centro da amostra. A menor variação entre a menor e maior medida de dureza foi de 1 HRC, encontrada para as demais amostras que foram temperadas nos óleos de girassol, milho e canola. Calculando-se o desvio padrão para os valores mostrados na Tabela 5.22, temos 1,17 como o desvio padrão encontrado, as amostras com variação de 1 HRC entre suas medidas possui diferença menor do que a encontrada para o desvio padrão, enquanto que as que possuem diferença de 2 HRC possuem diferenças maiores do que o desvio padrão.

As amostras temperadas nos óleos de soja e Micro Temp 157 apresentaram dureza invertida. De acordo com Arimoto et al. (2000), dureza invertida é um fenômeno que acontece em diversas classes de aços, onde a dureza é maior no centro do que na superfície, em uma dada seção transversal da peça. Na dureza invertida, há ocorrência da formação de perlita e bainita na superfície, e conforme se avança ao centro da peça, há o surgimento da martensita. A dureza invertida é causada por um lento resfriamento no estágio do filme de vapor, em uma faixa de

temperatura, cuja velocidade deveria ser maior para evitar a formação da perlita e assim promover o endurecimento da superfície.

Todas as amostras obtiveram as durezas entre 52 e 56 HRC, indicando que obtiveram entre 90 e 99 % de martensita. Sendo a amostra temperada no óleo de canola a que obteve as menores medidas de dureza (entre 52 e 53 HRC), indicando menor porcentagem de martensita em relação às outras amostras temperadas.

Em geral, para uma mesma distância do raio as amostras temperadas nos óleos vegetais apresentaram a seguinte ordem de maiores durezas:

Soja > Girassol > Milho > Canola

A amostra temperada no óleo de soja apresentou a maior dureza, o óleo de soja também foi o óleo que apresentou maior índice de viscosidade, maior índice de iodo e maior tendência à oxidação. A mesma ordem encontrada para as amostras que apresentaram maiores durezas, também encontramos para o índice de viscosidade:

Soja (220) > Girassol (218) > Milho (211) > Canola (209)

para o índice de iodo:

Soja (130) > Girassol (125) > Milho (115) > Canola (109)

e para a tendência a oxidação:

Soja (1,90) > Girassol (1,85) > Milho (1,43) > Canola (1)

A amostra temperada no óleo de soja foi a amostra que apresentou as maiores medidas de dureza e ao mesmo tempo a única amostra temperada em óleo vegetal que apresentou dureza invertida, o óleo de soja segundo o método proposto por Kobasko, também é óleo vegetal que apresentou o menor coeficiente de transferência de calor.

5.8.2. Micrografia

As Figuras 5.25 a 5.36 exibem as microestruturas obtidas com o tratamento empregado, em todas as imagens podemos observar a presença de martensita nas amostras temperadas.

Figura 5.25 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de milho (centro da amostra – 500x).

Figura 5.26 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de milho (superfície da amostra – 1000x).

Figura 5.27 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de canola (centro da amostra – 500x).

Figura 5.28 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de canola (superfície da amostra – 1000x).

Figura 5.29 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de girassol (centro da amostra – 500x).

Figura 5.30 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de girassol (superfície da amostra – 1000x).

Figura 5.31 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de soja (centro da amostra – 500x).

Figura 5.32 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo de soja (superfície da amostra – 1000x).

Figura 5.33 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo Micro Temp 157 (centro da amostra – 500x).

Figura 5.34 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo Micro Temp 157 (superfície da amostra – 1000x).

Figura 5.35 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo Micro Temp 153 B (centro da amostra – 500x).

Figura 5.36 – Microscopia ótica do aço 4140 temperado no óleo Micro Temp 153 B (superfície da amostra – 1000x).

6. Conclusões

Os resultados apresentados pelos métodos convencionais para os índices de iodo, acidez e saponificação são mais confiáveis dos que os resultados obtidos pelo RMN H^1 , embora os resultados apresentados pelo RMN H^1 principalmente o de 400 MHz foram satisfatórios, fornecendo em um só experimento, vários dados úteis na análise dos óleos vegetais estudados.

O RMN H^1 também apresentou resultados satisfatórios para os ácidos graxos que convencionalmente são obtidos pela cromatografia gasosa. Os resultados apresentados pelo RMN H^1 400 MHz foram melhores do que os apresentados pelo RMN H^1 200 MHz. Todos os resultados apresentados pela cromatografia gasosa e pelo RMN H^1 400 MHz estão dentro dos resultados apresentados pela literatura, com exceção dos valores encontrados para o óleo de girassol.

Os resultados da análise dos ácidos graxos indicaram o óleo de canola como o óleo de menor tendência a sofrer oxidação, seguido dos óleos de milho, algodão e girassol, sendo o óleo de soja o que possui o maior potencial a oxidar durante a sua utilização. Quando comparada as viscosidades dos óleos antes e após o processo de envelhecimento acelerado, diferentemente do que se esperava, foi o óleo de milho que sofreu maior oxidação, seguido do óleo de canola, soja e algodão, e o melhor resultado foi apresentado pelo óleo de girassol. Isso se deve aos constituintes presentes nos óleos não identificados pela cromatografia gasosa, que embora estejam presentes em menor escala, eles influenciaram o resultado final do processo de envelhecimento.

Analisando a viscosidade dos óleos vegetais, todos eles apresentaram valores próximos tanto a temperatura de 40 °C quanto de 100 °C, sendo que o índices de viscosidade apresentaram valores superiores aos encontrados para os óleos minerais estudados, indicando que os óleos vegetais são menos sensíveis a variações de temperatura do que os óleos minerais.

As curvas de resfriamento mostraram que os óleos vegetais não apresentaram o primeiro estágio da curva de resfriamento, ou seja a camada de vapor. As curvas também mostraram que quanto maior a temperatura do banho

utilizada, mais as curvas obtidas para os óleos vegetais se aproximaram das curvas obtidas pelos óleos minerais estudados.

As curvas onde mostram os coeficientes de transferência de calor em relação ao tempo, também comprovam a inexistência do primeiro estágio para os óleos vegetais. Os valores apresentados pelos óleos vegetais podem ser comparados próximos um dos outros, e as suas magnitudes estão entre as apresentadas pelos óleos minerais, sendo o óleo Micro Temp 153 B o que possui maiores valores e o Micro Temp 157 menores valores. Os óleos vegetais foram os que sofreram menores variações nas curvas de coeficiente de transferência de calor quando modificada a temperatura do banho.

Os estudos utilizando aditivos antioxidantes no óleo de soja, mostram que a adição de antioxidantes melhorou o desempenho do óleo de soja no processo de envelhecimento, mostrando o óleo de soja puro como o que sofreu maior oxidação e o óleo em que foi adicionado 1 % de Irganox L 109 o que apresentou o melhor resultado, mesmo assim a oxidação sofrida por este óleo, foi superior as mudanças apresentadas pelos óleos minerais.

Analisando as curvas de resfriamento para o óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos e os coeficientes de transferência de calor, pode-se observar que mesmo adicionando aditivos ao óleo de soja, ele continua não apresentando o primeiro estágio da camada de vapor, e que os valores encontrados para os dados da curva de resfriamento e para os coeficientes de transferência de calor são semelhantes ao óleo de soja puro.

Pelo tratamento térmico de têmpera realizado, foi obtido martensita superior a 90 % em todas as amostras do aço AISI 4140 resfriadas tanto nos óleos minerais quanto nos óleos vegetais. Sendo a maior dureza encontrada para a amostra temperada no óleo de soja e a menor para a temperada no óleo de canola, embora as variações de dureza entre o centro e a superfície e entre uma amostra e outra sejam pequenas. Esses dados mostram que os óleos vegetais podem ser utilizados como meio de resfriamento para têmpera, porém o descarte por oxidação será realizado em um período de tempo inferior ao tempo de utilização dos óleos minerais.

Referências Bibliográficas

ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z.; LIU, Z. S.; PEREZ, J. M. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Thermochimica Acta**, n. 364, p. 87-97, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 94 – 02**: Standard Test Methods for Saponification Number of Petroleum Products. 2002. 8 p.

_____. **A255**: Standard Test Methods for Determining Hardenability of Steel. 2007. 26 p.

_____. **D2270**: Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 and 100 °C. 2004. 6 p.

_____. **D6200 – 01**: Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Quench Oils by Cooling Curve Analysis. 2007, 6 p.

_____. **D6482 – 06**: Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Aqueous Polymer Quenchants by Cooling Curve Analysis with Agitation (Tensi Method). 2011, 8 p.

_____. **E18 – 11**: Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials, 2011, 37p.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 2. ed. Viçosa: UFV, p. 416, 1999.

ARIMOTO, K; HUANG, D; LAMBERT, D.; WU, W. T. Computer prediction and evaluation of inverse quench-hardening of steel, **Heat Treating Conference & Exposition**, St. Louis, Missouri, p. 737-746, 2000.

ARONOV, M. A.; KOBASKO, N. I.; POWELL, J. A.; HERNANDEZ-MORALES, J. B. Correlation between Grossmann H – Factor and generalized biot number Bi_V , **Proceedings of the 5th WSEAS International Conference on Heat and Mass Transfer (HMT'08)**, Acapulco, Mexico, January 25-27, 2008.

ASM HANDBOOK – Metallography and Microstructures, ASM International, v. 9, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10441**: Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. 2007, 19 p.

_____. **NBR 14248**: Produtos de petróleo - Determinação do número de acidez e de basicidade - Método do indicador. 2009, 15 p.

_____. **NBR 14358**: Produtos de petróleo - Cálculo do índice de viscosidade a partir da viscosidade cinemática. 2005, 12 p.

AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; SILVA, M. A. A. P. Minimization of peroxide formation rate in soybean oil by antioxidant combinations. **Food Research International**, v. 37, p. 689-694, 2004.

BARROS, A. M. C. Disponível em:
<http://www.socil.com.br/coelhos/salatecnica_antioxidantes>. Acesso em: 15 fev. 2010.

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

BERGEN, R. T. Von. The control and monitoring of polymer quenchant systems. **Heat Treatment of Metals**, n. 2, p. 37-42, 1991.

BODIN, J.; SEGERBERG, S. Measurement and evaluation of the power of quenching media for hardening, **Heat Treatment of Metals**, v. 20, n. 1, p. 15-23, 1993.

CAMPESTRE Ind. e Com de óleos vegetais LTDA. Disponível em:
<www.campestre.com.br>. Acesso em: 07 dez. 2012.

CANALE, L. C. F.; CANALE, A. C.; CRNKOVIC, O. R.; **Heat treatment technology**. abr., 1995.

CANALE, L. C. F. **Estudos de sistemas laboratoriais de agitação para fluidos de têmpera**. 1999. Tese apresentada como parte dos requisitos para o concurso de Livre Docência do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia de São Carlos da USP, p. 63, 1999.

CHASAN, D. E. Oxidative stabilization of natural oils. Technical Development Manager Additives For Lubricants, **Ciba Additives**, Ardsley, NY, 1994.

CHIAVERINI, V. **Tratamentos térmicos das ligas ferrosas**. São Paulo, 1985.

CHIEN, J. Y. The dirt on environmentally friendly fluids. **Hydraulic & Pneumatics**, v. 49, n. 5, p. 46-48, May, 1996.

CHRISTIE, W. W. **Gas Chromatography and Lipids: A Practical Guide**, The Oily Press, Bridgwater, United Kingdom, p. 11-27, 69, 1989.

Ciba Specialty Chemicals (1999). Data Notes, Issue No. 12.

DOMINGUES, R. F.; BIDOIA, E. D. **Avaliação da biodegradação e do descarte de óleo lubrificante automotivo**. Disponível em:
<www.biologico.sp.gov.br/biologico/v68_supl_raib/318.PDF>. Acesso em: 3 mar. 2010.

EICHENBERGER, H. F. Biodegradable hydraulic lubricant – An overview of current developments in central Europe. **SAE Technical Paper Series**, Paper Number 941759, 1991.

Especificação Técnica Itapema. Disponível em:
<www.acositapema.com.br/esp_tecnica.asp>. Acesso em: 20 jun. 2012.

FARAH, A. F. **Caracterização de óleos vegetais como alternativa para meios de resfriamento utilizados no tratamento térmico de têmpera**. 2002. Tese (Doutorado) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FARMACOPÉIA Brasileira; 3. ed., Atheneu Editora São Paulo Ltda, 1977.

FASINA, O. O.; HALLMAN, H.; CRAIG-SCHMIDT, M.; CLEMENTES, C. 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.

GATTO, V. J.; MOEHLE, W. E.; COBB, T. W.; SCHNELLER, E. R. Oxidation fundamentals and its application to turbine oil testing. **Journal of ASTM International**, v. 3, n. 4, Paper ID JAI13498, Apr., 2006.

GLANCY, J. L.; KNOWLTON, S.; BENSON, E. R. Development of a high oleic soybean oil-based hydraulic fluid. **SAE Technical Paper Series**, Paper Number 981999, Sept., 1998.

GRUPP, V. H. Biologisch abbaubare schmierstoffe: Eine kritische durchsicht der literatur und betreibserfahrungen. **VGB Kraftwerkstechnik**, v. 77, n. 1, p. 56-60, 1997.

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**, 105, p. 688-696, 2003.

HAROLD, S.; Biodegradability: review of the current situation. **Freedom CA: Lubrizol Corporation**, 1993.

HELLÍN, L. C.; CLAUSELL, M. P. R. Incidencia de la fritura en la Composición de la fracción lipídica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro Pais, **Anal. Bromatol.**, v. 36, n. 1, p. 5-31, 1984.

HENRY, J. A. Composition and toxicity of petroleum products and their additives. **Human & Experimental Toxicology**, 17, p. 111-123, 1998.

HONARY, L.; BOECKENSTEDT, R. **Making a case for soy-based lubricants**. **Lubrication Engineering**, v. 54, n. 7, p. 18-20, 1998.

HYDRICK, J. H. Synthetic vs. vegetable. *Lubr. World*, p. 25-26, May, 1995.

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

JONES, N. Managing used oil. **Lubes 'n' Greases**, v. 2, n. 6, p. 20-21, 1996.

KOBASKO, N. I.; TOTTEN, G. E. Design of the industrial quenching processes, **Transactions of Materials and Heat Treatment**, v. 25, n. 5, p. 527-530, 2004.

KOBASKO, N. I. Hardness and structure prediction at the core of any steel part using Jominy standard test, **Proceedings of the 5th WSEAS Int. Conf. on Heat and Mass Transfer (HMT'08)**, Acapulco, Mexico, Jan. 25-27, 2008.

KODALI, D. R. High Performance Ester Lubricants from Natural Oils, **Industrial Lubrication and Tribology**, v. 54, n. 4, p. 165-170, 2002.

KOBASKO, N. I.; SOUZA, E. C.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E.; Vegetable Oil Quenchants: Calculation and Comparison of the Cooling Properties of a Series of Vegetable Oils, **Journal of Mechanical Engineering – Strojnicki Vestnik**, v. 56, n. 2, p. 131-142, 2010.

LEMAR, R. L. Effects of thermal degradation on the lubrication properties of fluids. **American Society of Lubrication Engineers**, Preprint Number 67AM 7B-2, 1967.

LISCIC, B.; TENSI, H. M.; TOTTEN, G. E.; WEBSTER, G. M. Non-Lubricating Process Fluids: Steel Quenching Technology, **Fuels and Lubricants Handbook Technology, Properties, Performance and Testing**, G. E. Totten, S. R. Westbrook and R. J. Shah. Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, p. 587-634, 2003.

LOURY, M. Possible mechanisms of autoxidative rancidity, **Lipids**, v. 7, n. 10, p. 671-675, Oct., 1972.

MANG, T. Environmentally friendly biodegradable lube base oils – Technical and environmental trends in the European market. **Advances in Production and Applications of Lube Base Stocks. Proceedings of International Symposium**, p. 66-80, 1994.

Measuring rancidity in fats and oils. N.PAL – **Analytical Laboratories**. Disponível em:

<<http://www.ralstonanalytical.com/%5CFileUploads%5CInformation%5CQuality%20of%20Fats%20and%20Oils%2002.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2010.

MUSTOKOFF, M. M.; BAYLINSON, J. E. No case is too small. **Hydraulics & Pneumatics**, p. 35-37, Feb, 1995.

NETO, P. R. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

OHKAWA, S. et al. Oxidation and corrosion characteristics of vegetable-base biodegradable hydraulic oils. **SAE Technical Paper Series**, Paper Number 951038, 1995.

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.

PENHA, R. N.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E.; SARMIENTO, G. S., Simulation of Heat Transfer Properties and Residual Stress Analyses of Cooling Curves Obtained from Quenching Studies, **Journal of ASTM International**, v. 3, n. 5, Paper ID No. 13614, 2006.

POP, L.; PUSCAS, C.; BANDUR, G.; NUTIU, R. Lubricants Derived from Castor Oil and Synthetic Diesters Mixtures, **Annals of West University of Timisoara**, Series Chemistry, v. 15, n. 1, p. 55-64, 2006.

POP, L.; PUSCAS, C.; BANDUR, G.; VLASE, G.; NUTIU, R. Basestock Oils for Lubricants from Mixtures of Corn Oil and Synthetic Diesters, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, p. 71-76, Oct., 2008.

REDA, S. Y. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

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

REDA, S. Y.; COSTA, B.; SOSSELA R., **Determinação do índice de Acidez por RMN-H¹ do Biodiesel Etílico de Milho**. 2007. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/caracterizacao/23.pdf>>. Acesso em 25 de janeiro de 2010.

REMMELMANN, A.; MURRENHOFF, H. Environmentally acceptable hydraulic pressure media – New changes for mobile hydraulics. **SAE Technical Paper Series**, Paper Number 981515, Apr., 1998.

ROSE, A., Das Abkühlungsvermögen con Stahl-Abschreckmitteln, **Archiv**, für das Eisenhüttenwesen, v. 13, n. 8, p. 345-354, 1940.

ROSE, B.; HONARY, L. A report on the field test performance of a soybean-based hydraulic oil. **SAE Technical Paper Series**, Paper Number 982005, Sept., 1998.

SANTOS, J. C. et al. Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 419-428, 2004.

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

SARMIENTO, G. S.; GASTÓN, A.; VEGA, J. Inverse heat conduction coupled with phase transformation problems in heat treating process, **COMPUTATIONAL MECHANICS - New Trends and Applications**, E. Oñate and S.R. Idelsohn (Eds.), CIMNE, Barcelona, CD-Book, Part VI, Section 1, Paper 16, 1998.

SCHNEIDER, M. Government Industry Forum on Non-food Uses of Crops (GIFNFG 7/7) - Case Study Plant Oil Based Lubricants in Total Los san Potential Loss Applications, **Final Report prepared for P. Smith Network Manager**, 2002, University of York, England.

SILVA, F. A. M.; 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, São Paulo, jan./fev., 1999.

SOUZA, A. G.; SANTOS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; PRASAD, S. A Thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 265-273, Apr./June, 2004.

SOUZA, E. C.; **Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos antioxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera**, Dissertação (Mestrado) - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

STOFLEY, W. D. Oil analysis – A guide to choosing the proper recycling method for quench fluids. **Proceedings of International Heat Treating Conference: Equipment and Processes**, p. 323-326, April, 1994.

TENSI, H. M.; STEFFEN, E. Measuring of the Quenching Effect of Liquid Hardening Agents on the Basis of Synthetics, **Steel Res.**, v. 56, p. 489-496, 1985.

TENSI, H. M.; STICH, A. Characterization of polymer quenchants. **Heat Treating**, v. 25, n. 5, p. 25-29, May, 1993.

TENSI, H. M.; STICH, A.; TOTTEN, G. E. Fundamentals of quenching. **Metal Heat Treating**, p. 20-28, Mar./Apr., 1995.

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

TOTTEN, G. E.; WEBSTER, G. M.; ULISSES, C. Chemistry of quenching, In: **49º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais**, São Paulo, Anais, p. 242-253, 1994.

TOTTEN, G. E.; KLING, G. H.; REICHEL, J. Biodegradable hydraulic fluids: A review. **The sixth Scandanavian international conference on fluid power**, Finlande, p. 93-112, 1999.

TOTTEN, G. E.; WESTBROOK, S. R.; SHAH, R. J. **Fuels and lubricants handbook: Technology, properties, performance, and testing**. ASTM International, 2003.

TUMBRICK, M. B. Fluid care as a tool to improve the life time of biodegradable fluids in mobile hydraulic vehicles. **SAE Technical Paper Series**, Paper Number 981499, April, 1998.

VILLARES METALS, Aços para construção mecânica, Abr/2005. Disponível em: <www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/FT_40_VL40FO.pdf>. Acesso em: 20 set. 2012.