UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Daniel Komatsu

**Estudo do comportamento do óleo de soja
como fluido de têmpera na presença de aditivos
anticorrosivos**

São Carlos

2009

Daniel Komatsu

Estudo do comportamento do óleo de soja como fluido de têmpera na presença de aditivos anticorrosivos.

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

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

Orientador: Profa. Dra. Luralice de Campos Franceschini Canale.

São Carlos

2009

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.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Komatsu, Daniel

Estudo do comportamento do óleo de soja como fluido de têmpera na presença de aditivos anticorrosivos / Daniel Komatsu; orientador Lauralice de Campos Franceschini Canale -- São Carlos, 2009.

153 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo

1. Óleo de soja. 2. Corrosão. 3. Anticorrosivos. 4. Tratamento térmico de têmpera. I. Título.

Erratas

Página 43 - A **Figura 10 (BOYER, 1988)** não existe, ela foi retirada, porém, a citação permaneceu.

Página 90 - 4ª linha de baixo para cima na seguinte frase: "... em uma região de densidade de corrente **menor**, ele apresenta..." (no lugar de menor é a palavra **maior**).

Página 95 - 2ª linha de baixo para cima na seguinte frase: "...nas Figuras 22a e 22b **da superfície do latão antes e depois do teste potenciométrico**..." (a frase sublinhada não existe, ela foi colocada erradamente no meio da frase).

Página 100 – Na Figura 23 a legenda da curva na cor magenta não é **óleo de soja puro**, e sim, sem aditivo.

Página 105 – Na Figura 25 a legenda da curva na cor magenta não é **óleo de soja puro**, e sim sem aditivo.

Página 114 – Dentro da Tabela 8, 1ª linha e 2ª coluna, o valor correto é de 806-1540 cm⁻¹ e não como está escrito de **806-1860** cm⁻¹.

Página 115 – A formulação menos afetada pela oxidação foi 0,07% 2-mercaptobenzotiazol e 0,03% toliltriazol e não a formulação **0,05% 2-mercaptobenzotiazol e 0,05% toliltriazol** como escrito no texto.

Página 127 – 4ª linha de cima para baixo, na frase: "...Após os 10 s de teste, a curva do óleo de soja a 40 °C é a que apresenta a **menor** velocidade de resfriamento..." (a palavra certa no lugar da palavra grifada seria **maior**).

Página 127 – 2ª linha de cima para baixo, na frase: "...fluido a 120 °C é a que apresenta a **maior** velocidade de resfriamento..." (a palavra certa no lugar da palavra grifada seria **menor**).

Página 134 – No 2º parágrafo "Nas formulações sem envelhecimento (0h), o óleo de soja puro é o que apresenta a **menor** velocidade de resfriamento e a formulação 0,1% 2-mercaptobenzotiazol é o mais **rápido** no resfriamento." (no lugar da palavra grifada **menor** deve-se colocar a palavra MAIOR e no lugar da palavra grifada **rápido** deve-se colocar LENTO).

Página 135 – 1ª linha de cima para baixo na frase: "...a formulação mais **lenta** no processo de resfriamento é a 0,03% 2-mercaptobenzotiazol + 0,07% toliltriazol e a mais **rápida** é a formulação 0,1% 2-mercaptobenzotiazol e 0,1% toliltriazol." (no lugar da palavra grifada **lenta** deve-se colocar a palavra RÁPIDA e no lugar da palavra grifada **rápida** deve-se colocar LENTA).

Página 142 – Na Tabela 16, na 6ª linha e 4ª e 5ª coluna (Espectroscopia de Infravermelho) trocar a pontuação, ou seja, na 4ª coluna (Mistura 2) a nota dada é 6 e na 5ª coluna (Mistura 3) a nota dada é 5.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Daniel Komatsu

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

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

Aprovado em: 30/03/2009

Comissão Julgadora

Profa. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale

Instituição: EESC/USP

Assinatura

Dra. Sylvana Cardoso Miguel Agostinho

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Alessandro Fraga Farah

Instituição: UNIP

Assinatura

“ ... Nunca deixe que lhe digam que não vale à pena
acreditar no sonho que se tem
ou que seus planos nunca vão dar certo
ou que você nunca vai ser alguém.

*Tem gente que machuca os outros
tem gente que não sabe amar.*

*Tem gente enganando a gente,
veja nossa vida como está,
mas eu sei que um dia a gente aprende.*

*Se você quiser alguém em quem confiar,
confie em si mesmo.*

Quem acredita sempre alcança.”

(Renato Russo – Flávio Venturini)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter colocado em meu caminho uma família maravilhosa.

Aos meus pais, Mário e Shigueko, pelo apoio incondicional, carinho, amor, compreensão, em todos os momentos.

Ao meu irmão Felipe pelo carinho, amor, apoio.

A minha tia Hatsue que sempre me ajudou em todos os momentos. E a toda a minha família.

À professora Dra. Luralice de Campos Francheschini Canale, por ter me dado a oportunidade de desenvolver esse trabalho, pela orientação, paciência.

A CAPES pelo apoio financeiro durante a realização do trabalho.

Ao Dr George Totten pela ajuda durante todo o trabalho.

Ao Mauro Fernandes, à Sylvana Agostinho, à Talita Lacerda, à Elki, à Ana Paula pela ajuda nas análises realizadas durante esse trabalho.

Ao professor Dr. João Manuel Domingos de A. Rollo, a professora Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli e ao professor Dr. Sérgio Paulo Campana Filho por cederem a infraestrutura dos seus laboratórios para as realizações das análises desse trabalho.

Aos técnicos, Pedro, João, Silvano, Tico, George e Alberto, do departamento de Materiais pela ajuda durante todo esse tempo, ao pessoal da secretaria e a Núbia.

Aos meus amigos da República Fiôte de Bordóke (Scooby, Rala, MP, Bob, Jeca, Purê, Mion, Demorô e Cutu – atuais moradores) e também, aos ex-moradores da República, pela convivência, compreensão, amizade.

Aos meus amigos do departamento de Química (IQSC) e também, aos meus amigos do departamento de Materiais pela ajuda em todos os momentos, pela companhia.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 Tratamento Térmico	28
3.1.2 Mecanismos de Resfriamento	35
3.1.3 Variáveis que afetam as características de resfriamento.	39
3.1.3.1 Temperatura do banho	39
3.1.3.2 Agitação do banho	41
3.1.3.3 Concentração das soluções refrigerantes	42
3.1.4 Meios de Resfriamento.....	43
3.1.4.1 Água	44
3.1.4.2 Soluções de sais	45
3.1.4.3 Soluções de polímeros	46
3.1.4.4 Óleos	47
3.1.5 Óleos vegetais.....	48
3.1.5.1 Características dos óleos vegetais	49
3.1.6 Biodegradabilidade.....	52
3.1.7 Oxidação dos óleos vegetais.....	53
3.2 Corrosão.....	55
3.2.1 Corrosão química	56
3.2.2. Corrosão eletroquímica	57
3.2.3 Velocidade de Corrosão	60

3.2.4 Polarização	61
3.2.5 Passivação	63
3.2.6 Formas de corrosão	66
3.2.6.1 Corrosão uniforme	66
3.2.6.2 Corrosão por pite	67
3.2.6.3 Corrosão galvânica	67
3.2.6.4 Corrosão em frestas	68
3.2.6.5 Corrosão sob tensão	69
3.2.6.6 Corrosão por fretting	70
3.2.7 Ensaio de corrosão	70
4 MATERIAIS E MÉTODOS	73
4.1 Amostras dos Óleos e Estruturas dos anticorrosivos	73
4.2 Ensaio	76
4.2.1 Espectroscopia por Infravermelho (FTIR)	76
4.2.2 Viscosidade	77
4.2.3 Ângulo de Contato	78
4.2.4 Curvas Potenciostáticas	79
4.2.5 Ensaio de Perda de Massa	81
4.2.6 Curvas de Resfriamento	81
4.2.7 Ensaio de Envelhecimento Acelerado	82
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
5.1 Escolha do melhor aditivo anticorrosivo para o latão	88
5.1.1 Curvas Potenciostáticas dos aditivos anticorrosivos	88
5.1.2 Micrografias das peças de latão utilizadas no teste potenciométrico	91
5.1.3 Ensaio de perda de massa	92

5.2 Escolha do melhor aditivo anticorrosivo para o aço 1020.	94
5.2.1 Curvas Potenciostáticas dos aditivos anticorrosivos	94
5.2.2 Micrografias das peças de latão utilizadas no teste potenciométrico.	95
5.2.3 Ensaio de perda de massa.....	97
5.3. Curvas Potenciostáticas das diversas formulações para o latão.....	99
5.4 Micrografias das peças de latão utilizadas no teste potenciométrico das formulações.....	103
5.5. Curvas Potenciostáticas das diversas formulações para o aço 1020.....	105
5.6 Micrografias das peças de aço 1020 utilizadas no teste potenciométrico das formulações.....	107
5.7 Ensaio de perda de massa para o latão.....	108
5.8. Ensaio de perda de massa para o aço 1020.....	110
5.9 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	111
5.10 Ângulo de contato	115
5.11 Viscosidade	122
5.12 Curvas de resfriamento	125
5.13 Avaliações do óleo de soja puro e com a presença de diferentes concentrações de anticorrosivos.	142
6 CONCLUSÕES	144
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	146
REFERÊNCIAS.....	147

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um diagrama IT.	31
Figura 2. Dureza das microestruturas.....	32
Figura 3. Representação esquemática de um diagrama CCT para um aço eutetóide. .	33
Figura 4. Influência da porcentagem de carbono nas temperaturas inicial e final de formação da martensita.	35
Figura 5. Comportamento dos fluidos refrigerantes no processo de têmpera.	36
Figura 6. Estágios do processo de resfriamento.....	37
Figura 7. Relação entre o molhamento e o ângulo de contato. (Totten et al., 1994).	39
Figura 8. Efeito da temperatura do banho nas curvas da taxa de resfriamento da água.....	40
Figura 9. Curvas de dureza em função da concentração de sal na solução refrigerante.....	43
Figura 10. Etapas envolvidas no resfriamento utilizando-se solução salina.	45
Figura 11. Ciclo dos metais.	55
Figura 12. Célula de corrosão bimetálica. Fonte: (ABRACO).	59
Figura 13. Curva de polarização anódica para um sistema exibindo passividade.....	64
Figura 14. Três possíveis curvas de polarização catódica (A, B e C) com uma curva de polarização anódica exibindo passividade.	65
Figura 15. Estrutura dos anticorrosivos para o latão.	75
Figura 16. Estrutura dos anticorrosivos para o aço 1020.	76
Figura 17. Ilustração do sistema de envelhecimento de óleo. Fonte: (FARAH, 2002)...	84
Figura 18. Ilustração da caixa usada no resfriamento do sistema Fonte: (FARAH, 2002).	85
Figura 19. Curvas de polarização anódica e catódica para o latão em presença de uma solução, com ou sem anticorrosivo, de NaCl 3,5%.	89

Figura 20. Micrografia da superfície do latão (a) antes do teste; (b) após o teste sem anticorrosivo; (c) 2-aminotiazol; (d) 5,6- dimetil benzimidazol; (e) 2- mercapto benzimidazol e (f) 2- mercapto benzotiazol.	91
Figura 21. Curvas de polarização anódica e catódica para o aço em presença de uma solução, com ou sem anticorrosivo, de NaCl 3,5%.	95
Figura 22. Micrografia da superfície do aço 1020 (a) antes do teste; (b) após o teste sem anticorrosivo; (c) lanolina; (d) monoestearato sorbitano e (e) toliltriazol.	96
Figura 23. Curvas de polarização anódica e catódica para o latão em presença de uma solução de NaCl 3,5% com diversas concentrações de aditivos.....	100
Figura 24. Micrografia da superfície do latão após o teste potenciométrico.....	104
Figura 25. Curvas de polarização anódica e catódica para o aço em presença de uma solução de NaCl 3,5% com diversas concentrações de aditivos.....	105
Figura 26. Micrografia da superfície do aço 1020 após o teste potenciométrico.....	108
Figura 27. Espectros de infravermelho do óleo de soja, puro e na presença dos aditivos, antes (0h) e depois do processo de envelhecimento (48h).	112
Figura 28. Gráfico da variação do ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento.	122
Figura 29. Gráfico da variação da viscosidade em função do tempo de envelhecimento a 40°C.....	124
Figura 30. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.....	128
Figura 31. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.....	129
Figura 32. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.....	130
Figura 33. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.....	131
Figura 34. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.....	132
Figura 35. Curvas de resfriamento do óleo de soja puro em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.....	133
Figura 36. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento.	137

Figura 37.	Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento.....	138
Figura 38.	Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento.....	139
Figura 39.	Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento.....	140
Figura 40.	Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição relativa aos ácidos graxos em diferentes óleos vegetais.....	51
Tabela 2. - Quantidade biodegradada para diferentes tipos de fluidos	53
Tabela 3 - Valores das massas das peças metálicas antes e após o teste.	93
Tabela 4 - Valores das massas das peças metálicas antes e após o teste.	97
Tabela 5 - Valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e de pitting (E_{pit}).....	102
Tabela 6 - Valores das massas das peças metálicas antes e após o teste.	109
Tabela 7 - Valores das massas das peças metálicas antes e após o teste.	110
Tabela 8 - Valores da diferença entre as áreas das bandas mencionadas no espectro de infravermelho.....	114
Tabela 9 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo de soja puro.	116
Tabela 10 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo de soja com 0,1% 2-mercaptobenzotiazol.	117
Tabela 11 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo de soja com 0,07% 2-Mercapto benzotiazol + 0,03% Toliltriazol.	118
Tabela 12 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo de soja com 0,05% 2-Mercapto benzotiazol + 0,05% Toliltriazol.	119
Tabela 13 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo de soja com 0,03% 2-Mercapto benzotiazol + 0,07% Toliltriazol.	120
Tabela 14 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo com 0,1% Toliltriazol.	121
Tabela 15 - Valores das medidas de viscosidade a 40°C.	123
Tabela 16 - Valores das notas dadas ao óleo de soja puro e as suas formulações com as variadas concentrações de anticorrosivos.....	142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACR	Poliacrilato de sódio
Al	Alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Carbono
CCT	Continuos Cooling Transformation
Cr	Cromo
E	Voltagem
e	Elétron
E_{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
E_{pit}	Potencial de Pitting
Fe	Ferro
Fe^{+2}	Íon de ferro II
Fe_3C	Carbeto de ferro

FTIR	Fourier Transformation Infrared
H	Hidrogênio
H ₂	Molécula de hidrogênio
Hg	Mercúrio
Hg ₂ Cl ₂	Cloreto de Mercúrio
I	Corrente elétrica
ISO	International Organization for Standardization
IT	Isothermal Transformation
2-MBT	2-mercaptobenzotiazol
Mi e Mf	Início e fim da formação da martensita
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
NaCl	Cloreto de sódio
Ni	Níquel
O	Oxigênio
OH	Hidroxila
PAG	Poli alquilenoglicol
PAO	Poli alfa olefina

PIB	Poli isobutileno
PVA	Álcool poli vinílico
PVP	Poli vinil pirolidone
R	Resistência
Tolil	Toliltriazol
TTT	Tempo temperatura transformação
USP	Universidade de São Paulo
ZnSe	Seleneto de zinco
W	Watts
β	Ângulo de contato

RESUMO

Estuda o desempenho de diferentes anticorrosivos, adicionados ao óleo de soja aditivado com o Irganox L 109, um antioxidante. O objetivo é verificar qual deles oferece melhor proteção ao latão e ao aço, simultaneamente. Ensaios de perda de massa e análise potenciodinâmica foram feitos com essa finalidade. Essas formulações foram caracterizadas com ensaios de viscosidade, curvas de resfriamento, espectroscopia de infravermelho e ângulo de contato. O estudo se estendeu, também, para o óleo de soja puro (sem adição de aditivos). Essas formulações de óleo de soja com diferentes concentrações de anticorrosivos e com uma concentração fixa de antioxidante foram submetidas a um processo de envelhecimento acelerado e após isso, foram novamente realizados os ensaios citados anteriormente. Com isso, pode-se comparar qual das formulações sofreu a menor variação na sua propriedade. Com isso, pode-se verificar que a formulação 0,1% 2-mercaptobenzotiazol foi a que apresentou o melhor comportamento para a finalidade requerida.

Palavras-chave: Óleo de soja; Corrosão; Anticorrosivos; Tratamento térmico de têmpera.

ABSTRACT

This work presents studies the performance of different anticorrosion additives, that were added in a composition of soybean oil and antioxidant Irganox L 109. The objective was determine which one offers good protection to the brass and steel, simultaneously. Tests of loss mass and potentiodynamic analysis were performed for this purpose. These formulations were characterized with tests of viscosity, cooling curves, infrared spectroscopy and contact angle measures. Similar studies were also extended to the pure soybean oil (without additives). The soybean oil formulations (different anticorrosion concentrations and fixed antioxidant concentration) were subjected to process of accelerated aging (oxidation) and new characterization tests were performed again. Comparative analyses between before and after oxidation tests were performed in order to verify which formulation had less variation on the properties. Results shown formulation 0.1% 2-Mercaptobenzothiazole has the best behavior for the purpose required.

Key-words: Soybean oil, Corrosion, Anticorrosion, Heat Treatment

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, sendo, este, um dos principais fundamentos utilizados em engenharia quando se deseja alguma aplicação específica e propriedades finais desejadas na utilização dos materiais metálicos.

O tratamento térmico se refere ao processo de aquecimento de uma peça metálica por um determinado tempo, em uma temperatura adequada e um por fim, um resfriamento em um meio conveniente, com o objetivo de modificar a sua microestrutura e alterar as suas propriedades mecânicas.

Dentre os diversos tipos de tratamentos térmicos, pode-se citar o tratamento térmico de têmpera que consiste no endurecimento do aço por meio de resfriamento rápido da peça metálica. Para que essa transformação ocorra é necessário que a extração de calor da peça seja feita de maneira rápida. Essa velocidade de resfriamento é específica para cada aço e depende, também, da capacidade de extração de calor do meio utilizado. É possível, também, variar a velocidade do meio.

Entre os meios de resfriamento mais utilizados, o óleo mineral é o que possui as melhores características para a retirada de calor no processo de têmpera, por isso ele é amplamente utilizado como tal fluido, sendo o controle das propriedades e

características dos óleos de têmpera uma das grandes preocupações dos fabricantes, pois afetam diretamente as características e propriedades das peças que passaram pelo processo.

Embora tenham sido ao longo dos anos o meio mais comumente usado como base para formulações de fluidos industriais, ele vem, também, sendo responsabilizado por parte dos problemas ambientais (JONES,1996). Além disso, o óleo mineral é uma mistura altamente complexa cujas composições, biodegradabilidade e toxicidade variam de acordo com a fonte do óleo cru (HENRY,1998). Por exemplo, os óleos hidráulicos têm sido identificados como um potencial meio de contaminação da água do subterrâneo (EICHENBERGER,1991). Possui, também, a desvantagem de ser derivado de uma fonte não renovável. Tais preocupações têm levado a um esforço global para encontrar fluido alternativo com reduzidos impactos ambientais e toxicológicos (ERDMAN et al., 1998).

Atualmente os óleos vegetais são mundialmente estudados para tal finalidade, principalmente pelas vantagens que os mesmos proporcionam sob o ponto de vista ambiental, por serem biodegradáveis e oriundos de fontes renováveis, sendo o particular interesse dependente da quantidade da produção local de grãos. Por exemplo, o Brasil tem mostrado interesse nos estudos sobre o comportamento do óleo de soja como fluido de resfriamento, lubrificação, não apenas por ser uma base vegetal biodegradável, vindas de fonte renovável, mas também, pelo fato de ser a soja responsável por 95% de toda produção de óleo de semente no país. Estudos têm mostrado que esses óleos têm exibido excelente desempenho em várias aplicações comerciais (ROSE; HONARY,1998). Porém, a sua instabilidade à oxidação e a sua

estreita faixa de viscosidade, são os principais obstáculos no uso dos mesmos como meio de tratamento térmico. Além disso, os óleos vegetais apresentam pobre proteção à corrosão (ADHVARYU et al.,2005).

Neste contexto este trabalho é proposto, pretendendo contribuir no fornecimento de informações para a produção de um produto comercial, por meio do estudo do comportamento dos anticorrosivos nos óleos vegetais.

2 OBJETIVOS

- Especificar qual a melhor formulação de óleo de soja com os anticorrosivos após o envelhecimento precoce, ou seja, relatar qual o melhor aditivo anticorrosivo, dentre os inicialmente propostos, para serem adicionadas ao óleo de soja, proporcionando uma melhor proteção as partes metálicas que estarão em contato com esse fluido durante o processo de tratamento térmico de têmpera;
- Estudar as diferenças físico-químicas que ocorrem no óleo de soja com a adição dos diferentes anticorrosivos;
- Estudar o molhamento da superfície metálica pelo óleo de soja, com ou sem anticorrosivo, e também com diferentes tempos de envelhecimento;
- Estudar o comportamento em resfriamento do óleo de soja, com ou sem anticorrosivo; em aplicações como fluido de têmpera;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, os óleos industriais são formulados para muitas aplicações, incluindo: fluidos de resfriamento para tratamento térmico, fluidos hidráulicos, fluidos de lubrificação e óleos para compressores, sendo a maioria deles de base mineral, ou seja, derivados do petróleo, uma fonte não renovável, não biodegradável.

Os óleos minerais são misturas altamente complexas cujas composições, biodegradabilidade e toxicidade variam de acordo com a fonte do óleo cru (HENRY,1998). Embora os óleos derivados de petróleo já venham sendo usados há muitos anos como base para formulações de fluidos industriais, existem problemas ambientais associados ao seu uso (JONES,1996). Um exemplo disso são os óleos hidráulicos indicados como um potencial meio de contaminação da água do subterrâneo (EICHENBERGER,1991). Tais preocupações têm levado a um esforço global para encontrar fluído alternativo que exibirão reduzidos impactos ambientais e toxicológicos (ERDMAN et al., 1998).

Devido a esses problemas, inúmeros trabalhos têm sido feito, visando à busca por novos fluídos menos nocivos ao meio ambiente. Assim, uma das alternativas encontradas para substituir essa matriz mineral é utilizar os fluidos de bases ambientalmente favoráveis, sendo estes, derivados de óleos vegetais ou de ésteres sintéticos (CHIEN,1995), como no caso da Polialfaolefina (ASADAUSKAS,1997) considerada biodegradável. Entretanto, desses, somente os óleos vegetais são oriundos de fontes renováveis.

O Brasil tem mostrado interesse nos estudos sobre o comportamento do óleo de soja como base de fluidos industriais por ser uma base vegetal biodegradável, vindas de fonte renovável, e também, porque a soja é responsável por 95% de toda produção de óleo de semente no país. Outros óleos como os de canola, mamona, milho, girassol e algodão também têm despertado interesse.

Para formulações industriais, tem sido reportado o uso de óleo de canola, soja e girassol (CHENG et al., 1994). O óleo de canola está entre os mais comuns para formulação de óleo hidráulico. Fluidos industriais a base de canola vêm sendo usados com sucesso na Alemanha (BÜNEMANN et al., 1998). Os óleos de soja, pela sua grande disponibilidade, têm também sido avaliados como base para formulação de fluidos industriais (GLANCY et al., 1998). Estudos têm mostrado que esses óleos têm exibido excelente desempenho em várias aplicações comerciais (ROSE; HONARY, 1998). Entretanto, a sua instabilidade à oxidação e a sua estreita faixa de viscosidade, são os principais obstáculos no uso dos mesmos como meio de tratamento térmico. Além disso, os óleos vegetais apresentam pobre proteção à corrosão (ADHVARYU et al., 2005).

A resistência à oxidação e a viscosidade dos óleos minerais utilizados na têmpera são normalmente obtidas durante o processo de refinamento e formulação. Porém, quando estão expostos a altas temperaturas durante a têmpera, estes óleos também sofrem o processo de deterioração ou oxidação, que provocam mudanças físicas e físico-químicas nas suas propriedades alterando as características de extração de calor.

O controle das propriedades e características dos óleos para tratamento térmico são uma das grandes preocupações dos fabricantes e fornecedores, uma vez que influenciam diretamente nas características e propriedades das peças que passaram pelo processo de tratamento térmico de têmpera.

Devido ao problema de oxidação sofrida pelos óleos vegetais durante o processo de tratamento térmico de têmpera, inúmeros estudos estão sendo propostos para encontrar uma ótima relação entre os óleos vegetais e os aditivos adicionados ao mesmo, que nesse caso são antioxidantes biodegradáveis, com o objetivo de conseguir uma composição de fluido de resfriamento, com características semelhantes ao dos óleos minerais, para uso em tratamento térmico de têmpera.

A pobre estabilidade oxidativa dos óleos vegetais é primeiramente atribuída à presença dos prótons bis alílicos. Portanto, os óleos vegetais são altamente susceptíveis ao ataque radicalar, sofrendo posteriormente degradação oxidativa para formar compostos oxi polar. Este fenômeno resulta na formação de depósitos insolúveis e um aumento na acidez e na viscosidade do óleo. Ácidos graxos livres e produtos de degradação assim formados nos óleos vegetais levam ao aumento da corrosão (ADHVARYU et al.,2005).

Para aplicação como meio de têmpera, as características de resfriamento desse fluido devem ser analisadas. Por sua vez, essas características são fortemente dependentes da capacidade de molhamento do fluido e da sua viscosidade, além das características operacionais como temperatura do banho, condições de agitação, volume do fluido entre outras. A capacidade de molhamento é medida pelo ângulo de

contato, enquanto que o desempenho em resfriamento é obtido por meio das curvas de resfriamento, feitas através de ensaio padronizado.

3.1 Tratamento Térmico

Uma das principais preocupações nas indústrias metalúrgicas e mecânicas é a de conferir aos componentes metálicos, principalmente aos aços, características que aliem resistência e confiabilidade aos mesmos. Isto é possível através da realização de tratamentos térmicos, que pode ser definido como o conjunto de operações que englobam aquecimento e resfriamento controlados, visando alterar a estrutura cristalina e granular, tendo como objetivo proporcionar aos materiais propriedades especiais tais como: dureza, tenacidade.

Nos aços um dos tratamentos térmicos mais utilizados é a têmpera, que consiste no aquecimento do metal dentro da faixa de temperatura na qual a estrutura se torne totalmente austenítica. O metal é, então, resfriado rapidamente com o intuito de se formar uma nova estrutura, que é mais dura e frágil denominada martensita, que num revenido posterior tem suas propriedades de tenacidade melhoradas.

Nos aços o grau de dureza e resistência desenvolvidas depende da temperabilidade dos mesmos, estando, estas, ligadas as suas características (tamanho

de grão, composição química, homogeneidade da austenita). Além disso, pode-se dizer que a temperabilidade de um aço está relacionada diretamente com a sua facilidade de endurecimento (susceptibilidade de desenvolver estrutura martensítica) através da têmpera e também, com a taxa de resfriamento do meio refrigerante utilizado (TOTTEN et al., 1993; TENSI et al., 1995).

Os três meios refrigerantes mais utilizados pelas indústrias de tratamentos térmicos, em ordem decrescente de severidade de têmpera são: a água, o óleo e o ar (TOTTEN et al., 1996). Mais recentemente as soluções de polímeros vêm sendo utilizadas como alternativa para óleos e água, esses polímeros orgânicos, solúveis em água começaram a ser utilizado de uma forma tímida, sendo o poli alquilen glicol (PAG), o poli vinil pirolidone (PVP) e o poli acrilato de sódio os mais aplicados na preparação de soluções aquosas a serem utilizadas como meio refrigerante (TOTTEN et al., 1991). Atualmente o PAG é o de maior utilização.

Embora inferior quanto à intensidade de resfriamento em relação a certas concentrações de soluções aquosas de polímeros, os óleos são insubstituíveis no tratamento térmico de muitos produtos de engenharia. Uma das suas vantagens é que ele proporciona menores níveis de tensões residuais e/ou distorções na peça temperada, pois gera uma considerável diminuição no gradiente de temperatura entre a superfície e o centro da peça, o que é importante, principalmente em peças de formato complicado e secções irregulares (BATES; TOTTEN, 1992). Devido a isso se justifica a sua grande utilização como meio de resfriamento, sendo eles, anos atrás, responsáveis por aproximadamente 80% dos meios de resfriamento utilizados mundialmente (TKACHUK et al., 1990).

A seleção do meio de resfriamento é também baseada nos diagramas TTT, que permite verificar as microestruturas formadas, e assim as propriedades obtidas para um determinado ciclo de tempo e transformação. Os diagramas genericamente denominados TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) podem ser construídos usando resfriamentos contínuos (Diagramas CCT (Contínuos, Cooling, Transformation)) ou resfriamentos isotérmicos (Diagramas IT (Isothermal Transformation)).

Estes diagramas não fornecem dados quantitativos de temperabilidade, pois são construídas para análise dos constituintes e/ou fases que são produzidos nas temperaturas intermediárias durante o resfriamento (HILDER, 1988).

Um diagrama IT (Isothermal Transformation) de um aço Eutetóide é mostrado na Figura 1, sendo o diagrama um mapa que contém faixas para as diferentes transformações de fase, como função de tempo e temperatura, incluindo a fase metaestável martensítica. A área compreendida entre as curvas vermelha e verde representa a região de transformação para produtos da austenita, que se formam pelo processo difusional, onde ocorre nucleação e crescimento. As linhas horizontais M_i e M_f marcam o início e o fim da região de transformação do constituinte martensita que se forma pelo processo de cisalhamento. Além disso, observa-se na região à direita da curva verde, e também, na região entre as curvas vermelha e verde a presença da estrutura perlita e bainita. A perlita consiste em uma estrutura lamelar composta por ferrita α (solução sólida de carbono em ferro na estrutura cúbica de corpo centrado, estável a temperatura ambiente) e cementita (Fe_3C). Já a bainita é constituída, também, por ferrita α e cementita (Fe_3C), porém pode ser encontrada na forma de agulhas

Figura 2. Dureza das microestruturas.

As curvas TTT para transformações isotérmicas não apresentam muito valor para prognosticar um tratamento térmico, isto porque na prática a maioria dos casos de tratamentos térmicos ocorre pelo processo de resfriamento contínuo (KUBAN et al., 1986). Assim, as curvas CCT exemplificada na Figura 3, se apresentam como as mais adequadas para se prever a formação de constituintes decorrentes desse resfriamento contínuo (KASPAR; HOPPE, 1990).

Figura 3. Representação esquemática de um diagrama CCT para um aço eutetóide.

Observa-se na Figura 3, que se superpondo as curvas de resfriamento sobre um diagrama CCT, podem-se verificar as microestruturas resultantes em função da velocidade de resfriamento.

Ao analisar o diagrama da Figura 3, nota-se que a velocidade de resfriamento mais baixa é representada pela curva 5, a qual resultará em uma estrutura formada, exclusivamente, por perlita grosseira, sendo o processo de resfriamento feito de maneira lenta, normalmente no interior do próprio forno usado para o aquecimento, só que desligado. Esse processo é conhecido por recozimento. Já a curva 4 apresenta

uma velocidade de resfriamento baixa, porém, com resfriamento mais rápido do que o processo de recozimento, à temperatura ambiente, resultando em uma estrutura com granulação mais fina, ou seja, resultando em uma estrutura formada por perlita fina. A curva 3, por sua vez, apresenta uma velocidade mais alta se comparada com as curvas 4 e 5, resultando em estruturas mistas de perlita e martensita, sendo a última em menor quantidade, porém utilizando-se o óleo como meio de resfriamento. A curva 2 apresenta a velocidade crítica de resfriamento, ou seja, é a maior velocidade de resfriamento na qual a estrutura resultante é composta inteiramente por martensita. E por fim, a curva 1 apresenta uma velocidade superior à crítica o que, na prática, não é recomendado, mesmo obtendo-se uma estrutura completamente martensítica, devido ao risco de aparecimento de trincas no material. As diversas curvas de resfriamento são, então, obtidas com a utilização dos variados tipos de fluidos de resfriamento.

Da análise feita no diagrama CCT da Figura 3, é possível notar que quanto mais à direita do eixo das ordenadas estiver posicionado o cotovelo da curva CCT, menor será a sua velocidade crítica e, assim, mais facilmente será temperado o material, já que o processo de transformação da austenita em ferrita, cementita, perlita e bainita tornar-se-á mais demorado. Com isso, pode-se concluir que o posicionamento das curvas no diagrama CCT está relacionado com a temperabilidade do metal, sendo o mais temperável aquele que possuir a sua curva posicionada mais à direita em relação ao eixo da ordenada. Este posicionamento depende da composição química do material, do tamanho do grão e da homogeneidade da austenita.

A Figura 4 mostra que o carbono tem forte influência no posicionamento das temperaturas M_i e M_f . Quanto maior a concentração do mesmo, menor a temperatura de início e fim da formação da martensita, com implicações na quantidade de austenita retida após a têmpera.

Desta forma diversos materiais são submetidos aos mais variados tipos de tratamentos térmicos, visando aperfeiçoar as suas propriedades mecânicas, atendendo, assim, aos requisitos de resistência e dureza impostos pelas diversas aplicações.

Figura 4. Influência da porcentagem de carbono nas temperaturas inicial e final de formação da martensita.

3.1.2 Mecanismos de Resfriamento

A curva de resfriamento mostra os vários mecanismos de resfriamento que ocorrem durante o processo de têmpera (BERGEN, 1994). Por isso, para se obter um

melhor desempenho do processo de têmpera, é importante entender como ocorre o processo de resfriamento, ou seja, o que acontecerá quando uma peça de aço aquecida é refrigerada em um meio líquido. Por exemplo, três estágios distintos de transferência de calor ocorrem (SEGERBERG; BODIN, 1991), quando uma peça de aço austenitizada é refrigerada em um meio volátil, tais como: água, óleo ou uma solução aquosa de polímero. Na Figura 5 pode-se observar o comportamento dos fluidos refrigerantes no processo de têmpera.

(a) - Evolução da têmpera em água.

(b) - Evolução da têmpera em óleo.

Figura 5. Comportamento dos fluidos refrigerantes no processo de têmpera.

Na Figura 6 podem-se observar os três estágios distintos que ocorrem no processo de têmpera, evidentes tanto na curva de resfriamento (Tempo x Temperatura), quanto na curva da taxa de resfriamento (Taxa x Temperatura).

Inicialmente, o primeiro estágio acontece devido o contato do metal aquecido com o meio líquido, gerando, assim, a formação de uma camada de vapor contínua que envolve o metal aquecido rapidamente, agindo como um isolante térmico. Com isso, a taxa de transferência de calor durante este estágio acontece lentamente, pois o processo de extração de calor da peça pelo meio ocorre, principalmente, por radiação através do filme vapor. Esse estágio é conhecido, também, como estágio vapor (TOTTEN et al., 1993; HAN et al., 1996; TENSI et al., 1997).

Figura 6. Estágios do processo de resfriamento.

No segundo estágio ou estágio de nucleação de bolhas, ocorre quando a temperatura do metal diminui e o filme de vapor se quebra, gerando uma intensa formação de bolhas, e o calor é, então, removido rapidamente do metal. Nesse estágio ocorre a maior taxa de transferência de calor.

Por fim, o terceiro estágio inicia-se quando a temperatura do metal fica abaixo da faixa de temperatura de nucleação de bolhas no líquido. Neste estágio as bolhas desaparecem e o resfriamento ocorre por condução e convecção, sendo o valor da taxa de transferência de calor nesse estágio menor do que a apresentada no estágio anterior (BOYER; CARY, 1988).

As propriedades finais do metal são resultados do comportamento desses três estágios durante o processo de resfriamento. Ou seja, as taxas de resfriamento são determinadas pelos meios refrigerantes e também, pelas condições de processo, tais como temperatura do banho, taxa de agitação e no caso de soluções aquosas, da concentração (BATES, 1987; TENSI et al., 1995).

Outro fator que influencia a taxa de extração de calor da peça metálica é a viscosidade do líquido, pois está diretamente relacionado com a capacidade de molhamento do mesmo, sendo esta, uma das funções mais importantes, pois representa a capacidade que um líquido possui de molhar a superfície com a qual está em contato. A diminuição da viscosidade provoca uma diminuição na tensão superficial do meio e, conseqüentemente, melhora a molhabilidade. Essa melhora no molhamento reflete, também, numa melhor qualidade de têmpera, pois a diminuição da viscosidade leva a uma melhora na circulação do meio refrigerante, favorecendo, assim, a quebra

da camada vapor no primeiro estágio, e também, aumenta a taxa de resfriamento no estágio de nucleação das bolhas, ou seja, no segundo estágio (BASHFORD; MILLS, 1984).

Na Figura 7 é possível observar que quanto maior for o ângulo de contato entre o líquido refrigerante e a superfície da peça metálica, mais eficiente é o molhamento da superfície (TOTTEN et al., 1994).

Figura 7. Relação entre o molhamento e o ângulo de contato. (Totten et al., 1994).

3.1.3 Variáveis que afetam as características de resfriamento.

3.1.3.1 Temperatura do banho

A temperatura dos fluidos de têmpera influencia no processo de extração de calor do metal (BOYER, 1988). Entretanto, isto não significa necessariamente que

estando o fluido a temperaturas mais baixas, o calor será extraído mais rapidamente (TENSI et al., 1997). A taxa específica de extração de calor depende das características de um determinado meio de têmpera. Em meios aquosos, as altas temperaturas, geralmente, abaixam a temperatura característica, fazendo com que se prolongue a duração do primeiro estágio, afetando assim, a taxa de extração de calor da peça metálica. Com isso, será favorecido o aparecimento de estruturas não desejadas como a ferrita, perlita, bainita, sendo desse modo, provavelmente, a dureza da peça metálica prejudicada.

Por exemplo, para se obter uma dureza desejada e diminuir a formação de trincas, esse primeiro estágio deve ser acelerado e o terceiro estágio deve ser desacelerado (próximo da temperatura de início de formação da martensita), pois este é o principal ponto de distorção e aparecimento de trincas.

Figura 8. Efeito da temperatura do banho nas curvas da taxa de resfriamento da água.

Observando a Figura 8, nota-se que a temperatura da água, como fluido de têmpera, afeta drasticamente a sua propriedade de extrair calor da peça metálica, pois quanto maior a temperatura do meio refrigerante, nesse caso representado pela curva 5, menor a taxa de resfriamento do mesmo, indicando, assim, um período maior do primeiro estágio (estágio vapor), ou seja, ela possui uma grande estabilidade da camada vapor.

Porém, no caso do óleo mineral, a temperatura do mesmo não influenciará, tanto, a sua taxa de resfriamento, como no caso anteriormente citado, na qual a água é utilizada como fluido de têmpera. Devido a sua estabilidade a variação de temperatura, o óleo mineral vem sendo amplamente utilizado como fluido de têmpera.

3.1.3.2 Agitação do banho

Como visto anteriormente, vários fatores podem afetar a transferência de calor durante o processo de têmpera, porém, somente a agitação pode ser variada dentro do tempo de duração desse processo (YUN et al., 1994).

A agitação influencia as características de transferência de calor do meio refrigerante, pois causa um rompimento prematuro da camada de vapor no primeiro estágio (HASSON, 1995). Além disso, faz com que ocorra o desprendimento, freqüente,

das bolhas durante o segundo estágio (TOTTEN; LALLY, 1992). Outra função importante da agitação é manter a temperatura uniforme do meio refrigerante, pois a agitação promove uma melhor circulação do líquido, fazendo com que haja uma troca mais eficiente entre o líquido quente, que envolve a peça metálica, e o líquido frio. Isso garantirá uma melhor uniformidade da temperatura, com conseqüente diminuição das distorções no componente.

A agitação é utilizada, também, para promover uma circulação do banho, evitando uma excessiva elevação na temperatura do mesmo, evitando, dessa maneira, o risco de fogo durante o resfriamento em óleos, provocado pelo aumento excessivo da temperatura do banho, que pode atingir a ponto de fulgor (MASON; CAPEWELL, 1986).

3.1.3.3 Concentração das soluções refrigerantes

A concentração exerce grande influência nas características de resfriamento das soluções salinas e poliméricas.

Figura 9. Curvas de dureza em função da concentração de sal na solução refrigerante.

A Figura 9 mostra uma relação entre dureza e concentração de uma solução salina utilizada como fluido de têmpera. Os números dispostos sobre cada curva representam a distância a partir da extremidade resfriada, sendo relacionado com 1/16 polegadas.

Nas têmperas convencionais, que utilizam uma solução salina de cloreto de sódio, NaCl, como fluido de têmpera, a concentração de 10% de NaCl é mais efetiva do ponto de vista de endurecimento, como pode ser visto na Figura 10 (BOYER, 1988).

3.1.4 Meios de Resfriamento

Os meios de resfriamento são utilizados para remover de uma forma brusca o calor das peças metálicas, com o intuito de produzir uma microestrutura desejada.

A água, os óleos, as soluções de polímero e as soluções de sais são os meios refrigerantes mais comumente aplicados para a têmpera do aço. Sendo os óleos derivados de diversas frações destiladas do petróleo e gorduras animais (TOTTEN et al., 1993; PLACEK, 1995).

3.1.4.1 Água

A água como meio refrigerante apresenta algumas características desejáveis, tais como abundância e baixo preço, não toxidade e não inflamável. Além disso, o seu alto calor específico e a sua baixa viscosidade tornam-na um meio de têmpera excepcionalmente rápido (BASHFORD; MILLS, 1984). Porém, como já demonstrado na Figura 8, com o aumento da temperatura, a fase vapor ganha grande estabilidade, diminuindo, assim, a taxa máxima de resfriamento, mantendo, entretanto, o terceiro estágio rápido. Com isso, há a tendência de ocorrer trincas em peça de aço. Outra desvantagem que limita o seu uso se deve ao seu poder oxidante, causando prejuízo ao tanque e as instalações.

3.1.4.2 Soluções de sais

As soluções salinas têm grande aplicação nos processos de tratamento térmico devido à qualidade adquirida na têmpera. Essas soluções são constituídas na sua maioria por concentrações de cloretos, carbonatos, nitritos, nitratos, potássio e boro.

Essas soluções apresentam como principal característica a alta velocidade na taxa de resfriamento, sendo obtido devido à redução do tempo no primeiro estágio (estágio vapor). Isso acontece devido à presença dos cristais que são incorporados à superfície da peça metálica durante o estado vapor, conforme ilustrado na Figura 10B. Devido à alta temperatura local, esses cristais sofrem violentas fragmentações, gerando, assim, a destruição da camada de vapor que rodeia a peça metálica, resultando dessa maneira em taxas de resfriamento mais elevadas (Figuras 10C e 10D).

Figura 10. Etapas envolvidas no resfriamento utilizando-se solução salina.

A têmpera em soluções de sais oferece, portanto, algumas vantagens quando comparado à água e, até em alguns casos, ao óleo (BOYER, 1988): necessita de menor agitação para alcançar a mesma taxa de resfriamento; reduz a possibilidade de pontos moles na peça metálica, devido ao estágio vapor ser reduzido; apresenta um resfriamento mais uniforme, gerando menos distorções nas peças finais temperadas.

Apesar de apresentar desvantagem, como no caso da água, em relação ao processo corrosivo causado, a sua utilização se faz necessária quando os demais meios não apresentam uma grande eficácia.

3.1.4.3 Soluções de polímeros

Inicialmente, as soluções de polímeros eram utilizadas em situações onde o resfriamento com outros fluidos não conseguiam apresentar propriedades desejadas. Essas soluções são formuladas apresentando todos os benefícios de um óleo de têmpera, porém, com o mínimo risco de incêndio, redução na emissão de fumaça, gerando, assim, uma melhoria no ambiente de trabalho (MOORE, 1999).

Atualmente, consegue-se colocá-las numa ampla faixa de utilização, sendo várias vezes, substitutos dos óleos minerais.

Existem várias opções de polímeros usados comercialmente, sendo os principais: Álcool polivinílico (PVA); Polivinil pirrolidone (PVP); Poliacrilato de sódio (ACR); Polialquilenoglicol (PAG).

Os polímeros são misturados a água em concentrações que variam de 3 a 30%, apresentando propriedades de taxas de resfriamento que variam desde a da água até a dos óleos minerais de baixa velocidade.

3.1.4.4 Óleos

Antes da descoberta do petróleo, eram utilizados óleos de origem animal. Entretanto, foi a partir de 1880 que o óleo derivado do petróleo começou a ser utilizado.

Os óleos de têmpera foram primeiramente usados para suprir as desvantagens da água, pois levavam vantagem sobre a mesma por produzirem menores tensões residuais e/ou distorções na peça temperada, embora o baixo poder de resfriamento deixasse muito a desejar. Eles diferem bastante em relação a sua formulação, propriedades e características de remoção de calor, facilitando, assim, a possibilidade de uso em diversos processos (TOTTEN et al., 1993).

Atualmente, os óleos mais usados são de origem mineral, embora existam estudos voltados aos óleos vegetais, com o objetivo de incorporá-los como meio de têmpera, devido à necessidade de se encontrar um substituto para o óleo mineral mais ambientalmente amigável (BRENNAN; FAULKNER, 1996; TOTTEN et al., 1999; CANALE et al., 2005).

Aos óleos podem ser adicionados vários tipos de aditivos, com o objetivo de causar mudanças substanciais nas suas propriedades, tais como: viscosidade, taxa de resfriamento, molhabilidade, estabilidade à oxidação.

3.1.5 Óleos vegetais

Apesar de os óleos minerais apresentarem bom desempenho no resfriamento, características como a não degradação, originário de uma fonte não renovável e tendo sua produção monopolizada e restrita a apenas alguns países, faz com que as indústrias invistam nas pesquisas de novos meios de têmpera, como forma alternativa a esses problemas, sendo os óleos vegetais o carro chefe disso (BRENNAN; FAULKNER, 1996).

Embora conhecidos industrialmente há bastante tempo, os óleos vegetais têm a sua utilização como fluido de têmpera relativamente recente. Em contrapartida, o uso

dos óleos vegetais como combustível ou como meio de transferência de energia, ou seja, como fluido hidráulico, não é recente. Esse interesse atual na sua utilização em algumas aplicações industriais é impulsionado pela preocupação ambiental, que procura minimizar os efeitos negativos causados no ambiente devido ao descarte, vazamento, derramamento, etc.

Apesar de os óleos vegetais apresentarem algumas vantagens em relação aos óleos minerais, quando comparados como fluidos de têmpera (MOORE, 2001; HONARY, 1996), como fonte renovável, baixo risco toxicológico, biodegradável, alto ponto de ebulição, apresentam, porém, algumas desvantagens como instabilidade a oxidação e faixa de viscosidade reduzida.

3.1.5.1 Características dos óleos vegetais

Os óleos vegetais possuem diferentes estruturas químicas comparado com outros óleos base utilizadas como lubrificantes. São constituídos de fragmentos de ácido graxo, ligados através de ligações ésteres com glicerol, sendo denominados como triglicérides (ASADAUSKAS et al., 1996). Os óleos vegetais cru possuem diversos componentes tais como: fosfolipídeos (máx. 8%), glicolipídeos (máx. 5%), mono ou diglicerídeos e ácidos graxos livres (cerca de 2%), ceras e outros

hidrocarbonetos (máx. 1%), pigmentos, compostos de odor ativo e outros constituintes menores. Estes pigmentos são normalmente removidos durante o processamento, que envolve despolimerização, refinamento alcalino e branqueamento.

Os óleos vegetais refinados possuem uma composição química igualmente uniforme e pode ser caracterizada de acordo com a maior abundância de ácidos graxos, sendo classificados da seguinte maneira: saturados (sem dupla ligação – palmítico, esteárico), mono insaturados (somente uma ligação dupla – oléico), poli insaturados (várias ligações duplas – linoleico, linolênico) e especiais (contêm outros grupos funcionais como hidroxila (em ricinoleico e lesquerolico) e epóxi (em vernólico)) (ASADAUSKAS et al., 1996).

A maioria dos óleos vegetais é mono ou poli insaturados e, portanto, tendem a uma menor estabilidade a oxidação, se comparados aos óleos minerais. Devido a isso, eles requerem a adição de antioxidantes específicos, ou seja, uma mistura com propriedades sinérgicas ou simplesmente uma quantidade maior (1–5%) de antioxidantes para inibir a oxidação degradativa.

A Tabela 1 abaixo mostra as composições de ácidos graxos e de seus componentes e diferentes tipos de óleo vegetal (TOTTEN, 1999).

Tabela 1 - Composição relativa aos ácidos graxos em diferentes óleos vegetais

Ácidos Graxos (%)						
Óleos	Saturados		Mono insaturados		Poli insaturados	
	Palmitico	Estearico	Oléico	Linoléico	Linolênico	Outros
Canola	3	-	60	30	7	< 1
Colza	2 – 4	1 – 2	60 – 65	20	8	-
Girassol	4 – 19	3 – 6	14 – 35	50 – 75	0,1 – 4	< 1
Linhaça	6 – 7	3 – 5	20 – 26	14 – 20	51 – 54	-
Mamona	1 – 3	1	3 – 4	4 – 4,2	0 – 0,3	89 – 89,5
Milho	9 – 19	1 – 3	26 – 47	40 – 55	1 – 4	-
Oliva	7 – 16	1 – 3	60,7 - 86	4 – 15	0,5 – 1	5,5
Soja	7 – 16	3 – 5	18,9 – 35	42,3 – 55	5,5 – 11	0 – 2,4

Fonte: (ADHVARYU et al., 2000; TOTTEN et al., 1999).

Os óleos vegetais com alto teor oléico são mais estáveis à oxidação se comparado aos óleos vegetais convencionais, devido aos altos níveis de mono insaturação e baixos níveis de poli insaturação, porém, ainda são menos estáveis que os óleos minerais (ASADAUSKAS et al., 1996; ADAMCZEWSKA; WILSON, 1996).

3.1.6 Biodegradabilidade

Os óleos de base mineral são de difícil biodegradação e, com isso, podem causar sérios problemas ambientais quando estes não são adequadamente manuseados, devido à presença de compostos orgânicos altamente poluentes presentes no mesmo.

Nas últimas décadas a sensibilização e a preocupação com o uso dos produtos a base de petróleo e seu impacto no ambiente tem criado uma oportunidade na busca por fluídos ambientalmente aceitáveis, ou seja, biodegradáveis. Sendo estes na maioria dos casos de materiais sintéticos, com exceção para os fluidos com base vegetal derivado a partir das sementes de plantas como as de soja ou canola. Os benefícios dos fluidos ambientalmente aceitáveis incluem: menor poluição (ar, água e solo), menor toxicidade e maior facilidade de eliminação devido a sua fácil biodegradabilidade (KODALI, 2002). Além disso, os fluidos derivados das sementes de plantas são oriundos de uma fonte renovável, reduzindo, assim, a dependência do petróleo.

Atualmente, existem vários padrões nacionais sendo desenvolvidos para definir biodegradabilidade e como ela deveria ser experimentalmente determinada.

O interesse na busca por fluídos biodegradáveis de têmpera se dá devido à influência direta do mesmo com a biodegradabilidade, uma vez que os resíduos dos compostos minerais do óleo vão para o meio ambiente na forma de gases, devido aos compostos voláteis gerado pelo aquecimento e na forma de metais precipitados, provenientes da lavagem das peças após a têmpera.

A seguir segue a Tabela 2 com os valores do teste de biodegradabilidade para óleos comuns.

Tabela 2. - Quantidade biodegradada para diferentes tipos de fluidos

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

Fonte: HAROLD, S. **Biodegradability**: review of the current situation. Lubrizol Corporation, 1993.

3.1.7 Oxidação dos óleos vegetais

A oxidação do óleo vegetal ocorre através do mecanismo do radical livre, devido à decomposição de hidroperóxidos e peróxidos nos ácidos e aldeídos de baixa massa

molecular (SOUZA et al., 2004), sendo esse processo acelerado na presença de altas temperaturas, gerando mudanças físico-químicas indesejáveis, nesse caso, na textura do óleo. Os processos ocorrem, geralmente, em três fases: iniciação, propagação e terminação.

Iniciação **Propagação** **Terminação**

Os óleos vegetais se degradam pelo mesmo mecanismo que os óleos minerais, porém com uma velocidade maior, ou seja, reage muito mais rápido com o oxigênio. Isso acontece pelo fato de os óleos vegetais serem compostos por cadeias de triglicerídeos (éster) 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.

3.2 Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2003).

Em alguns casos, pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a obtenção de um metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, sendo necessário para que isso ocorra, a utilização de uma quantidade de energia, que é extraída por intermédio deste processo. Sendo assim, os metais nas suas formas refinadas encontram-se num nível energético superior ao do composto que lhe deu origem. Portanto, esta é a razão termodinâmica da espontaneidade da reação de corrosão. Isto é, o metal tende a retornar a sua condição de estabilidade.

Figura 11. Ciclo dos metais.

A corrosão pode ser classificada de acordo com dois critérios: meio onde ocorre e segundo a sua forma. Sendo o primeiro caso (meio onde ocorre) subdividido em dois tipos (FURTADO, 1981):

- Corrosão química: ocorre em meio não iônico, incluindo os gases, as altas e baixas temperaturas, líquidos anidros e os metais fundidos.
- Corrosão eletroquímica: o meio é iônico, envolvendo os íons da água. Por isso é chamada de corrosão úmida. É o tipo mais comum.

3.2.1 Corrosão química

Corrosão química é um processo que se realiza na ausência de água, em geral em temperaturas elevadas (temperatura acima do ponto de orvalho da água), devido à interação direta entre o metal e o meio corrosivo.

Os processos corrosivos de natureza química ocorrem, normalmente, em temperaturas elevadas, porque na temperatura ambiente o sistema não possui energia para reação. Pelo fato destes processos serem acompanhados de temperaturas elevadas, são comumente conhecidos por processos de corrosão ou oxidação em altas temperaturas.

A corrosão química é um produto da era industrial e ocorre em equipamentos que trabalham aquecidos, tais como: fornos, caldeiras, unidades de processo, etc.

Os produtos da corrosão nos processos químicos formam-se por difusão no estado sólido. A difusão constitui-se do deslocamento de ânions do meio corrosivo, por exemplo, O^{2-} e cátions do metal, por exemplo, Fe^{+2} (GEMELLI, 2001).

A movimentação dos íons se dá através da película de produto de corrosão e a sua velocidade cresce com o aumento da temperatura.

O deslocamento pode ser dos ânions no sentido do metal, dos cátions no sentido do meio ou simultânea. A difusão catiônica (cátions no sentido do meio) é mais freqüente porque os íons metálicos são, em geral, menores que os ânions (especialmente o O^{2-}), tornando a passagem dos mesmos pela rede cristalina do óxido mais facilitada e mais provável.

Como se trata de difusão no estado sólido, a corrosão é influenciada fundamentalmente pela temperatura, pelo gradiente de concentração do metal e pelas leis de migração em face das imperfeições reticulares e nos semicondutores.

3.2.2. Corrosão eletroquímica

A corrosão em metais, seja em contato com a atmosfera, água ou solo é causado por (BERGER, 1988):

- Um fluxo de eletricidade de um metal para o outro;
- Um fluxo de eletricidade de uma parte da superfície de um metal para a outra parte do mesmo, quando as condições permitem esse fluxo;

Deve haver também, um condutor úmido ou eletrólito para que este fluxo de corrente caminhe, sendo esta presença, a condição básica para que o processo de corrosão ocorra. No eletrólito a corrente é transportada por portadores positivos e negativos, os íons (átomo ou grupos de átomos carregados eletricamente). A corrente que cada um dos íons transporta depende da sua respectiva carga elétrica e mobilidade (UHLIG, 1979). Portanto, o fenômeno de corrosão é regido pela Lei de Ohm, sendo a corrente elétrica (I) relacionada com a Voltagem entre o ânodo e o cátodo (E) e com a Resistência do circuito (R), como mostrada na equação (1) abaixo:

$$I = \frac{E}{R} \quad (1)$$

A corrente é o fator primário na corrosão eletrolítica. Para que uma célula de corrosão desenvolva um fluxo é preciso vencer certa resistência, nomeada “resistência aparente”, que é o resultado simultâneo de resistência em série e em paralelo. Dessa maneira, cria-se uma célula de corrosão, com fluxo de corrente elétrica, sendo, então, o metal consumido no ânodo, como pode ser observado na Figura 12.

Figura 12. Célula de corrosão bimetálica. Fonte: (ABRACO).

Conforme a Figura 12, se a célula fosse construída e colocada em funcionamento, a corrente elétrica iria fluir através do condutor metálico e do eletrólito. O ânodo iria corroer sendo esta a reação de oxidação, representado pela equação (2):

Simultaneamente, uma reação química não destrutiva (redução) aconteceria no cátodo, geralmente produzindo gás hidrogênio nesse eletrodo, sendo representado pela equação (3):

Quando a camada de gás hidrogênio isolasse o cátodo do eletrólito, o fluxo de corrente pararia, polarizando, assim, a célula. Entretanto, oxigênio ou outro agente despolarizante geralmente está presente para reagir com o hidrogênio, reduzindo esse efeito; portanto, a célula continuaria a funcionar. As reações anódicas e catódicas são equivalentes, isto é, a passagem de um cátion para uma solução no ânodo é acompanhada da descarga simultânea de um cátion no cátodo, não havendo acúmulo de eletricidade (GENTIL, 2003).

3.2.3 Velocidade de Corrosão

A perda de massa de material em função do tempo por unidade de área é representada pela velocidade de corrosão eletroquímica, representada na equação (4). O valor da velocidade pode ser calculado através da relação (GENTIL, 2003):

$$m = \frac{Kit}{F} \quad (4)$$

Onde:

m = massa do metal que se dissolve;

K = equivalente eletroquímico do metal;

i = corrente de corrosão;

t = tempo;

F = constante de Faraday

Pode-se observar que a velocidade de corrosão é diretamente proporcional à intensidade de corrente. Esta, por sua vez, depende do potencial da célula de corrosão e da resistividade dos circuitos metálico e eletrolítico. Com isso, a resistência do eletrólito e a polarização dos eletrodos limitam a quantidade de corrente produzida (UHLIG, 1979).

Assim sendo, todo o processo pode ser controlado por uma das muitas reações envolvidas. Por exemplo, controlando a reação de transferência de elétrons, tanto catódica, quanto anódica é possível controlar a taxa da velocidade de corrosão.

3.2.4 Polarização

A diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo é a força motora do processo de corrosão eletroquímica, onde a taxa de corrosão será determinada pelo fluxo de corrente que passa pelo circuito. Por exemplo, qualquer fator que aumente a resistência do circuito ou diminua a diferença de potencial entre os eletrodos irá provocar uma

diminuição no fluxo de corrente e assim uma alteração na taxa de corrosão (GENTIL, 2003).

Usualmente, quando há um fluxo de corrente passando pelo eletrodo, observa-se uma variação no potencial em relação ao valor inicial, quando nenhuma corrente está aplicada sobre ele (potencial de equilíbrio ou reversível). Esta mudança do potencial de equilíbrio quando uma corrente passa pelo eletrodo é chamada polarização, sendo a polarização dos processos anódicos e catódicos, denominados polarização anódica e polarização catódica, respectivamente.

A polarização de um metal pode ser de três tipos:

- Polarização por concentração: é causada pela variação da concentração que ocorre entre a área do eletrólito que está em contato com a superfície do metal e o resto da solução;
- Polarização por ativação: é decorrente de uma barreira energética à transferência eletrônica (energia de ativação);
- Polarização ôhmica: a sobre tensão ôhmica resulta de uma queda de iR , onde i é a densidade de corrente que circula em uma célula eletroquímica e R represente qualquer resistência existente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho (metal sob polarização).

3.2.5 Passivação

A passivação está relacionada com a perda da reatividade química experimentada por certos metais e ligas sob condições particulares em certos meios. Quando isso acontece, eles tornam-se essencialmente inertes e agem como se fossem metais nobres como a platina e o ouro. Sendo assim, esses metais e ligas passivados não sofrem corrosão. Dentre os metais com esse tipo de comportamento estão os de uso em engenharia comum e materiais de estrutura, como o aço, ferro, níquel, cromo e ligas contendo esses materiais.

O fenômeno da passivação ocorre devido à presença de um filme protetor que diminui consideravelmente a taxa de corrosão (GEMELLI, 2001). A formação desse filme deve-se em alguns casos, ao acúmulo do produto da corrosão na superfície, podendo ocorrer super saturação quanto a óxidos sólidos e hidróxidos. Com isso, a presença desse filme impede que o meio corrosivo entre em contato com o material (GENTIL, 2003).

A passivação corresponde a um aumento na polarização anódica, já que ocorre a cobertura das áreas anódicas pelo filme de óxido. Isto leva a uma diminuição da corrente de corrosão para valores bastante pequenos (GENTIL, 2003). Portanto, para materiais que não exibem passividade, quando o potencial aumenta, a corrente também aumenta, gerando, assim, um aumento na taxa de corrosão. Já para os materiais que apresentam a propriedade de passivação, a corrente inicialmente aumenta com o

aumento do potencial, mas quando o potencial de passivação, E_p , é atingido (filme formado), a densidade de corrente crítica para passivação, i_p , também é alcançada. Com isso, nesse ponto há uma queda brusca da densidade de corrente, ou seja, material passivado. E mesmo com um aumento de seu potencial, a densidade de corrente não se altera, podendo este comportamento ser visto na Figura 13. Além disso, pode-se observar, também, que a partir de um potencial relativamente alto em relação ao potencial de passivação E_p , a densidade de corrente passa a aumentar novamente. Essa região é denominada transpassiva, havendo a possibilidade de ocorrer corrosão por pite no metal.

Figura 13. Curva de polarização anódica para um sistema exibindo passividade.

Figura 14. Três possíveis curvas de polarização catódica (A, B e C) com uma curva de polarização anódica exibindo passividade.

Num sistema a taxa de corrosão depende da densidade de corrente junto à intersecção. Na Figura 14 pode-se observar a intersecção de três possíveis curvas de polarização catódica (linhas A, B e C) com uma curva de polarização anódica de um sistema que apresenta passividade. Assim sendo, pode-se dizer que a curva de polarização catódica A (que indica condição de oxidação) apresenta o potencial de corrosão localizado numa região passiva, com isso, o sistema pode exibir uma baixa taxa de corrosão. Já a curva de polarização catódica B apresenta um caso intermediário, onde passividade, se existir, será instável e a superfície oscilará entre estados passivo e ativo. E por fim, a curva de polarização C estará numa região ativa e a taxa de corrosão poderá ser alta.

3.2.6 Formas de corrosão

A corrosão é um método de destruição do metal, progredindo através de sua superfície. Ela pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos.

As formas de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos (GENTIL, 2003).

3.2.6.1 Corrosão uniforme

É caracterizada pelo processo do ataque corrosivo sobre toda a extensão da superfície. Ocorre uma diminuição gradativa da espessura. É chamada por alguns de corrosão generalizada e é geralmente ocasionada por danos nos sistemas de revestimentos protetores da superfície.

3.2.6.2 Corrosão por pite

Apresenta como principais características a ocorrência em pequenas áreas da superfície metálica e uma alta velocidade de ação. Isto ocorre devido à presença de células de corrosão que possuem área catódica muito maior do que a anódica, provocando, assim, uma aceleração do desgaste se comparado à corrosão uniforme. Nesse caso, por serem as áreas anódicas pequenos pontos na superfície do metal, concentram o processo de corrosão, formando as cavidades denominadas pites, caracterizados por pequeno diâmetro e grande profundidade.

Ela é considerada mais perigosa do que a corrosão uniforme, pois a sua ocorrência é mais difícil de detectar.

3.2.6.3 Corrosão galvânica

Ocorre quando dois metais de diferentes composições são colocados em contato numa solução corrosiva ou condutora, gerando um fluxo de corrente entre eles devido à diferença de potencial entre os mesmos. Nesse caso, um dos metais no par torna-se o ânodo, sofrendo corrosão mais rapidamente. Enquanto o outro metal torna-se o cátodo,

que diferentemente do metal anódico, é corroído mais vagarosamente do que se estivesse isolado. Este tipo de corrosão é chamado também de corrosão bimetálica.

3.2.6.4 Corrosão em frestas

Aparece de forma concentrada, estando usualmente associada à solução estagnada no eletrólito. Estas soluções ocorrem nas frestas formadas nas soldas ou juntas, nas arruelas das tubulações, trincas, em revestimentos danificados e outros defeitos metalúrgicos. Ela pode variar de uma corrosão uniforme a uma corrosão por pite.

Nesse tipo de corrosão, devido à dificuldade de difusão do oxigênio para dentro das frestas, o interior da fenda, por apresentar menor concentração de oxigênio do que a média do ambiente, com isso forma-se um ânodo na superfície do metal, enquanto a superfície metálica em contato com o eletrólito exposto a presença de oxigênio atuará com cátodo.

3.2.6.5 Corrosão sob tensão

Esse tipo de corrosão é induzido pela influência combinada de tensões de tração e um meio corrosivo, produzindo trincas nos metais. Com isso, gera-se a destruição da camada passiva na superfície do material. Um número de mecanismos tem sido proposto para explicar a corrosão sob tensão, sendo os principais deles:

- Mecanismo de adsorção de tensão – propõe que espécimes específicos adsorvidas interajam com a região deformada na ponta da trinca, causando a redução na resistência à ruptura;
- Ruptura do filme – mecanismo de dissolução do metal – este mecanismo propõe que o filme de proteção, normalmente presente sobre a superfície de um metal é rompido por contínua deformação plástica, junto à extremidade de uma trinca, onde a área do metal é exposta, tornando-se uma região anódica muito pequena e restrita, ocorrendo dissolução. O metal superficial restante, especialmente as paredes da trinca agem como cátodo.
- Mecanismo por fragilização por hidrogênio – este mecanismo de fratura resulta da produção de uma região frágil na extremidade da trinca por causa da introdução de hidrogênio na liga através de reações catódicas.

Portanto, se o controle do meio não for possível, a seleção das ligas e o tratamento superficial das mesmas devem ser confiáveis, sendo este, o mais eficiente para reduzir esse tipo de corrosão.

3.2.6.6 Corrosão por fretting

Ocorre em materiais em movimento relativos uns contra os outros (DAVIS, 2001). A intensidade do desgaste é uma função do carregamento, movimento relativo, configuração da superfície, dureza e resistência ao desgaste do material e depende, também, da combinação dos materiais. Com isso, gera-se uma ruptura do filme passivo de proteção. Se esse filme passivo, sob certa carga funcional, for danificado continuamente e a repassivação não ocorrer de uma maneira rápida e suficiente, a corrosão por fretting pode se iniciar.

3.2.7 Ensaios de corrosão

Existem inúmeros ensaios para corrosão listados na literatura, entretanto, somente alguns deles serão citados.

- Ensaio de névoa salina, baseado na norma ASTM B 117 - Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus

Esse ensaio necessita de uma câmara de vapor, reservatório de solução salina, equipamento de ar comprimido, aquecedor e um pulverizador de bico. O sal utilizado é o Cloreto de Sódio (NaCl), com a temperatura da câmara em torno de 35 °C. A amostra é inicialmente pesada e inserida dentro da câmara de vapor de modo que não impeça a circulação do nevoeiro e deixada lá num intervalo de tempo que vai de 48 a 168 horas. Terminado o tempo do ensaio, a amostra é limpa e imediatamente pesada, com isso verifica-se a perda de massa no ensaio.

- Ensaio de corrosão galvânica, baseado na norma ASTM G 71 - Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes

Esse teste visa estudar o comportamento de dois metais diferentes que estão em contato na presença de um eletrólito com baixo fluxo de velocidade. As peças metálicas utilizadas possuem o mesmo tamanho, sendo definido de acordo com o tamanho do recipiente usado. O volume de eletrólito utilizado depende do tamanho das peças, sendo sugerido 40 mL para peças com área de 1 cm². Antes do teste deve-se fazer uma análise visual da superfície do metal e pesar as peças. Terminado o teste, faz-se novamente uma análise visual da superfície e pesam-se as mesmas para verificar a perda de massa.

- Ensaio de névoa úmida para revestimentos, baseado na norma ASTM D 1735-02 - Testing Water Resistance of Coatings Using Water Fog Apparatus

Uma adaptação desse teste pode ser feito. Inicialmente mergulha-se a amostra num recipiente que contém uma solução do anticorrosivo estudado, deixando-a por uns 5 minutos e em seguida a peça é seca ao ar livre para que uma fina camada de proteção seja formada. Feito isso, a amostra é colocada numa câmara fechada e aquecida a uma temperatura de 38°C na presença de vapor de água. A amostra é pesada antes e depois para verificar a perda de massa da mesma.

- Ensaio de corrosão por imersão, baseado na norma ASTM G 31-72 - Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals

Esse teste consiste em verificar a perda de massa dos metais, portanto, inicialmente pesam-se as amostras a serem imersas num recipiente que contém uma solução salina de Cloreto de Sódio (NaCl) a 70°C, sendo deixada lá por um período de 200 horas. O recipiente possui um fluxo de ar que fica ligado durante o tempo de teste. Ao final desse tempo de 200 horas a amostra é limpa e seca, sendo pesada para verificar a perda de massa da mesma.

- Ensaio de corrosão em frestas em ligas à base de ferro e de aços inoxidáveis, baseado na norma ASTM G 78-01 - Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments

Nesse teste verifica-se a corrosão por fresta, que consiste em deixar um metal imerso em uma solução de Cloreto de Sódio ou água do mar, por um período de no mínimo 30 dias a uma temperatura de $\pm 40^{\circ}\text{C}$. Só que nesse caso é feito um furo na peça metálica onde se coloca um parafuso feito de um material não metálico, que

nesse caso pode ser Teflon ou acrílico, que serve para acelerar a corrosão naquele ponto de contato.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Aqui serão apresentados os materiais usados, ensaios, equipamentos e procedimentos utilizados neste trabalho.

4.1 Amostras dos Óleos e Estruturas dos anticorrosivos

Foram utilizados 30 litros de óleo de soja*, contidos em vasilhame de 900 mL, comprados em supermercado.

*óleo de soja da marca Sadia

Como aditivos anticorrosivos para o latão foram usados o 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzimidazol, 2-aminotiazol e 5,6-dimetilbenzimidazol. Para o aço 1020 foram usados a lanolina, monoestearato sorbitano e toliltriazol. Também foi utilizado o antioxidante Irganox L 109 que obteve o melhor desempenho no trabalho anterior desenvolvido por SOUZA, E. C., 2007.

Esses anticorrosivos foram selecionados a partir de ensaios preliminares, como os potenciométricos e os de perda de massa. Os resultados mostraram que o 2-mercaptobenzotiazol e o toliltriazol foram os melhores aditivos anticorrosivos para o latão e para o aço 1020, respectivamente.

Com isso, o 2-mercaptobenzotiazol e o toliltriazol foram adicionados ao óleo de soja em diversas concentrações, atingindo uma concentração máxima de aditivo anticorrosivo de 0,1%, juntamente com 1% de Irganox L 109, como listados a seguir:

- 0,1% de 2-mercaptobenzotiazol;
- 0,07% de 2-mercaptobenzotiazol e 0,03% de toliltriazol;
- 0,05% de 2-mercaptobenzotiazol e 0,05% de toliltriazol;
- 0,03% de 2-mercaptobenzotiazol e 0,07% de toliltriazol;
- 0,1% de toliltriazol;

Na Figura 15 estão mostradas as estruturas dos anticorrosivos para o latão.

<p>2-mercaptobenzotiazol</p>	<p>2-mercaptobenzimidazol</p>
<p>2-aminotiazol</p>	<p>5,6-dimetilbenzimidazol</p>

Figura 15. Estrutura dos anticorrosivos para o latão.

Na Figura 16 estão mostradas as estruturas dos anticorrosivos para o aço 1020.

Figura 16. Estrutura dos anticorrosivos para o aço 1020.

4.2 Ensaaios

4.2.1 Espectroscopia por Infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho foram determinadas por um espectrofotômetro tipo BOMEM MB-102 com um acessório de ATR marca Gateway modelo: 6 Reflection

Horizontal ATR Acessory Kit. O cristal usado foi o de ZnSe com ângulo de incidência de 45° . Utilizou-se um volume de óleo pequeno, ou seja, o suficiente para cobrir a superfície do cristal. Sendo o número de varreduras feita de 32 e resolução de 4 cm^{-1} .

Neste procedimento, a luz incide sobre a amostra e a intensidade de luz que passa é captada pelo detector, sendo a resolução entre a luz que passa e a luz que incide na amostra denominada transmitância.

Essa técnica foi utilizada para caracterizar o tipo de cadeia química encontrada no óleo e também para identificar a presença de carbonila ($\text{C}=\text{O}$, ligação dupla carbono oxigênio) presentes nos óleos após o envelhecimento, sendo ela identificada na faixa do espectro de 1650 a 1750 cm^{-1} . Com isso pode-se verificar a oxidação sofrida pelos óleos após certo tempo de uso.

4.2.2 Viscosidade

As medidas de viscosidade foram feitas num viscosímetro AVS -350 da marca Schott-Geräte, utilizando-se um capilar de vidro (do tipo Ubbelohde, $f=1,13\text{ mm}$), seguindo a norma técnica ABNT NBR 10441 – 10/02.

Na medição é conectada uma mangueira de sucção ao capilar de vidro para que a amostra se eleve dentro do mesmo, sendo utilizado um volume de 15 mL da amostra

de óleo para cada medida. Esse capilar é inserido dentro de um banho de água a 40 °C permanecendo durante toda a medição. Antes que o teste se inicie, a amostra fica por 5 minutos em repouso no banho, podendo esse tempo ser variado. Passado os 5 minutos, o teste é iniciado, e a viscosidade é calculada de acordo com o intervalo de tempo que a amostra leva para percorrer certa distância no capilar, a qual é marcada por dois sensores que registram esse tempo de percurso. Dessa forma quanto mais viscoso for a amostra, mais tempo ela levará para percorrer esse caminho.

Terminada a medida, o capilar de vidro é lavado com álcool etílico e água destilada, abundantemente, e por fim é passada acetona e colocado o mesmo para secar. Repetindo-se o teste mais duas vezes.

4.2.3 Ângulo de Contato

As análises de ângulo de contato foram feitas no equipamento Contact Angle System OCA-20 DataPhysics.

Inicialmente, lavaram-se com sabão as placas de aço 1020 sobre as quais foram pingadas as gotas das misturas. Feito isso, enxaguou-se abundantemente com água destilada as mesmas. Em seguida, foram deixadas por cerca de 10 minutos no aparelho de ultrasom com água destilada e sabão. Passado esse tempo, enxaguaram-

se novamente as placas com água destilada abundante. E por fim, foram secas em estufa por 10 minutos.

Nas medidas foi gotejado com o auxílio de uma micropipeta um volume aproximado de 20 μL das misturas sobre a superfície de uma placa de aço 1020, previamente limpa, sendo o ângulo de contato entre a gota da mistura e a superfície da placa metálica calculado com a ajuda de um software contido no aparelho Contact Angle System OCA-20 DataPhysics. Sendo as medidas realizadas em triplicata.

4.2.4 Curvas Potenciostáticas

Inicialmente as peças metálicas de latão e de aço 1020 foram preparadas da seguinte maneira: lixadas a partir da lixa mais grossa até a mais fina, ou seja, da 80 mesh até a 1200 mesh, sendo, posteriormente, polidas com óxido de cromo e pasta de diamante, até a superfície das mesmas ficarem brilhantes e sem risco visível a olho nu. Sendo, posteriormente, lavadas com etanol e colocadas no secador. Em ambas as amostras, a área exposta para a solução foi igual a $1,65 \text{ cm}^2$.

Utilizou-se nas medidas um potenciostato (modelo PGZ 402, VoltaLab – Universal Pulse Dynamic) controlado por um software de análise de corrosão, sendo todas as medidas feitas a temperatura ambiente, $25 \pm 2^\circ\text{C}$, na qual foi aplicado uma

taxa de varredura de 1 mV.s^{-1} em todos os ensaios. Além disso, o intervalo de potencial é outro fator importante a ser mencionado, sendo para o aço 1020 de $-500 \text{ mV Vs Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$ até o potencial de Pitting, enquanto que para o latão o intervalo de potencial foi de $-250 \text{ mV Vs Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$ até o potencial de Pitting (CLOUGH, 1998). Porém, antes de se iniciar as medidas a amostra foi deixada em repouso na solução, com ou sem anticorrosivo, durante o período de 1h para que o potencial de circuito aberto da mesma fosse medido.

Nessa análise foi utilizada, também, uma célula eletroquímica contendo um arranjo com três eletrodos, sendo o latão e o aço 1020, o calomelano ($\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$) e a platina; os eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente.

Utilizou-se uma solução salina de Cloreto de Sódio como eletrólito, com a adição ou não de inibidores de corrosão, com o objetivo de determinar primeiramente qual era o melhor aditivo para o latão e para o aço 1020. Utilizou-se para isso uma concentração de anticorrosivo de 0,1% (massa). Escolhido os melhores aditivos, foram feitas misturas dos mesmos, de acordo com as proporções citadas anteriormente (máximo de 0,1% de aditivo anticorrosivo), testando-as tanto para o aço 1020 quanto para o latão, com o objetivo de chegar à mistura mais adequada para a proteção das superfícies do latão e do aço 1020.

4.2.5 Ensaio de Perda de Massa

Esse experimento consiste em deixar uma chapa metálica, latão e aço 1020, previamente pesado, imerso em uma solução de cloreto de sódio 3,5% durante um período de 200 horas, com um fluxo constante de ar e a uma temperatura de 70 °C. Utilizam-se para isso uma chapa de aquecimento e um recipiente de vidro cilíndrico que possui uma tampa com três entradas, uma para o termômetro, uma para a mangueira de ar e a outra para um pequeno condensador. Após esse período as chapas são pesadas novamente e a massa final comparada com a massa inicial. Com isso, sabe-se o quão eficiente foi a ação do anticorrosivo durante o período do teste. Ou seja, o quanto ele protegeu a superfície do metal contra o processo de corrosão, sendo possível montar uma escala dos aditivos mais eficientes.

4.2.6 Curvas de Resfriamento

As curvas de resfriamento foram obtidas através de um sistema de aquisição de dados desenvolvido especialmente para esta finalidade. O equipamento conta com uma sonda normalizada tipo Wolfson (ISO 9950) semelhante à desenvolvida por Bodin & Segerberg (1993), com um termopar do tipo K (NiCr/NiAl) no seu centro geométrico,

para a captação de mudança de temperatura durante o resfriamento do fluido. A sonda padrão é cilíndrica feita de inconel 600 com dimensões de 12,5 mm de diâmetro por 60 mm de comprimento, a qual é aquecida até a 850 °C e resfriada imediatamente no fluido analisado. Utiliza-se aproximadamente neste ensaio 2000 mL de fluido. Esse procedimento foi feito de acordo com a norma ASTM D6200-01.

Os dados obtidos são transferidos para um computador, via placa A/D, mostrando em tempo real a curva de resfriamento e processado em seguida a taxa de resfriamento. No monitor do computador é mostrada a taxa máxima obtida pelo fluido ensaiado e também, a temperatura na qual essa taxa máxima ocorre.

Inicialmente para o óleo de soja, puro ou com a adição de aditivos, foram realizadas as curvas de resfriamento nas temperaturas de 40, 60, 80, 100 e 120 °C. Após essa etapa foram realizados os ensaios de envelhecimento acelerado, num total de 48h, sendo que a cada período de 12h o ensaio de envelhecimento acelerado era parado e as curvas de resfriamento eram feitas. Com isso, é possível analisar o comportamento das misturas em diferentes tempos de uso.

4.2.7 Ensaio de Envelhecimento Acelerado

O equipamento de envelhecimento acelerado foi construído para induzir o processo de oxidação nos óleos estudados por Farah (2002), sofrendo algumas

modificações até então. Ele foi projetado e construído dentro do Departamento de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Universidade de São Paulo, USP, campus de São Carlos. Foi baseado no equipamento proposto por Bashford & Mills (1984), com algumas modificações.

O princípio de funcionamento do equipamento consiste em acelerar o processo de oxidação dos óleos de têmpera através de choques térmicos contínuos provocados pelo aquecimento de uma resistência elétrica, seguido de um resfriamento por um sistema de fluxo de água.

O sistema de aquecimento do óleo é controlado por um controlador de temperatura microprocessado CNT 120, onde uma resistência elétrica de 3000W é aquecida e mantida na temperatura durante um certo tempo, sob agitação mecânica e aerado, até que a temperatura do óleo atinja 150°C, o qual é mantido nessa temperatura por um determinado tempo.

A temperatura do óleo é controlada por um termopar tipo J, a agitação mecânica é proporcionada por uma hélice acoplada a um motor com controle de velocidade e a aeração é feita por um fluxo de ar comprimido que também é controlado.

A função do controlador microprocessado é manter a temperatura do óleo em 150°C. Isso acontece devido à interação do mesmo com o termopar, que é responsável por mandar um sinal referente à temperatura real do óleo. Com isso, é enviado, mais ou menos, potência a resistência para manter a temperatura do óleo. Um esquema desse dispositivo está na Figura 17 a seguir.

Figura 17. Ilustração do sistema de envelhecimento de óleo. Fonte: (FARAH, 2002).

Para o sistema de resfriamento do sistema é utilizado uma caixa de plástico com as seguintes dimensões: 650 mm comprimento, 450 mm de largura e 200 mm de altura. A caixa possui uma entrada para água, que é controlada por uma válvula e duas saídas no mesmo do ensaio. O resfriamento se dá pela entrada de água fria no sistema pela válvula, com isso a temperatura do óleo diminui devido ao contato do mesmo com a água fria que entra. Um esquema da caixa pode ser visto na Figura 18 a seguir.

Figura 18. Ilustração da caixa usada no resfriamento do sistema Fonte: (FARAH, 2002).

Para esse ensaio utiliza-se inicialmente um volume aproximado de 2700 mL de amostra de óleo é colocado dentro do recipiente. Feito isso, a resistência do sistema eleva a temperatura do óleo da temperatura ambiente até a 150°C, tendo uma variação de $\pm 3^{\circ}\text{C}$, sendo mantida durante aproximadamente 15 minutos sob agitação e aeração. A aeração é feita por um fluxo de ar de 4 litros por hora, havendo uma diminuição do mesmo durante o processo de envelhecimento do óleo, devido à mudança na sua viscosidade. E sua função é introduzir ar no sistema para que o processo de oxidação seja mais acelerado. Já a agitação proporciona uma melhor homogeneização do meio em relação à temperatura e quantidade de ar soprado dentro do sistema.

Passado esse tempo de 15 minutos a resistência é desligada. Nesse momento a válvula é acionada pelo controlador microprocessado, liberando um fluxo de água que faz com que a amostra de óleo seja resfriada até 120°C. Atingindo essa temperatura, o óleo é novamente aquecido até 150°C e o processo é repetido. Isso é feito durante 48 horas, sendo que a cada 12 horas de ensaio as amostras de óleo foram levadas para a realização das curvas de resfriamento e depois retornavam ao sistema de envelhecimento sem adição de óleo novo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa desse trabalho buscou-se escolher, dentre os diversos aditivos anticorrosivos, o que apresentasse a melhor eficiência na proteção da superfície metálica do latão e do aço 1020. Na sequência do trabalho, misturou-se o melhor aditivo para o latão com o melhor aditivo para aço 1020, gerando dessa maneira cinco formulações com diferentes concentrações dos aditivos, sendo feito alguns testes para encontrar qual seria a melhor concentração de aditivo a ser adicionado no óleo de soja, possibilitando a sugestão da melhor formulação a ser utilizado como fluido de têmpera, protegendo, assim, essas ligas metálicas durante o processo.

A escolha do óleo de soja foi devido ao fato de ser o óleo vegetal produzido em maior quantidade no Brasil. Além disso, o óleo de soja apresenta menor viscosidade, comparado aos outros óleos como o de algodão, o de canola, o de girassol e o de milho. Essa menor viscosidade é um ponto importante na utilização do mesmo como fluido de têmpera, pois isso facilita a dissipação de calor através da peça durante o processo de tratamento térmico de têmpera.

Embora os antioxidantes possam promover uma melhora na resistência à oxidação, este é um processo inevitável e quando acontece gera ácidos orgânicos que contribuem com o processo de corrosão dos metais que estão em contato com esse fluido. Por isso, a busca por antioxidantes é tão importante quanto à busca por anticorrosivos para o fluido de têmpera.

No teste potenciométrico foi utilizado como eletrólito uma solução aquosa de Cloreto de Sódio com uma concentração de 3,5% em massa e não o óleo de soja, pois este não apresenta uma boa condutividade elétrica, o que inviabilizaria as medições potenciométricas. Além disso, os resultados obtidos com a solução aquosa como eletrólito são reprodutivos para o meio de óleo de soja, pois não há interação entre os aditivos anticorrosivos com a cadeia deste, gerando, assim, outros compostos no meio, os quais reagirão com a superfície do metal, alterando dessa maneira a eficiência de proteção dos mesmos. Com isso, os resultados das curvas potenciostáticas obtidas no meio aquoso se mantêm para o meio de óleo de soja.

5.1 Escolha do melhor aditivo anticorrosivo para o latão.

5.1.1 Curvas Potenciostáticas dos aditivos anticorrosivos.

As curvas potenciostáticas dos aditivos anticorrosivos para o latão e para o aço 1020 a serem escolhidos são mostradas nas Figuras 19 e 21, respectivamente. A concentração foi de 0,1% em massa. Essas curvas foram importantes para se decidir qual, dentre os quatros aditivos para o latão, 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzimidazol, 2-aminotiazol e 5,6-dimetilbenzimidazol, deveria ser utilizado na próxima etapa, ou seja, aquele que seria misturado com o aditivo mais eficiente para o aço 1020 (toliltriazol, lanolina, monoestearato sorbitano).

A disposição distinta das curvas no gráfico da Figura 19 é uma indicação de que os inibidores de corrosão agem de maneiras diferentes na proteção da superfície metálica do latão.

Na Figura 19 pode-se notar que o potencial eletroquímico aumenta para valores acima do potencial de corrosão (E_{corr}), aumentando, também, a densidade de corrente até essa alcançar um intervalo de potencial onde apresenta uma pequena variação com o aumento do potencial, denominado, assim, esta região de região passiva.

Figura 19. Curvas de polarização anódica e catódica para o latão em presença de uma solução, com ou sem anticorrosivo, de NaCl 3,5%.

Analisando as curvas da Figura 19, pode-se observar que a curva em preto mostra o comportamento do latão exposto a uma solução de Cloreto de Sódio, que é altamente corrosiva, sem proteção de nenhum inibidor de corrosão. Nota-se que nessa situação, nenhuma camada protetora é formada, e com isso, o processo de corrosão começa e se propaga sem dificuldade, isto é, quando o potencial aumenta, a densidade de corrente envolvida também aumenta.

Por sua vez, as outras curvas da Figura 19 ilustram uma situação na qual o latão é exposto a uma mesma solução de Cloreto de Sódio, porém, só que agora na presença de inibidores de corrosão. É possível observar um comportamento semelhante entre elas. Ou seja, ambas as curvas apresentam um pequeno intervalo de

potencial denominado de potencial de passivação, onde a superfície metálica é protegida devido à presença do aditivo anticorrosivo que age aumentando a resistência do eletrólito, diminuindo, assim, o processo de corrosão até um momento no qual o filme protetor é destruído de alguma forma. Isso pode ocorrer devido a não aderência e a não uniformidade do filme à superfície metálica.

Nesse caso, analisando-se as curvas, o aditivo anticorrosivo 2-mercaptobenzotiazol é o que apresenta o melhor resultado na proteção do metal contra a corrosão, possuindo uma região passiva acentuada, assim como os aditivos 5,6- dimetil benzimidazol e 2-mercaptobenzimidazol, porém em relação ao 2-mercaptobenzimidazol a vantagem é que ele apresenta um maior potencial de corrosão (E_{corr}), indicando, assim, uma maior resistência ao início do processo corrosivo. Além disso, apresenta-se em uma região de densidade de corrente menor, ou seja, o processo de corrosão é diminuído, pois menos corrente elétrica passa pelo local. Já em relação ao 5,6- dimetil benzimidazol apesar de o 2-mercaptobenzotiazol possuir um potencial de corrosão menor e estar localizado em uma região de densidade de corrente menor, ele apresenta uma região passiva mais acentuada e que pode ser comprovado posteriormente com as micrografias obtidas pelo microscópio ótico e também pelo teste de perda de massa.

5.1.2 Micrografias das peças de latão utilizadas no teste potenciométrico.

(a) latão antes do teste

(b) latão após o teste (sem aditivo)

(c) 2- aminotiazol

(d) 5,6- dimetil benzimidazol

(e) 2- mercapto benzimidazol

(f) 2- mercapto benzotiazol

Figura 20. Micrografia da superfície do latão (a) antes do teste; (b) após o teste sem anticorrosivo; (c) 2-aminotiazol; (d) 5,6- dimetil benzimidazol; (e) 2- mercapto benzimidazol e (f) 2- mercapto benzotiazol.

As micrografias obtidas pelo microscópio ótico da superfície do latão antes e depois do teste potenciométrico são mostradas nas figuras 20a e 20b da superfície do latão antes e depois do teste potenciométrico, respectivamente. As Figuras 20c - 20f são das superfícies do latão após o teste, porém na presença de diferentes anticorrosivos.

Na Figura 20 pode ser visto a superfície do latão na qual o anticorrosivo não estava presente e a evolução do grau de proteção da mesma proporcionada pela presença do anticorrosivo. Neste caso o 2-mercapto benzotiazol apresentou melhor propriedade de resistência à corrosão do que os outros aditivos, isto é, a sua superfície é a que se manteve mais intacta após o teste potenciométrico, podendo ser comprovado pelas micrografias da Figura 20.

5.1.3 Ensaio de perda de massa

No ensaio de perda de massa foi possível comprovar a eficiência dos aditivos anticorrosivos utilizados, observando nesse teste a eficiência dos mesmos na proteção da superfície do latão contra o processo de corrosão.

Tabela 3 - Valores das massas das peças metálicas antes e após o teste.

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	% perda de massa
Sem aditivo	34,53581	34,38623	0,4331
2-mercaptobenzotiazol	37,08556	37,07028	0,0142
2-mercaptobenzoimidazol	37,01066	36,98085	0,0805
5,6-dimetil benzimidazol	40,92607	40,89159	0,0842
2-aminotiazol	40,92424	40,86735	0,1390

Na Tabela 3 pode-se observar que o latão sem adição de aditivo apresenta a maior porcentagem de perda de massa. Dentre os aditivos utilizados o 2-aminotiazol é o que apresentou a pior eficiência na proteção contra a corrosão, seguido do 5,6-dimetil benzimidazol e do 2-mercaptobenzimidazol. Já o 2-mercaptobenzotiazol foi o que apresentou a melhor eficiência na proteção contra a corrosão.

Portanto, verificando os resultados obtidos nos testes potenciométricos, nas micrografias dos corpos metálicos utilizados nos testes potenciométricos e no ensaio de perda de massa, pode-se dizer que o aditivo anticorrosivo 2-mercaptobenzotiazol foi o que apresentou melhor proteção ao metal contra o processo de corrosão. E devido a isso, foi o escolhido para a próxima etapa do trabalho, que consiste na formulação das misturas com o aditivo anticorrosivo que apresentou a melhor eficiência na proteção da superfície do aço 1020 contra o processo de corrosão.

5.2 Escolha do melhor aditivo anticorrosivo para o aço 1020.

5.2.1 Curvas Potenciostáticas dos aditivos anticorrosivos

Já as curvas potenciostáticas dos aditivos anticorrosivos do aço 1020 a serem escolhidos são mostradas na Figura 21, possuindo todos os aditivos, como mencionado anteriormente, uma concentração de 0,1% em massa. Com as curvas foi possível decidir qual dentre os três aditivos para o aço 1020, toliltriazol, lanolina e monoestearato sorbitano, seria indicado para a próxima etapa, ou seja, aquele que será misturado com o aditivo mais eficiente para o latão (2- mercaptobenzotiazol). Nesse caso, as curvas potenciostáticas da lanolina e a do sem aditivo apresentaram um comportamento semelhante entre si, ou seja, observando as curvas potenciostática dos mesmos, não é possível detectar a presença de uma região passiva, indicando, assim, que quando a corrosão é iniciada, não há uma proteção eficaz que a impeça de progredir. No caso do monoestearato sorbitano é difícil, também, detectar essa região passiva em sua curva potenciostática, porém observa-se na região anódica da curva uma pequena inclinação, não tão acentuada. Evidente que o toliltriazol, foi o anticorrosivo para o aço 1020 que apresentou o melhor comportamento dentre as curvas, possuindo uma região passiva mais acentuada do que os demais. Entretanto, diferentemente do latão, as curvas potenciostática dos anticorrosivos empregados para

o aço 1020 não apresentaram uma grande diferença entre si, sendo dessa maneira difícil de analisar a eficiência dos mesmos através das curvas. Então, como no caso do latão, serão usados para auxiliar nessa escolha as micrografias das superfícies metálicas e o teste de perda de massa do aço 1020.

Figura 21. Curvas de polarização anódica e catódica para o aço em presença de uma solução, com ou sem anticorrosivo, de NaCl 3,5%.

5.2.2 Micrografias das peças de latão utilizadas no teste potenciométrico.

As micrografias obtidas pelo microscópio ótico da superfície do aço 1020 antes e depois do teste potenciométrico são mostradas nas Figuras 22a e 22b da superfície do latão antes e depois do teste potenciométrico, respectivamente. As Figuras 22c - 22e

são das superfícies do aço 1020 após o teste, porém na presença de diferentes anticorrosivos.

(a) aço 1020 antes do teste

(b) aço 1020 depois do teste sem anticorrosivo

(c) lanolina

(d) monoestearato sorbitano

(e) toliltriazol

Figura 22. Micrografia da superfície do aço 1020 (a) antes do teste; (b) após o teste sem anticorrosivo; (c) lanolina; (d) monoestearato sorbitano e (e) toliltriazol.

Na Figura 22 pode ser visto a superfície do aço 1020 na qual o anticorrosivo não estava presente e a evolução do grau de proteção da mesma proporcionada pela

presença do anticorrosivo. Neste caso o toliltriazol apresentou melhor propriedade de resistência à corrosão do que os outros aditivos, isto é, a sua superfície foi a que se manteve mais íntegra após o teste potenciométrico, podendo ser comprovado pelas micrografias da Figura 22.

5.2.3 Ensaio de perda de massa.

No ensaio de perda de massa foi possível comprovar a eficiência dos aditivos anticorrosivos utilizados, observando nesse teste a eficiência dos mesmos na proteção do metal contra o processo de corrosão.

Tabela 4 - Valores das massas das peças metálicas antes e após o teste.

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	% perda de massa
Sem aditivo	12,83154	12,70672	0,9728
Lanolina	14,79798	14,67719	0,8163
Toliltriazol	12,99312	12,89286	0,7716
Monoestearato sorbitano	13,13038	13,02260	0,8208

Na Tabela 4 observa-se que o aço 1020 sem adição de aditivo, como era de se esperar, apresentou a maior porcentagem de perda de massa. Dentre os aditivos

utilizados o monoestearato sorbitano foi o que apresentou a pior eficiência na proteção contra a corrosão, seguido de perto pela lanolina, ou seja, tanto o monoestearato sorbitano quanto a lanolina apresentam semelhante eficiência na proteção da superfície do aço 1020, já que os valores da porcentagem da perda de massa são muito próximos. O aditivo toliltriazol apresentou o melhor desempenho na proteção contra a corrosão.

Portanto, verificando os resultados obtidos nos testes potenciométricos, nas micrografias dos corpos metálicos utilizados nos testes potenciométricos e no ensaio de perda de massa, pode-se dizer que o aditivo anticorrosivo toliltriazol foi o que apresentou melhor proteção ao metal contra o processo de corrosão. Devido a isso, o toliltriazol foi o escolhido para a próxima etapa do trabalho, que consistiu na formulação das misturas dos dois aditivos selecionados.

Formulação das misturas dos aditivos do latão e do aço 1020.

Nessa etapa do trabalho foram feitas as formulações das misturas dos aditivos com a melhor eficiência na proteção do metal, tanto para o latão quanto para o aço 1020. Ou seja, foram feitas as seguintes formulações com diversas concentrações, mantendo-se a quantidade total de aditivos em 0,1%.

- 0,1% 2-Mercaptobenzotiazol;
- 0,07% 2-Mercaptobenzotiazol e 0,03% Toliltriazol;

- 0,05% 2-Mercaptobenzotiazol e 0,05% Toliltriazol;
- 0,03% 2-Mercaptobenzotiazol e 0,07% Toliltriazol;
- 0,1% Toliltriazol;

Essas formulações permitiram avaliar o efeito sinérgico dos aditivos.

5.3. Curvas Potenciostáticas das diversas formulações para o latão.

A Figura 23 mostra as curvas potenciostáticas das diversas formulações, sendo nesse caso o latão como eletrodo de trabalho, ou seja, a superfície sobre a qual o processo de corrosão ocorre.

Observando a Figura 23 foi possível perceber que as curvas das diversas formulações apresentaram um comportamento semelhante entre si, ou seja, as curvas dispostas no gráfico possuem traços parecidos. Isso pode ser observado com a formulação 0,1% 2-mercaptobenzotiazol, curva em preto, e com a formulação 0,07% toliltriazol + 0,03% 2-mercaptobenzotiazol, curva em ciano, que apresentaram um potencial de corrosão (E_{corr}), respectivamente de -442,4 mV e -437,7 mV, sendo, no entanto, deslocada uma em relação à outra pela densidade de corrente (Log (I)). Já no caso das outras formulações, 0,03% toliltriazol + 0,07% 2-mercaptobenzotiazol, curva em verde, 0,05% toliltriazol + 0,05% 2-mercaptobenzotiazol, curva em azul, 0,1%

toliltriazol, curva em vermelho e óleo de soja puro, curva em magenta, apresentam, também, potencial de corrosão (E_{corr}) próximo uns aos outros, com valores respectivamente de -310,8 mV, -299,7 mV, -291,8 mV e -275,04 mV. Além disso, como no caso da comparação anterior, essas quatro curvas são deslocadas entre si pela diferença na densidade de corrente ($\text{Log}(I)$).

Figura 23. Curvas de polarização anódica e catódica para o latão em presença de uma solução de NaCl 3,5% com diversas concentrações de aditivos.

A disposição semelhante das curvas no gráfico da Figura 23 é uma indicação de que as formulações com as diversas concentrações agem de maneira parecida na proteção da superfície metálica, sendo neste caso o latão. Porém, comparando as disposições das curvas no primeiro grupo (curvas em preto e em ciano) com as do segundo grupo (curvas em verde, em azul, em vermelho e em magenta) nota-se uma

grande diferença. No caso do primeiro grupo o potencial eletroquímico aumenta para valores acima do potencial de corrosão (E_{corr}), aumentando, também, a densidade de corrente até essa alcançar um intervalo de potencial onde apresenta uma pequena variação com o aumento do potencial, denominado, assim, esta região de região passiva. Entretanto, no segundo grupo ao aumentar o potencial eletroquímico para valores acima do potencial de corrosão (E_{corr}), o valor da densidade de corrente aumenta consideravelmente, ou seja, a região passiva, nesse caso, não é tão eficiente quanto no primeiro grupo. Portanto, as formulações do primeiro grupo são mais eficientes na proteção da superfície do latão contra a corrosão comparado com as formulações das misturas do segundo grupo.

De acordo com as disposições das curvas do primeiro grupo, a formulação 0,1% 2-mercaptobenzotiazol é a que apresenta a melhor proteção do latão contra a corrosão, possuindo um intervalo de potencial de passivação maior do que as demais curvas, onde a superfície metálica é protegida devido à presença do aditivo anticorrosivo que age aumentando a resistência do eletrólito, diminuindo, assim, o processo de corrosão. Isso acontece até um momento no qual o filme protetor é destruído, podendo possivelmente ocorrer pela não aderência ou a não uniformidade do filme à superfície metálica. Em seguida aparece a formulação 0,07% toliltriazol + 0,03% 2-mercapto benzotiazol que apresenta, também, um bom intervalo de passivação como é o caso anterior, porém, a sua região de passivação aparece deslocada para uma região de densidade de corrente maior. Isso indica que durante a passivação da superfície do latão, uma densidade de corrente maior irá passar pela superfície do latão, contribuindo para o processo de corrosão da mesma. Isso pode ser comprovado pelo valor do

potencial eletroquímico que acontece a ruptura dessa camada protetora, denominado potencial de pitting (E_{pit}), que no caso do 2-mercaptobenzotiazol acontece em -116,9 mV, enquanto para o 0,07% toliltriazol + 0,03% 2-mercaptobenzotiazol acontece em -167,8 mV. Ou seja, para o caso do 0,07% toliltriazol + 0,03% 2-mercaptobenzotiazol a ruptura acontece em um potencial eletroquímico menor do que para o 2-mercapto benzotiazol.

Tabela 5 - Valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e de pitting (E_{pit}).

	Latão	
	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)
0,1% 2-mercaptobenzotiazol	- 442,4	-116,9
0,07% toliltriazol + 0,03% 2-mercapto benzotiazol	-437,7	-167,8
0,03% toliltriazol + 0,07% 2-mercapto benzotiazol	-310,8	-175,8
0,05% toliltriazol + 0,05% 2-mercapto benzotiazol	-299,7	-209,1
0,1% toliltriazol	-291,8	-
Óleo de soja puro	-275,04	-

Para as formulações do segundo grupo a formulação com 0,03% toliltriazol + 0,07% 2-mercaptobenzotiazol aparece como sendo a mais eficiente na proteção da superfície do latão, pois apresenta a região passiva mais acentuada comparando-se

com as outras duas restantes. Além disso, a sua região de passivação se encontra deslocada para intervalos menores de densidade de corrente ($\text{Log } (I)$). Já o caso da formulação 0,05% toliltriazol + 0,05% 2-mercaptobenzotiazol apresenta como no caso da formulação anterior uma boa região passiva, porém, menos efetiva. Além disso, a sua região passiva está deslocada para valores maiores de densidade de corrente ($\text{Log } (I)$), comparando-se com a formulação anterior citada. No caso da formulação 0,1% toliltriazol, a sua curva está mais deslocada para valores maiores de densidade de corrente, possuindo, dessa maneira, uma eficiência menor na proteção da superfície metálica do latão do que as outras duas anteriores (0,03% toliltriazol + 0,07% 2-mercaptobenzotiazol e 0,05% toliltriazol + 0,05% 2-mercaptobenzotiazol). Por fim, como esperado, o óleo de soja puro foi o que demonstrou a menor eficiência na proteção da superfície do latão, apresentando a sua curva potencioestática em uma região de maior densidade de corrente ($\text{Log } (I)$), sendo nesse caso a curva que apresenta a maior variação da densidade de corrente com o aumento do potencial eletroquímico para valores acima do potencial de corrosão (E_{corr}), apresentando, portanto, o pior desempenho na proteção da superfície do latão contra a corrosão.

5.4 Micrografias das peças de latão utilizadas no teste potenciométrico das formulações.

0,1% 2-mercaptobenzotiazol

0,03% 2-mercaptobenzotiazol e 0,07% toliltriazol

0,07% 2-mercaptobenzotiazol e 0,03% toliltriazol

0,05% 2-mercaptobenzotiazol e 0,05% toliltriazol

0,1% toliltriazol

Figura 24. Micrografia da superfície do latão após o teste potenciométrico.

De acordo com as micrografias da superfície do latão mostradas na Figura 24 pode-se observar que a formulação 0,1% 2-mercaptobenzotiazol é a mais eficiente na proteção contra o processo de corrosão, ou seja, após o teste potenciométrico é o que apresenta a superfície mais intacta dentre as ilustradas. E a pior proteção é proporcionada pela formulação 0,1% toliltriazol.

5.5. Curvas Potenciostáticas das diversas formulações para o aço 1020.

Figura 25. Curvas de polarização anódica e catódica para o aço em presença de uma solução de NaCl 3,5% com diversas concentrações de aditivos.

A Figura 25 nos mostra as curvas potenciostáticas das diversas formulações, sendo nesse caso o aço 1020 como eletrodo de trabalho, ou seja, a superfície sobre a qual o processo de corrosão ocorre.

Ao observar a Figura 25 é possível perceber que as curvas das diversas formulações apresentam um comportamento semelhante entre si, ou seja, possuem

traços parecidos. Uma diferença marcante entre elas é a variação nos potenciais de corrosão (E_{corr}), responsável pelo deslocamento das mesmas. Já a variação na densidade de corrente ($\text{Log } (I)$) para as formulações usadas na proteção do aço 1020 é afetada de maneira mais suave comparando-se com o caso anterior, o do latão.

No caso da Figura 25 observa-se para a curva em vermelho (0,1% Toliltriazol) que o potencial eletroquímico aumenta para valores acima do potencial de corrosão (E_{corr}), de maneira que a densidade de corrente ($\text{Log } (I)$) alcança um intervalo de potencial onde apresenta uma pequena variação com o aumento do potencial, sendo esta região denominada de região passiva. Com isso, a superfície metálica é protegida devido à presença do aditivo anticorrosivo que age aumentando a resistência do eletrólito, diminuindo, assim, o processo de corrosão. Isso acontece até um momento no qual o filme protetor é destruído, podendo possivelmente ocorrer pela não aderência ou pela não uniformidade do filme à superfície metálica. No caso da curva em preto (0,1% 2-Mercaptobenzotiazol) ela apresenta, também, uma pequena região acima do potencial de corrosão (E_{corr}), onde a densidade de corrente ($\text{Log } (I)$) sofre uma pequena variação com o aumento do potencial, porém de maneira mais suave do que no caso anterior. Além disso, a região de passivação aparece deslocada para uma região de densidade de corrente maior, indicando, assim, que durante a passivação da superfície do aço 1020 uma densidade de corrente maior irá passar pela superfície, contribuindo para o processo de corrosão. O restante das curvas ao aumentar o potencial eletroquímico para valores acima do potencial de corrosão (E_{corr}) apresenta um aumento considerável nos valores da densidade de corrente, ou seja, a região passiva, nesse caso, não é tão acentuada ou efetiva como nos casos anteriores. Portanto, a

formulação 0,1% Toliltriazol é mais eficiente na proteção da superfície do aço 1020 contra a corrosão comparando-se, nesse caso, com as demais formulações, seguida pelas formulações 0,1% 2-mercaptobenzotiazol, 0,05% 2-mercaptobenzotiazol e 0,05% toliltriazol, 0,03% 2-mercaptobenzotiazol e 0,07% toliltriazol, 0,07% 2-mercaptobenzotiazol e 0,03% toliltriazol e óleo de soja puro.

5.6 Micrografias das peças de aço 1020 utilizadas no teste potenciométrico das formulações.

De acordo com as micrografias da superfície do aço 1020 mostradas na Figura 26 pode-se observar que a formulação 0,1% toliltriazol é a mais eficiente na proteção contra o processo de corrosão, ou seja, após o teste potenciométrico é o que apresenta a superfície mais intacta dentre as ilustradas. E a pior proteção é proporcionada pela formulação 0,07% 2-mercaptobenzotiazol e 0,03% toliltriazol.

0,1% toliltriazol

0,1% 2-mercaptobenzotiazol

0,05% 2-mercaptobenzotiazol e 0,05% toliltriazol

0,03% 2-mercaptobenzotiazol e 0,07% toliltriazol

0,07% 2-mercaptobenzotiazol e 0,03% toliltriazol

Figura 26. Micrografia da superfície do aço 1020 após o teste potenciométrico.

5.7 Ensaio de perda de massa para o latão.

O ensaio de perda de massa é outra maneira possível de comprovar a eficiência das formulações dos aditivos anticorrosivos utilizados, observando desse modo a eficiência dos mesmos na proteção do metal contra o processo de corrosão.

Tabela 6 - Valores das massas das peças metálicas antes e após o teste.

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	% perda de massa
Sem aditivo	34,53581	34,38623	0,4331
0,1% 2-MBT	37,08556	37,07028	0,0142
0,07% 2-MBT e 0,03% Tolil	40,89179	40,88292	0,0216
0,05% 2-MBT e 0,05% Tolil	40,82310	40,80614	0,0415
0,03% 2-MBT e 0,07% Tolil	40,72120	40,71374	0,0183
0,1% Tolil	40,86725	40,82320	0,1077

Portanto, a ordem decrescente de eficiência das formulações na proteção da superfície do latão contra a corrosão segundo esse teste é: 0,1% 2-mercaptop benzotiazol, 0,03% 2- mercaptobenzotiazol e 0,07% toliltriazol, 0,07% 2- mercapto

benzotiazol e 0,03% toliltriazol, 0,05% 2- mercaptobenzotiazol e 0,05% toliltriazol, 0,1% toliltriazol.

5.8. Ensaio de perda de massa para o aço 1020.

O ensaio de perda de massa é outra maneira possível de comprovar a eficiência das formulações dos aditivos anticorrosivos utilizados, observando desse modo a eficiência dos mesmos na proteção do metal contra o processo de corrosão.

Tabela 7 - Valores das massas das peças metálicas antes e após o teste.

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	% perda de massa
Sem aditivo	12,83154	12,70672	0,9728
0,1% 2-MBT	14,73312	14,70928	0,1618
0,07% 2-MBT e 0,03% Tolil	13,15418	13,14034	0,1052
0,05% 2-MBT e 0,05% Tolil	14,43117	14,41895	0,0846
0,03% 2-MBT e 0,07% Tolil	12,67134	12,64846	0,1805
0,1% Tolil	12,99312	12,89286	0,7716

Portanto, a ordem decrescente de eficiência das formulações na proteção da superfície do aço 1020 contra a corrosão segundo esse teste é: 0,05% 2- mercapto

benzotiazol e 0,05% toliltriazol, 0,07% 2- mercaptobenzotiazol e 0,03% toliltriazol, 0,1% 2-mercaptobenzotiazol, 0,03% 2-mercaptobenzotiazol e 0,07% toliltriazol, 0,1% toliltriazol.

5.9 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A Figura 27 mostra os espectros do óleo de soja com as diversas formulações de aditivos anticorrosivos. É possível observar uma semelhança entre eles, devido à presença das cadeias parafínicas e dos ésteres, típicas dos óleos vegetais.

É possível observar a banda dos ésteres entre a região que vai de 1250 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} . Além disso, pode ser observada outra banda em outra região que vai de 1700 a 1750 cm^{-1} , característico da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) que está presente na cadeia dos óleos vegetais.

Observa-se, também, que a adição dos aditivos, anticorrosivos e antioxidantes, não modificam as bandas dos espectros.

A Figura 27 ilustra os espectros de infravermelho dos óleos de soja na presença de diversas concentrações de aditivos e também, do antioxidante Irganox L109 com concentração de 1% e após envelhecimento, ou seja, em 0 hora e após 48 horas de envelhecimento acelerado.

Figura 27. Espectros de infravermelho do óleo de soja, puro e na presença dos aditivos, antes (0h) e depois do processo de envelhecimento (48h).

Com os espectros da Figura 27 é possível fazer uma comparação da oxidação sofrida pelas formulações durante o processo de envelhecimento a qual elas foram submetidas. Isso se dá pela comparação do aumento da área da banda referente à carbonila (C=O), que é um indicativo de oxidação dos óleos de têmpera.

Apesar do estudo do presente trabalho estar relacionado com a parte de corrosão do fluido de têmpera, a estabilidade oxidativa desse fluido influencia o processo de corrosão do mesmo no processo de têmpera, pois ao sofrer oxidação são gerados ácidos orgânicos que contribuem para o ataque do metal, acelerando, assim, a corrosão na superfície do metal que está em contato com o fluido. Por isso, é um fator importante que precisa ser estudado.

Nos espectros das formulações da Figura 27 é possível ver que houve um aumento na área da banda da carbonila após 48 horas de envelhecimento comparando com a mesma formulação que não sofreu envelhecimento (0 horas), como era de se esperar. Além disso, as formulações também apresentaram um aumento na área da banda situada entre 806 a 1540 cm^{-1} que corresponde à formação de duplas ligações com configuração trans (provavelmente devido ao dano oxidativo) (SILVA et al., 1999).

A Tabela 8 mostra os valores da diferença entre as áreas das bandas nos espectros das diferentes formulações, com e sem envelhecimento.

Tabela 8 - Valores da diferença entre as áreas das bandas mencionadas no espectro de infravermelho.

Amostra	Diferença entre as áreas das bandas entre 806-1860 cm⁻¹ (u.a.)	Diferença entre as áreas das bandas entre 1550-1860 cm⁻¹ (carbonila) (u. a.)
Óleo de soja puro	649,73	434,53
0,1% 2-MBT	503,99	762,26
0,07% 2-MBT e 0,03% Tolil	434,56	310,97
0,05% 2-MBT e 0,05% Tolil	397,00	515,07
0,03% 2-MBT e 0,07% Tolil	795,76	785,72
0,1% Tolil	647,16	748,52

Estes aumentos nas áreas das bandas das regiões citadas mostram que todas as formulações sofreram oxidação durante o processo de envelhecimento. Neste ensaio, de acordo com os valores da Tabela 8, pode-se dizer que a formulação 0,03% 2-mercaptobenzotiazol e 0,07% toliltriazol foi o que apresentou a maior diferença entre os valores das áreas iniciais (sem envelhecimento) e das áreas finais (48 horas de

envelhecimento), ou seja, foi a formulação que sofreu a maior oxidação durante o processo de envelhecimento. Enquanto a menos afetada pela oxidação foi a formulação 0,05% 2-mercaptobenzotiazol e 0,05% toliltriazol, que apresentou uma menor variação nos valores entre as áreas iniciais (sem envelhecimento) e as áreas finais (48 horas de envelhecimento).

5.10 Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato permite verificar a molhabilidade da superfície metálica do aço 1020 pelas formulações estudadas (óleo de soja com ou sem adição de aditivos anticorrosivos). As Tabelas 9 a 14 mostram os valores medidos para as diferentes formulações e em diferentes tempos de envelhecimento acelerado.

Tabela 9 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo de soja puro.

Óleo de soja puro				
	Valor 1 (°)	Valor 2 (°)	Valor 3 (°)	Valor Médio (°)
0h	32,4	35,6	35,9	34,6
12h	40,3	41,0	39,8	40,4
24h	37,8	37,0	38,5	37,8
36h	45,9	45,0	46,4	45,8
48h	37,8	38,4	37,3	37,8

Tabela 10 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo de soja com 0,1% 2-mercaptobenzotiazol.

0,1% 2-Mercapto benzotiazol				
	Valor 1 (°)	Valor 2 (°)	Valor 3 (°)	Valor Médio (°)
0h	41,6	44,6	42,9	43,0
12h	42,3	43,5	39,0	41,6
24h	48,2	48,2	50,3	48,9
36h	51,7	49,6	52,2	51,2
48h	52,1	52,6	53,8	52,8

Tabela 11 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo de soja com 0,07% 2-Mercapto benzotiazol + 0,03% Toliltriazol.

0,07% 2-Mercapto benzotiazol + 0,03% Toliltriazol				
	Valor 1 (°)	Valor 2 (°)	Valor 3 (°)	Valor Médio (°)
0h	34,6	34,1	36,0	34,9
12h	35,1	37,0	36,7	36,3
24h	38,3	37,9	38,4	38,2
36h	41,1	45,1	41,4	42,5
48h	43,1	42,9	44,5	43,5

Tabela 12 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo de soja com 0,05% 2-Mercapto benzotiazol + 0,05% Toliltriazol.

0,05% 2-Mercapto benzotiazol + 0,05% Toliltriazol				
	Valor 1 (°)	Valor 2 (°)	Valor 3 (°)	Valor Médio (°)
0h	34,8	35,1	35,4	35,1
12h	38,0	38,9	37,8	38,2
24h	33,8	35,0	35,8	34,9
36h	46,5	47,9	47,0	47,1
48h	41,5	40,9	42,0	41,5

Tabela 13 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo de soja com 0,03% 2-Mercapto benzotiazol + 0,07% Toliltriazol.

0,03% 2-Mercapto benzotiazol + 0,07% Toliltriazol				
	Valor 1 (°)	Valor 2 (°)	Valor 3 (°)	Valor Médio (°)
0h	38,5	37,6	38,9	38,3
12h	46,1	45,4	45,8	45,8
24h	46,9	47,4	47,7	47,3
36h	47,7	48,3	48,9	48,3
48h	41,0	42,3	44,4	42,6

Tabela 14 - Valores das medidas dos ângulos de contato do óleo com 0,1% Toliltriazol.

0,1% Toliltriazol				
	Valor 1 (°)	Valor 2 (°)	Valor 3 (°)	Valor Médio (°)
0h	47,2	51,1	49,6	49,3
12h	42,9	44,9	43,2	43,7
24h	48,0	48,2	44,0	46,7
36h	41,0	42,7	42,8	43,2
48h	43,0	44,3	45,2	44,2

O gráfico do ângulo de contato das formulações em função do tempo de envelhecimento ilustrado abaixo, Figura 28, mostra um comportamento aleatório, havendo uma variação nos valores dos mesmos, não seguindo uma tendência esperada para os tempos de envelhecimento acelerado, como no caso do teste de viscosidade. Essa aleatoriedade dos valores das medidas poderia ter acontecido por causa de contaminantes, que mesmo após o processo de limpeza da superfície do metal podem ter permanecido e, com isso, alterado os valores das medidas de ângulos de contato entre as formulações e a superfície metálica. Outro fator que pode ter

influenciado essa aleatoriedade nos valores das medidas é a heterogeneidade da superfície metálica, a qual se mostra ondulada e cheia de depressões, interferindo, assim, nos valores das medidas realizadas (SHAW, 1975).

Figura 28. Gráfico da variação do ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento.

5.11 Viscosidade

Os resultados das medidas de viscosidade foram feitas a 40°C e são mostrados na Tabela 15, sendo seus valores plotados num gráfico de tempo de escoamento da amostra em segundos, pelo tempo de envelhecimento da amostra.

Realizou-se o ensaio de viscosidade apenas a 40°C, pois a 100°C os óleos se encontram num estado avançado de oxidação, apresentando uma alta taxa de oxidação. Desse modo, os resultados de viscosidade em elevadas temperaturas são imprecisos.

Tabela 15 - Valores das medidas de viscosidade a 40°C.

	Tempo de escoamento em segundos (s)			
	0h	12h	36h	48h
Óleo de soja puro	327,63	395,21	623,51	934,74
0,1% Tolil.	326,86	363,92	443,10	509,39
0,07% Tolil. + 0,03% MBT	330,04	368,80	519,35	641,06
0,05% Tolil. + 0,05% MBT	331,05	358,50	490,23	587,76
0,03% Tolil. + 0,07% MBT	338,23	379,76	517,57	628,09
0,1% MBT	330,48	365,17	465,83	570,92

Observa-se na Figura 29 que os óleos, com ou sem aditivos, submetidos ao processo de envelhecimento acelerado, sofrem mudanças na sua propriedade físico-química (viscosidade). Nesse caso, as amostras sofreram um aumento da viscosidade com o passar do tempo de envelhecimento acelerado, indicando, assim, que houve uma degradação das mesmas (WACHTER et al., 1997). Para os óleos de têmpera,

como é nesse caso, a amostra pode ter sofrido uma oxidação ou uma degradação térmica.

Figura 29. Gráfico da variação da viscosidade em função do tempo de envelhecimento a 40°C.

Na Figura 29 observa-se que inicialmente as misturas apresentam valores de viscosidade muito próximos. Após um período de 36 horas de envelhecimento acelerado, as amostras se encontram num estado avançado de oxidação. Além disso, é possível observar que os óleos, com ou sem aditivos, apresentam comportamentos distintos durante as etapas de envelhecimento (0 – 48h), e nesse caso, a mistura óleo de soja com 0,1% de Toliitriazol é a que apresenta a menor variação nos valores de viscosidade durante todo o processo de envelhecimento. Já o óleo de soja puro, ou

seja, sem aditivo, é o que apresenta a maior variação nos valores de viscosidade durante todo o processo de envelhecimento acelerado.

Dessa maneira, a ordem crescente de oxidação sofrida pelas misturas é: 0,1% Toliltriazol < 0,1% 2-Mercaptobenzotiazol < 0,05% Toliltriazol + 0,05% 2-Mercaptobenzotiazol < 0,07% Toliltriazol + 0,03% 2-Mercaptobenzotiazol ~ 0,03% Toliltriazol + 0,07% 2-Mercaptobenzotiazol < óleo de soja puro.

5.12 Curvas de resfriamento

Observando o primeiro conjunto de curvas de resfriamento das formulações, ilustradas a seguir pelas Figuras 30 a 35, as comparações realizadas são feitas em função da variação da temperatura do banho em diversos tempos de envelhecimento. Nota-se neste caso que para todas as formulações em todos os tempos de envelhecimento e em todas as temperaturas, as curvas possuem similar comportamento no resfriamento, ou seja, não apresentam o primeiro estágio de resfriamento (estágio vapor), mas diferenças na velocidade de resfriamento. Por exemplo, para todas as formulações sem envelhecimento (0h), no intervalo de tempo que vai de 0 até aproximadamente 10s, ou seja, referente ao segundo estágio de resfriamento, estágio das bolhas, o fluido a 120°C é o que apresenta o resfriamento mais rápido, apesar dessa diferença ser muito pequena, comparando-se com as demais

temperaturas. Passado os 10s de teste, ou seja, a região do terceiro estágio de resfriamento, estágio de resfriamento convectivo, há uma separação entre as curvas, e o fluido a 120 °C é o que apresenta o maior afastamento entre as elas, sendo o que possui a menor velocidade de resfriamento dentre todas as formulações. Além disso, para os fluidos, sem envelhecimento (0h), as suas curvas de resfriamento apresentam a maior separação entre si com a variação da temperatura, comparando-se com os demais tempos de envelhecimento. Nesse caso, é possível verificar que a temperatura do fluido a ser utilizado no processo de têmpera influencia o seu desempenho neste processo, ou seja, acelerando ou desacelerando a sua capacidade de retirada de calor da peça metálica, influenciando, assim, as características finais da peça metálica temperada.

Diferentemente das formulações não envelhecidas, no intervalo de tempo que vai de 0 a aproximadamente 10 s, que neste caso compreende ao segundo estágio de resfriamento ou estágio das bolhas, a disposição das curvas de resfriamento no gráfico da temperatura (°C) em função do tempo (s) são muito próximas umas das outras, indicando, assim, que o comportamento dos fluidos durante o processo de têmpera são próximos. Da mesma maneira que nas formulações não envelhecidas (0h), passado os 10s de teste (terceiro estágio de resfriamento ou estágio de resfriamento convectivo) e para todos os tempos de envelhecimento, a curva do fluido a 120 °C é a que apresenta a menor velocidade de resfriamento dentre as demais temperaturas. Outro detalhe a ser observado é que aumentando o tempo de envelhecimento, a separação entre as curvas diminui, indicando, assim, que o comportamento no processo de têmpera dos fluidos se assemelha.

Para o óleo de soja puro, as curvas de resfriamento localizadas dentro do intervalo de tempo que vai de 0 a aproximadamente 10 s, independentemente do tempo de envelhecimento, são muito próximas, ou seja, os fluidos apresentam um comportamento próximo no processo de têmpera. Após os 10 s de teste, a curva do óleo de soja a 40 °C é a que apresenta a menor velocidade de resfriamento dentre as demais curvas no gráfico da temperatura (°C) em função do tempo (s), comparando-se ao mesmo fluido, apenas com diferentes temperaturas. Já a curva de resfriamento do fluido a 120 °C é a que apresenta a maior velocidade de resfriamento, sendo essas comparações independentes do tempo de envelhecimento.

Figura 30. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.

Figura 31. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.

Figura 32. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.

Figura 33. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.

Figura 34. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.

Figura 35. Curvas de resfriamento do óleo de soja puro em diversos tempos de envelhecimento e em diversas temperaturas de fluido.

Já no segundo conjunto de curvas de resfriamento das formulações, compararam-se as curvas de resfriamento das diversas formulações com as do óleo de soja puro, Figuras 36 a 40, observa-se que independentemente do tempo de envelhecimento e da temperatura do fluido, a adição dos anticorrosivos influencia no comportamento das curvas de resfriamento dos mesmos. Isso pode ser visto pela posição diferente das curvas das formulações em relação à curva do óleo de soja puro.

Nas formulações sem envelhecimento (0h), o óleo de soja puro é o que apresenta a menor velocidade de resfriamento e a formulação 0,1% 2-mercaptobenzotiazol é o mais rápido no resfriamento.

Com 12 horas de envelhecimento acelerado, no intervalo de tempo que vai de 0 a 10 segundos (segundo estágio de resfriamento ou estágio das bolhas), as curvas das formulações apresentam similar comportamento, indicando, assim, semelhança no processo de resfriamento. Após 10 segundos (terceiro estágio de resfriamento ou estágio de resfriamento convectivo) a formulação 0,1% 2-mercaptobenzotiazol é a mais lenta no processo de resfriamento, exceto em 40°C que o mais lento é a formulação 0,1% toliltriazol. Já a formulação 0,07% 2-mercaptobenzotiazol + 0,03% toliltriazol é a mais rápida, exceto em 40°C que nesse caso é a formulação 0,03% 2-mercaptobenzotiazol + 0,07% toliltriazol.

Após 24 horas de envelhecimento acelerado, no intervalo de tempo que vai de 0 a 10 segundos (segundo estágio de resfriamento ou estágio das bolhas) as curvas apresentam similar comportamento, ou seja, possuem velocidade de resfriamento muito próxima. Após os 10 segundos (terceiro estágio de resfriamento ou estágio de

resfriamento convectivo) a formulação mais lenta no processo de resfriamento é a 0,03% 2-mercaptobenzotiazol + 0,07% toliltriazol e a mais rápida é a formulação 0,1% 2-mercaptobenzotiazol e 0,1% toliltriazol.

Passado 36 horas de envelhecimento acelerado, as curvas apresentam um comportamento similar independentemente da temperatura, ou seja, as velocidades de resfriamento são próximas.

E por fim, após 48 horas de envelhecimento acelerado, num intervalo de tempo que vai de 0 a 10 segundos (segundo estágio de resfriamento ou estágio das bolhas) as curvas são bem próximas, indicando, assim, uma semelhança na velocidade de resfriamento. Após 10 segundos (terceiro estágio de resfriamento ou estágio de resfriamento convectivo) as formulações que apresentam a velocidade mais lenta no processo de resfriamento é 0,1% 2-mercaptobenzotiazol e 0,1% toliltriazol. E a formulação que apresenta a maior velocidade de resfriamento é o óleo de soja puro.

Através das curvas de resfriamento foi possível observar que a temperatura do banho, Figuras 30 a 35, influencia o comportamento das mesmas. Além disso, outro fator que influencia a velocidade de resfriamento das curvas do óleo de soja é a presença de aditivos, Figuras 36 a 40. E isso é de grande importância, pois durante o processo de tratamento térmico de têmpera é necessário saber previamente o comportamento do fluido de resfriamento no processo. Nota-se, também, que a presença dos aditivos no óleo de soja, tanto os antioxidantes quanto os anticorrosivos, alteram o comportamento de resfriamento desse fluido apenas no segundo e terceiro estágio.

Outro ponto importante a ser notado nas curvas de resfriamento do óleo de soja puro ou com aditivos é que não há a presença do primeiro estágio de resfriamento (estágio vapor), sendo esta uma característica dos óleos vegetais, diferentemente do óleo mineral que apresenta os três estágios bem definidos. Portanto, esta é uma das diferenças entre o óleo de soja e o óleo mineral. Sendo isto, notado, também, no trabalho de Ester C Souza em 2007.

Figura 36. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento.

Figura 37. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento.

Figura 38. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento.

Figura 39. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento.

Figura 40. Curvas de resfriamento das formulações em diversos tempos de envelhecimento.

5.13 Avaliações do óleo de soja puro e com a presença de diferentes concentrações de anticorrosivos.

Como não houve uma formulação única que apresentasse o melhor desempenho em todas as avaliações testadas, foram atribuídas notas ao desempenho do óleo de soja puro e na presença de anticorrosivos em cada teste aos quais foram submetidos. Com isso será possível decidir qual é a melhor formulação dentre as inicialmente propostas. Para o melhor desempenho será dada uma nota 6 e para o pior desempenho será dada uma nota 1, sendo o mais eficiente aquele que no final de todos os teste obtiver a maior pontuação.

Tabela 16 - Valores das notas dadas ao óleo de soja puro e as suas formulações com as variadas concentrações de anticorrosivos.

	OSP	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4	Mistura 5
Polarização potenciodinâmica (latão)	1	6	4	3	5	2
Polarização potenciodinâmica (aço)	1	5	2	4	3	6
Ensaio de Perda de massa (latão)	1	6	4	3	5	2
Ensaio de Perda de massa (aço)	1	4	5	6	3	2
Espectroscopia de Infravermelho	3	4	5	6	1	2
Viscosidade	1	5	2	4	3	6
TOTAL	8	30	22	26	20	20

As misturas são formulações óleo de soja com os anticorrosivos, sendo, neste caso: mistura 1 (0,1% 2-mercaptobenzotiazol); mistura 2 (0,07% 2-mercaptobenzotiazol e 0,03% toliltriazol); mistura 3 (0,05% 2-mercaptobenzotiazol e 0,05% toliltriazol); mistura 4 (0,03% 2-mercaptobenzotiazol e 0,07% toliltriazol) e mistura 5 (0,1% toliltriazol).

Na somatória dos pontos obtidos ao longo dos testes realizados, a mistura 1 (0,1% 2-mercaptobenzotiazol) foi a que obteve a maior pontuação dentre os testados, sendo, desta maneira, o mais indicado para o uso como fluido de têmpera. Já o óleo de soja puro, como esperado, foi o que obteve a menor pontuação e, por isso, não deve ser usado, nesta condição, como fluido de têmpera.

As demais misturas (2, 3, 4,e 5) ficaram com uma pontuação intermediária entre a mistura 1 e a do óleo de soja puro. Dessa maneira é possível observar que a adição dos aditivos, anticorrosivos e antioxidante, ajudaram a melhorar o desempenho do óleo de soja para tal aplicação.

6 CONCLUSÕES

Observa-se através dos testes realizados durante o trabalho que as adições dos aditivos anticorrosivos influenciam no comportamento à corrosão e também, à oxidação do óleo de soja, indicando dessa maneira que há um efeito sinérgico entre os mesmos. Além disso, a presença dos aditivos no óleo de soja altera, também, a sua capacidade de resfriamento, molhabilidade e viscosidade.

Nas medidas de ângulo de contato e viscosidade feitos esperava-se que os resultados obtidos fossem diretamente proporcionais, ou seja, maior valor de viscosidade, maior valor do ângulo de contato, porém não foi isto o encontrado. Existe uma grande diferença entre viscosidade do líquido com o seu ângulo de contato, sendo este dependente das interações que ocorrem entre o solvente e a superfície da amostra, ou seja, os espécimes presentes no líquido influenciam os valores das medidas. Já a viscosidade é dependente da resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes do líquido. Por isso, não necessariamente um líquido que apresenta um alto valor de viscosidade terá um alto valor de ângulo de contato.

Com as curvas de resfriamento do óleo de soja puro ou com aditivos foi possível notar que a temperatura do banho e a presença de aditivos (anticorrosivos e antioxidante) influenciam na velocidade de resfriamento da peça metálica no segundo (estágio de bolhas) e terceiro estágio (estágio de resfriamento convectivo) de resfriamento, embora haja estas diferenças em velocidade de resfriamento no segundo

e terceiro estágio, o primeiro estágio de resfriamento (estágio vapor) continua ausente em todas as condições estudadas, mantendo esta característica dos óleos vegetais.

Através dos testes realizados foi possível decidir qual é a melhor formulação, óleo de soja e aditivos (anticorrosivos e antioxidante), que pode ser aplicado como fluido de têmpera. E nesse caso, a formulação mais apropriada é a 0,1% 2-mercaptobenzotiazol, de acordo com a maior pontuação obtida nos testes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento de outros aditivos anticorrosivos comercialmente disponíveis;
- Estudar o mecanismo de proteção proporcionado à superfície metálica por esses aditivos anticorrosivos;
- Estudar a interação desse fluido com a superfície de diferentes metais;

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM G 78-01:** Standard guide for conducting and evaluating galvanic corrosion tests in electrolytes. West Conshohocken –USA: ASTM International, 1998. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM G 78-01:** Standard guide for crevice corrosion testing of iron-base and nickel-base stainless alloys in seawater and other chloride-containing aqueous environments. West Conshohocken –USA: ASTM International, 2001. 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM G 31-72:** Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. West Conshohocken –USA: ASTM International, 2004. 8 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM B 117:** Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. West Conshohocken –USA: ASTM International, 2007. 10 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 1735-02** Standard practice for testing water resistance of coatings using water fog apparatus. West Conshohocken –USA: ASTM International, 2002. 3 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 6200-01:** Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Quench Oils by Cooling Curve Analysis. West Conshohocken –USA: ASTM International, 2007. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. Rio de Janeiro. Página do site da ABRACO. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/corros1.htm#celula>>. Acesso em 9 fev. 2009.

ADAMCZEWSKA, J. Z.; WILSON, D. Development of ecologically responsive lubricants. **Journal Synthetics Lubricants**, v. 14, n. 2, p. 129-142, 1996.

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**, v. 364, p. 87-97, 2000.

ADHVARYU, A., LIU, Z., ERHAN, S. Z. Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n.1, p. 113-119, 2005.

ASADAUSKAS, S.; PEREZ, J. M.; DUDA, J. L. Oxidative stability and antiwear properties of high oleic vegetable oils. **Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers**, v. 52, n. 12, p. 877-882, 1996.

ASADAUSKAS, S. J., PEREZ, J. M., DUDA, J. L. Suitability of basestocks for biodegradable lubricants. **Journal of American Chemical Society**, v. 42, n. 1, p. 246-249, 1997.

ASADAUSKAS, S.; ERHAN, S. Z. Depression of pour points of vegetables oils by blending with diluents used for biodegradable lubricants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 76, n. 3, p. 313-316, 1999.

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.

BATES, C. E. Selecting quenchants to maximize tensile properties and minimize distortion in aluminum parts. **Journal of Heat Treating**, v. 5, n.1, p. 27-40, 1987.

BATES, C. E.; TOTTEN, G. E. Quench severity effects on the asquenched hardness of selected alloys steels. **Heat Treatment of Metals**, v. 19, n. 2, p. 45-48, 1992.

BERGER, D. M. Fundamentals and prevention of metallic corrosion. In: **Corrosion and corrosion protection handbook**. New York: Ed. Marcel Dekker, 1988. p.1-22.

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.

BOYER, H. E.; CARY, P. R. **Quenching and control of distortion**. Ohio: ASM International, 1988. p. 289.

BRENNAN, R. J.; FAULKNER, C. H. A new quenching alternative. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON QUENCHING AND THE CONTROL OF DISTORTION, 2., 1996, Cleveland. **Proceedings**...Ohio: ASM International, 1996. p. 423-428.

BÜNEMANN, T. F., STEVERINK-DE ZOETE, M. C., VAN AKEN, R. P. **Environmentally acceptable hydraulic oils based on natural synthetic esters**. USA: 1998 (Technical Paper Series, n. 981489).

CANALE, L. C. F.; FERNANDES, M. F.; AUGUSTINHO, S. C. M.; TOTTEN, G. E.; FARAH, A. F. Oxidation of vegetable oils and its impact on quenching performance. **International Journal of Materials & Product Technology**, v. 24, n. 1-4, p. 101-125, 2005.

CHENG, V. M., GALIANO-ROTH, A., MAROUGY, T., BEREZINSKI, J. **Vegetable based hydraulic oil performance in piston pumps**. USA: SAE, 1994 (Technical Paper Series, n. 941070).

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

CLOUGH, A.E. Electrochemical methods for the study of corrosion in lubricant additive systems. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 6, p. 627-635, 1998.

DAKINS, M. E.; TOTTEN, G. E.; HEINS, R. W. Cooling curve analysis of synthetic quenchants—a historical perspective. **Journal of Heat Treating**, v. 6, n. 2, p. 87-95, 1988.

DAVIS, J. R. Principles of corrosion. In: **Surface engineering for corrosion and wear resistance**. Ohio: Ed. ASM Internacional, 2001. p. 11-39.

EICHENBERGER, H. F. **Biodegradable hydraulic lubricant** – an overview of current developments in central Europe. USA: SAE, 1991 (Technical Paper Series, n. 941759).

ERDMAN, K. D., KLING, G. H., THARP, D. E. **High-performance biodegradable fluid requirements for mobile hydraulic systems**. USA: SAE, 1998 (Technical Paper Series, n. 981518).

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

FURTADO, P. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: Ed. Imprensa Universitária da UFMG, 1981.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2003. 341 p.

GLANCY, J. M., KNOWLTON, S., BANSON, E.R. **Development of high-oleic soybean oil-based hydraulic fluid**. USA: SAE, 1998 (Technical Paper Series, n. 981999).

HAN, S. W.; SVERDLIN, A. V.; TOTTEN, G. E.; WEBSTER, G. M. Systems for controlling the time of submersion of parts in a quenching liquid in periodic and continuous processes. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 38, n. 2, p. 60-64, 1996.

HASSON, J.; Quench system: design factors. **Advanced Materials & Processes**, v. 148, n. 3, p. 42S-42U, 1995.

HENRY, J. A. Composition and toxicity of petroleum products and their additives. **Human & Experimental Toxicology**, v. 17, n. 2, p.111-123, 1998.

HILDER, N. **The behaviour of polymer quenchants**. 1988. Thesis (PhD) - Department of Mechanical and Production Engineering, Aston University, Birmingham, 1988.

HONARY, L. A. T. Performance of vegetable oils as a heat treat quenchant. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON QUENCHING AND THE CONTROL OF DISTORTION, 2., 1996, Cleveland. **Proceedings**...Ohio: ASM International, 1996. p. 595-606.

INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARDIZATION (ISO). **ISO 9950**: Industrial quenching oils - determination of cooling characteristics - nickel-alloy probe test method. Geneva, 1995.

KASPAR, R.; HOPPE, H. Modified deformation dilatometry material prufung, v. 32, n. 6, p. 186-189, 1990.

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

KUBAN, M. B.; JAYARAMAN, R.; HAWBOLT, E. B.; BRIMACOMBE, J. K. An assessment of additivity principle in predicting continuous cooling austenite to perlite transformation kinetics isothermal transformation data. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 17, n. 9, p. 1493-1503, 1986.

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

MASON, K. J.; CAPEWELL, I. The effect of agitation on the quenching characteristics of oil and polymer quenchants. **Heat Treatment of Metals**, v. 13, n. 4, p. 99-103, 1986.

MOORE, D. Developments in liquid quenchants. **Heat Treatment of Metals**, v. 26, n. 3, p. 68-71, 1999.

MOORE, D., Safer liquid quenchants. **Heat Treatment Progress**, v. 1, p. 29-33, 2001.

PLACEK, D. G. The use of phosphate ester quench oils for improved antiwear properties and safety considerations. **Lubrication Engineering**, v. 51, n. 7, p. 611-616, 1995.

ROSE, B., HONARY, L. **A report on the field test performance of a soybean-based hydraulic oil**. USA: SAE, 1998 (Technical Paper Series, n. 982005).

SEGERBERG, S. O.; BODIN, J. Investigation of quenching conditions and heat transfer in the laboratory and in industry. In: INTERNATIONAL SEMINAR OF THE INTERNATIONAL FEDERATION FOR HEAT TREATMENT AND SURFACE, 3, 1991, Melbourne. **Proceedings**... London: Institute of Materials, p. 177-188.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfície**. 1. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1975. 185 p.

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**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

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

TENSI, H. M.; STICH, A.; TOTTEN, G. E. Fundamentals about quenching by submerging. In: INTERNATIONAL HEAT TREATING CONFERENCE - EQUIPMENT AND PROCESSES, 1994, SCHAUMBURG. **Proceedings...** Ohio: ASM International, 1994. p. 20-28.

TENSI, H. M.; STICH, A.; TOTTEN, G. E. Quenching and quenching technology. In: TOTTEN, G. E. (Ed.). **Steel Heat Treatment Handbook**. USA: Ed. Marcel Decker, 1997, cap. 4, p. 157-250.

TKACHUK, T. I.; SHEREMETA, B. K.; ORAZOVA, M. R. The state and prospects of devising quenching petroleum oils. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 32, n. 6, p. 400-402, 1990.

TOTTEN, G. E.; ORSZAK, K. B.; JARVIS, L. M.; BLACKWOOD, R. R. How to effectively use polymer quenchants. **Industrial Heating**, v. 58, n. 10, p. 37-41, 1991.

TOTTEN, G. E.; LALLY, K. S. Proper agitation dictates quench success. **Heat Treatment**, v. 24, n. 9, p. 12-17, 1992.

TOTTEN, G. E.; BATES, C. E.; CLINTON, N. A. Quenching system design. In: **Handbook of quenchants and quenching technology**. Ohio: ASM International, 1993., p. 339-412.

TOTTEN, G. E.; WEBSTER, G. M.; ULISSES, C. Chemistry of Quenching. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, 49., 1994, São Paulo. **Anais...** São Paulo, [s.n.], 1994. p. 241-253.

TOTTEN, G. E.; WEBSTER, G. M.; BLACKWOOD, R. R.; JARVIS, L. M.; NARUMI, T. Chute quench recommendations for continuous furnace applications with aqueous polymer quenchant. **Heat Treatment of Metals**, v.2, n.2, p. 36-39, 1996.

TOTTEN, G.E., SUN, Y.H., WEBSTER, G.M., BATES, C.E., JARVNIS, L.M. **Computerized steel hardness predictions based on cooling curve analysis**. USA: SME, 1998 (Technical Paper, n.98-203).

TOTTEN, G. E.; TENSI, H. M.; LAINER, K.; Performance of vegetables oils as a cooling medium in comparison to a standard mineral oil. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 8, n.4, p. 409-416, 1999.

UHLIG, H. H. **Corrosion y control de corrosion**. Bilbao, Espanha: Ed. Urmo, 1979. cap. 1-5, p.13-92.

VONBERGEN, R.T. The effects of quenchant media selection and control on the distortion of engineered steel parts. **Materials Science Forum**, v. 163-165, p. 139-150, 1994.

WACHTER, D. A.; TOTTEN, G. E.; WEBSTER, G. M. Quenching fundamentals: maintaining quench oils. **Advanced Materials & Processes**, v.2, n.1, p. 48-50, 1997.

WILKINSON, J. **Biodegradable oils** – design, performance, environmental benefits and applicability. USA:SAE, 1994. (Technical Paper Series, n. 941077).

YUN, S. G.; HAN, S. W.; TOTTEN, G. E. Continuosly variable agitation in quench system design. **Industrial Heating**, v. 61, n. 1, p. 35-38, 1994.