

Universidade de São Paulo - USP  
Escola de Engenharia de São Carlos  
Departamento de Engenharia de Materiais

**Gabriela Moro**

**Estudo das relações viscosidade-temperatura e características de  
resfriamento de biofluidos à base de óleos vegetais**

São Carlos  
2016

Gabriela Moro

Estudo das relações viscosidade-temperatura e características de resfriamento de  
biofluidos à base de óleos vegetais

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado à Escola de Engenharia de  
São Carlos da Universidade de São Paulo,

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luralice de Campos  
Franceschini Canale

Coorientadora: Dr<sup>a</sup> Rosa Lucia Simencio Otero

São Carlos

2016

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

M867e Moro, Gabriela  
Estudo das relações viscosidade-temperatura e características de resfriamento de biofluidos à base de óleos vegetais / Gabriela Moro; orientadora LAURALICE DE CAMPOS FRANCESCHINI CANALE; coorientadora ROSA LUCIA SIMENCIO OTERO. São Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia De Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Biofluidos. 2. Viscosidade. 3. Curvas de resfriamento. 4. Têmpera. I. Título.

## Formulário para relatório de defesa de TCC

Relatório de defesa pública de Trabalho de Conclusão de Curso da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

Aluno	Gabriela Moro	No. USP: 6773779
Orientador ou resp. pela disciplina	Lauralice de C. F. Canale	No. USP: 57702
Título do TCC	Estudo das relações viscosidade-temperatura e característica de resfriamento de biofluido à base de óleos vegetais	
Curso ou Ênfase	Engenharia de Materiais e Manufatura	
Disciplina	SMM0325 Trabalho de Conclusão de Curso	
Local da defesa:	Auditório do SMM	Data de defesa: 17 / 06 / 2016


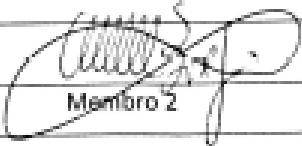


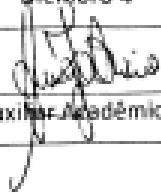
Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passou a palavra aos examinadores para as devidas arguições. Em seguida, a Comissão Julgadora proclamou o resultado:

Membros da Comissão Julgadora	Vínculo	Sigla Unidade	Nota
Lauralice de C. F. Canale	Professora Titular	SMM/EESC	10
Waldek Wladimir Bose Filho	Professor Titular	SMM/EESC	10
Rosa Lúcia Simencio Otero	Doutora	SMM/EESC	10

Média =	10		
Resultado final	<input checked="" type="checkbox"/> Aprovado	<input type="checkbox"/> Necessita de ajustes	<input type="checkbox"/> Reprovado

Observações da Comissão Julgadora
-----------------------------------

Eu, Qua Fábio, Auxiliar Acadêmico, lavrei o presente relatório que assino com os(as) Senhores(as). São Carlos, 17/06/16

 Membro 1	 Membro 2
 Membro 3	Membro 4
 Orientador(a) ou responsável pela disciplina	 Auxiliar Acadêmico

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, pois sem seu apoio e incentivo não teria sequer conquistado a tão sonhada vaga na Universidade de São Paulo e percorrido todos esses anos junto de pessoas incríveis que tanto contribuíram para a minha formação técnica e pessoal.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. e orientadora Lauralice, por todas as incríveis oportunidades de aprendizado concedidas ao longo dos anos de graduação no curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, pelo apoio, paciência durante o desenvolvimento deste estudo e pelo carinho.

À Dr<sup>a</sup> Rosa, pela contribuição nos estudos com todo o seu conhecimento no tema, relacionado à sua tese de doutorado. Pela paciência, carinho e pelos incentivos durante todo o projeto.

Aos professores e funcionários do departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos, que de alguma forma auxiliaram no desenvolvimento dos trabalhos científicos e na preparação dos alunos ao longo dos anos de estudo.

À FAPESP, pela bolsa concedida durante o projeto de Iniciação Científica, que deu origem a este trabalho de conclusão de curso.

## RESUMO

MORO, G. **Estudo das relações viscosidade-temperatura e características de resfriamento de biofluidos à base de óleos vegetais**. 53f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

O presente trabalho demonstra os resultados obtidos a partir da variação de viscosidade de biofluidos e fluidos minerais em função da temperatura, bem como, as características de resfriamento, além da dureza promovida nos aços SAE 4140 e 1045 temperados com esses biofluidos. Foram estudadas os seguintes biofluidos: óleo de soja, óleo de soja aditivado com 2,5%DOA, óleo de soja epoxidado (ESBO), metil éster de ácido graxo (FAME), formulações contendo óleo de soja epoxidado e metil éster de ácido graxo, óleo de mamona, óleo de dendê, óleo de dendê aditivado com 2,5%DOA, óleo de dendê aditivado com 0,5%GP e óleo de dendê com 1%GP. Para comparação de resultados, foram utilizados dois fluidos derivados de petróleo: Houghto Quench G e Houghto Quench KB. As viscosidades dos fluidos foram avaliadas em cinco temperaturas: 40°C, 60°C, 100°C, 120°C e 150°C. A partir desses dados, os índices de viscosidade foram calculados de acordo com a ASTM D2270-10 “Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C”. Com os valores de viscosidades obtidos também foi possível calcular o Coeficiente de Walther. As propriedades de resfriamento dos fluidos foram analisadas por meio das curvas de resfriamento obtidas conforme ASTM D6200-01 “Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Quench Oils by Cooling Curve Analysis”. Também foram calculados os coeficientes de transferência de calor para todos os fluidos nas temperaturas convenientes. A verificação do comportamento dos biofluidos quanto à eficiência como meios de resfriamento foi feita por meio do tratamento térmico de têmpera em dois aços: SAE 1045, sendo amostras de diâmetro de 1,27 cm e comprimento de 2,54 cm; SAE 4140 com dimensões de 2,54 cm de diâmetro e 5,08 cm de comprimento. Após o processo de têmpera, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de dureza Rockwell C.

Palavras chaves: Biofluidos; óleos vegetais; viscosidade; curvas de resfriamento; têmpera; fluidos de resfriamento

## ABSTRACT

MORO, G. **Study of the relationship viscosity–temperature and cooling characteristics of biofluids based on vegetable oils**. 53f. Monograph (Coursework final) – Department of Materials Engineering, School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2016.

This paper presents the results obtained from biofluids and mineral fluids viscosity variation with temperature transition as well as cooling characteristics, in addition to hardness promoted in SAE 4140 and 1045 steel quenched with these biofluids. The following were analyzed: soybean oil, soybean oil additivated with 2.5% DOA, epoxidized soybean oil (ESBO), fatty acid methyl ester (FAME), formulations containing epoxidized soybean oil and fatty acid methyl ester, castor oil, palm oil, palm oil with 2.5% DOA, palm oil with 0.5% GP and palm oil with 1% GP. For comparison results, we used two petroleum fluids: Houghto Quench G and Houghto Quench KB. The viscosities of the fluids were evaluated in five temperatures: 40 ° C, 60 ° C, 100 ° C, 120 ° C and 150 ° C. From these data, the viscosity indexes were calculated according to ASTM D2270-10, "Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100 ° C." With viscosities values it was also possible to calculate "Walther coefficient". The cooling properties of the fluids were analyzed by cooling curves obtained according to ASTM D6200-01 "Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Oils by Quench Cooling Curve Analysis". Also the heat transfer coefficients for each fluid were calculated. The verification of the oils efficiency as cooling means was performed by heat treatment of quenching in two different steels: SAE 1045 (diameter=1.27 cm; length=2.54 cm) and SAE 4140 (diameter=2.54 cm; length=5.08 cm). After the quenching process, the samples were submitted to hardness test Rockwell C

Key-words: biofluids; vegetable oils; viscosity; cooling curves; quenching; quenchant.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação do triacilglicerol. ....	10
Figura 2: Estrutura simplificada de um óleo vegetal epoxidado.....	12
Figura 3: Gráfico de dureza da amostra após a têmpera em função do teor de carbono e porcentagem de martensita na microestrutura. [26] .....	16
Figura 4: Ilustração esquemática de curvas de resfriamento para fluidos mais usados em têmpera [28] (A = água quente, B = óleo derivado de petróleo rápido, C = óleo derivado de petróleo lento, D = água a 82 °C, E = ar).....	17
Figura 5: Mecanismo de resfriamento [16] .....	18
Figura 6: Processo de resfriamento em água que ilustra a transição do mecanismo de resfriamento em três etapas: camada de vapor, ebulição nucleada e resfriamento por convecção. [30] .....	18
Figura 7: Sonda de Inconel 600 de acordo com a ASTM D6200-01. Adaptado de Chen et al., 2006.....	23
Figura 8 - Viscosidade cinemáticas dos fluidos analisados em função da temperatura. ....	27
Figura 9: Comparação entre a relação viscosidade-temperatura dos fluidos estudados por meio da Equação de Walther .....	29
Figura 10: Curvas de resfriamento dos fluidos estudados, obtidas a temperatura a 60°C, sem agitação .....	30
Figura 11: Taxas de resfriamento obtidas com temperatura a 60°C. ....	31
Figura 12: Curvas de resfriamento obtidas com temperatura a 100°C.....	34
Figura 13: Taxas de resfriamento obtidas com temperatura a 100°C .....	36
Figura 14: Curvas de resfriamento obtidas com temperatura a 120°C.....	37
Figura 15: Taxas de resfriamento obtidas com temperatura a 120°C .....	37
Figura 16: Curvas de resfriamento obtidas com temperatura a 150°C.....	40
Figura 17: Taxas de resfriamento obtidas com temperatura a 150°C .....	42
Figura 18: Taxas de resfriamento para o óleo de soja em quatro .....	44
Figura 19: Dureza média das amostras de aço SAE 1045 temperadas nos biofluidos estudados.....	46
Figura 20: Dureza média das amostras de aço SAE 4140 temperadas nos biofluidos estudados.....	48



## SUMÁRIO

1. REFERENCIAL TEÓRICO .....	9
1.1. Introdução .....	9
1.2. Fluidos Industriais .....	10
1.3. Viscosidade .....	12
1.3.1. Relações entre viscosidade e temperatura .....	13
1.4. Características de resfriamento no tratamento térmico de têmpera .....	15
1.5. Coeficiente de Transferência de Calor .....	19
1.6. Ensaio de dureza .....	20
2. OBJETIVOS .....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Amostras .....	21
3.2 Medidas de Viscosidade.....	22
3.3 Curvas de resfriamento .....	23
3.4 Têmpera .....	24
3.5. Preparação das amostras para o ensaio de dureza Rockwell C .....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1. Viscosidade Cinemática .....	26
4.2 Características de Resfriamento .....	29
4.2.1. Temperatura de banho de 60°C .....	29
4.2.2. Temperatura de banho de 100°C .....	33
4.2.3. Temperatura de banho de 120°C .....	36
4.2.4. Temperatura de banho de 150°C .....	40
4.3 Dureza Rockwell C .....	44
4.3.1. Aço SAE 1045 .....	44
4.3.2. Aço SAE 4140 .....	46
5. CONCLUSÕES .....	48
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	49
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	49

## 1. REFERENCIAL TEÓRICO

### 1.1. Introdução

A substituição de óleos derivados do petróleo na formulação de fluidos industriais, os quais se caracterizam pela baixa biodegradabilidade, procedência de fontes não renováveis e alta toxicidade, tem sido amplamente estudada [1]. Os óleos vegetais são alternativas interessantes e potenciais candidatos para essa finalidade, uma vez que, possuem alta biodegradabilidade, baixa toxicidade, além de serem procedentes de fontes renováveis. No entanto esses biofluidos apresentam baixa estabilidade hidrolítica, faixa limitada de viscosidade e baixa estabilidade oxidativa [2]. Dessa forma, a realização de modificações químicas ou aditivação nos óleos vegetais tem sido alternativas eficientes para contornar essas limitações [3, 4].

Em quaisquer aplicações de fluidos industriais, o conhecimento do comportamento da viscosidade é de fundamental importância. Particularmente em se tratando de óleos, essa propriedade ganha ainda maior importância, pois está relacionada a sua habilidade de transferência de calor e também bombeabilidade. A viscosidade está relacionada ainda à situação de degradação do óleo e é tida como uma medida de controle da qualidade do mesmo.

No caso de óleos para tratamento térmico, por exemplo, a imersão de peças no óleo de resfriamento causam mudanças químicas similares às que ocorrem nos óleos de motor durante o uso. Quando o óleo quente entra em contato com o ar da superfície, ele se oxida e essa degradação gera subprodutos que provocarão o aumento da viscosidade [2, 5].

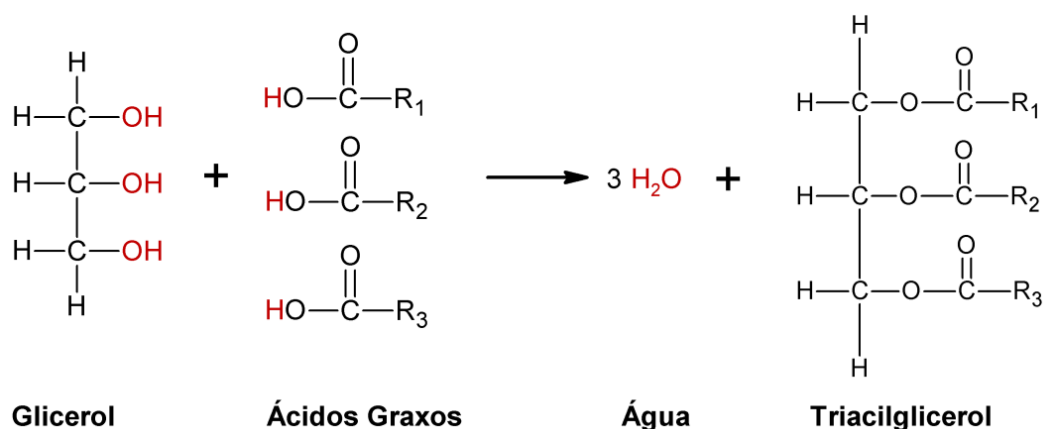
Os estudos nessa área para óleos vegetais ainda são incipientes, de maneira que ainda não foram catalogados os comportamentos em cada uma das situações já vistas para óleos derivados do petróleo. Assim, nesse trabalho foram estudadas algumas das características de resfriamento, bem como, o comportamento da viscosidade em função da temperatura, de diversos biofluidos comparando-os com os fluidos minerais.

## 1.2. Fluidos Industriais

Os óleos são utilizados como fluidos industriais de grande aplicabilidade. São usados como fluidos hidráulicos, na lubrificação de sistemas tribológicos e também no resfriamento de componentes metálicos submetidos ao processo de tratamentos térmicos [5].

Óleos minerais são utilizados em maior escala como fluidos de resfriamento, devido à grande estabilidade oxidativa e das propriedades de viscosidade. No entanto, por ser um produto derivado do petróleo, tóxico ao meio ambiente e não biodegradável, tem crescido o interesse em substituí-lo por fluidos renováveis, tais como óleos vegetais. No Brasil, as pesquisas direcionam-se principalmente aos óleos de soja, pelo fato de o país ser um grande produtor desse grão. Entretanto, outras sementes de oleaginosas também têm despertado interesse, tais como milho, girassol, mamona, entre outros. Devido à instabilidade oxidativa e à estreita faixa de viscosidade, vem sendo propostos estudos para encontrar uma melhor composição entre os óleos vegetais, tornando-os alternativas viáveis.

Os óleos vegetais são constituídos principalmente por triacilgliceróis, uma classificação dos lipídeos, os quais são formados por três ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol [6, 7], conforme Figura 1.



**Figura 1: Formação do triacilglicerol.**

Os ácidos graxos são classificados de acordo com o grau de instauração e a taxa de oxidação é depende do número de ligações duplas, ou seja, a instabilidade oxidativa é maior em ácidos graxos insaturados [8].

A isomeria espacial influencia na viscosidade, sendo que as configurações *cis* contribuem para decréscimo da viscosidade e as configurações *trans* têm menores influências nesta propriedade. Com a formação de ácidos graxos livres e isomerização das ligações duplas, o peso molecular dos produtos finais é aumentado e conseqüentemente, ocorre o aumento da viscosidade do material e sua oxidação [8, 9].

Os óleos vegetais são suscetíveis aos diferentes processos oxidativos quando na presença de sistemas catalíticos como luz, calor, enzimas, metais, entre outros. De maneira geral, esses processos envolvem a formação de algum tipo de radical livre ou espécies ativas de oxigênio. Os antioxidantes, por sua vez, são compostos naturais ou sintéticos que em baixas concentrações, inibem, diminuem ou até mesmo impedem a oxidação de substâncias suscetíveis a esse tipo de processo, de modo que interagem com diversas etapas da formação de radicais livres [7].

A oxidação dos óleos vegetais é o maior obstáculo para utilização em formulações de fluidos industriais. Esse processo promove a degradação e polimerização do fluido de forma que a polimerização aumenta a viscosidade reduzindo, por exemplo, a lubricidade do fluido ou a capacidade de extração de calor. A degradação favorece a formação de produtos que são voláteis e corrosivos, modificando a estrutura química e conseqüentemente as propriedades dos fluidos. [10]

Souza *et al.* [4] reportaram que a seleção dos antioxidantes mais efetivos melhorou substancialmente a inibição da oxidação de óleos vegetais, porém, não foi suficiente para competir com a estabilidade oxidativa dos fluidos de petróleo. Dessa forma, algo mais eficaz é necessário para promover a estabilidade oxidativa desejada para aplicações onde o fluido será submetido a condições térmicas severas.

Algumas alternativas para melhorar a estabilidade termo-oxidativa são as modificações químicas nos óleos vegetais, pois as insaturações dos ácidos graxos podem ser alteradas criando-se estruturas mais complexas que melhoram tanto as propriedades em baixas temperaturas, quanto a estabilidade oxidativa [11, 12]. Portanto, as modificações químicas em óleos vegetais são importantes rotas para obtenção de produtos industriais ecologicamente indicados, com propriedades que satisfazem sua aplicação.

A epoxidação é uma destas modificações químicas utilizadas, uma vez que, os grupos epóxidos formados são intermediários que podem ser convertidos em uma variedade de produtos funcionalizados. Por isso, existe grande interesse no uso de óleos vegetais epoxidados, em aplicações como lubrificantes, fluidos de resfriamento, produção de espuma de poliuretano, estabilizador e plastificantes de polímeros, etc. A Figura 2 apresenta a estrutura geral simplificada de um óleo de soja epoxidado.

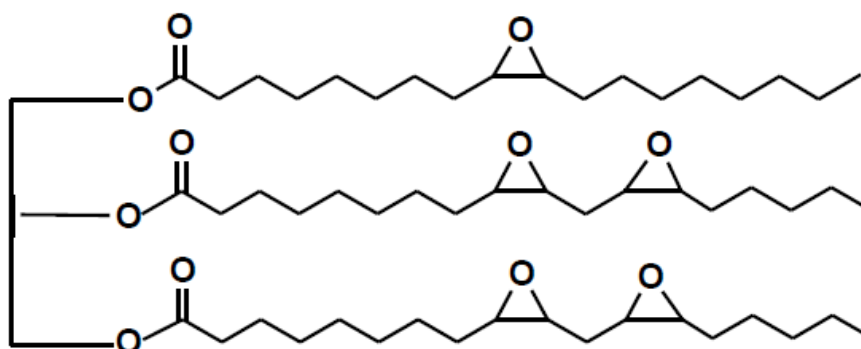


Figura 2: Estrutura simplificada de um óleo vegetal epoxidado

### 1.3. Viscosidade

A viscosidade é determinada por meio da fricção entre as moléculas de um fluido em movimento de modo que quanto maior o atrito intermolecular maior a viscosidade do meio [13]. Ou seja, a viscosidade pode ser definida como a resistência de um fluido ao cisalhamento e é devida, primariamente, à interação entre as moléculas desse fluido.

De maneira geral, os fluidos utilizados para meios de resfriamento em tratamentos térmicos ou como lubrificantes e fluidos hidráulicos possuem como principal função a extração de calor, sendo que uma das características que mais influencia esse comportamento é a viscosidade.

Existem diferentes instrumentos de medição da viscosidade cinemática, sendo eles: viscosímetros capilares, viscosímetro cinemático simples, viscosímetro cinemático de alta pressão e viscosímetros rotativos. O equipamento utilizado nesta pesquisa corresponde ao viscosímetro cinemático simples, o qual é basicamente

constituído por um tubo capilar de vidro, cujo diâmetro é determinado para cada faixa de viscosidade e relaciona-se ao tempo  $t$  de escoamento do líquido entre duas referências por uma constante  $K$ . A viscosidade cinemática, nesse caso, é dada pelo produto  $KT$  [14].

Os métodos para medição da viscosidade variam de acordo com o tipo do equipamento. No caso do viscosímetro cinemático simples, essa grandeza é dada em centistokes (cSt). No entanto, existem tabelas que podem realizar a conversão de medidas de um sistema de viscosidade para outro.

A propriedade de viscosidade também é tida como uma medida do estado de degradação do óleo. Todos os compostos orgânicos sofrem degradação e, no caso dos óleos, isso se potencializa em função das temperaturas desenvolvidas durante o seu uso [15].

Souza et. al. mostraram esse efeito em formulações feitas à base de óleo de soja. As viscosidades aumentaram com o tempo de oxidação em teste de oxidação acelerada [16-19].

A epoxidação aumenta a viscosidade de óleos vegetais em uma ordem de magnitude e esta mudança gera grande impacto e limitações em diversas aplicações industriais. Tal alteração de viscosidade ocorre, pois o óleo epoxidado possui maior peso molecular e estrutura mais polar do que o óleo sem modificações, o que resulta em uma interação intramolecular mais forte [20, 21].

Simencio Otero (2014) fez inúmeras análises com relação à caracterização de biofluidos a base de óleo de soja, soja epoxidado (que apresenta elevada viscosidade) e éster metílico de ácido graxo (o qual possui baixa massa molecular e consequentemente baixa viscosidade). Verificou-se que uma maneira de diminuir a viscosidade de óleos epoxidados e adequá-los a utilização como fluidos de resfriamento foi realizar a adição de FAME. Essas formulações foram consideradas potenciais substitutos aos óleos minerais [7].

### **1.3.1. Relações entre viscosidade e temperatura**

À medida que a temperatura do fluido aumenta, a viscosidade tende a diminuir. Por isso, sempre que se menciona um valor de viscosidade deve-se

estipular a temperatura na qual esta medida foi obtida. Entretanto, os fluidos se comportam de maneiras diferentes, ou seja, em alguns casos essa variação pode ser maior ou menor.

A relação entre a viscosidade e a temperatura pode ser indicada pelo Índice de Viscosidade (VI) que é uma medida utilizada e aceita para a variação da viscosidade cinemática de óleos lubrificantes.

O VI proporciona uma comparação numérica da viscosidade de um fluido a duas temperaturas diferentes. Quanto maior for o VI, mais estável será na faixa de temperatura estudada (mais desejável). As temperaturas utilizadas para determinar a VI são de 40°C a 100°C [13]. Para a caracterização do comportamento viscosidade-temperatura de um lubrificante existem várias correlações numéricas que podem ser utilizadas, algumas das quais foram resumidas por O'Donnell e Zakarian (1984). A equação de Walther é a relação clássica [22]:

$$\log \log(\nu+0,7) = A + B \log T$$

onde:  $\nu$  é viscosidade cinemática, T é a temperatura absoluta (K), A e B são constantes.

A literatura mostra alguns trabalhos do estudo dessa relação para o óleo de soja usado como biolubrificante [23].

De maneira geral, índices de viscosidade são determinados de acordo com ASTM D2270 e o valor de VI é determinado a partir de tabelas de consulta apropriadas. Alternativamente, pode-se consultar sites que possibilitam a realização dos cálculos como um publicado por Evonik RhoMax [24].

A relação viscosidade-temperatura também é muito importante nos fluidos de resfriamento uma vez que está relacionada exponencialmente com a transferência de calor. No decorrer do tratamento térmico de têmpera, por exemplo, o metal transfere calor ao fluido diminuindo a viscosidade do meio, o que irá controlar o tempo do processo e também as mudanças metalúrgicas do aço.

Óleos de alta viscosidade tipicamente possuem baixas taxas de extração de calor possuindo ainda altas taxas de arraste, o que aumenta os custos de operação. Assim a variação da viscosidade do óleo com a temperatura afeta as taxas de transferência de calor durante o processo de têmpera.

O perfil da viscosidade com a temperatura é de suma importância durante o uso do óleo. Se houver uma modificação desse perfil após a oxidação, significa que

não somente os aditivos foram perdidos, mas também o óleo base sofreu degradação [15].

Assim o conhecimento da relação viscosidade com a temperatura de um óleo para aplicação como fluido de tratamento térmico, pode ser criticamente importante do ponto de vista da severidade do meio de resfriamento.

#### **1.4. Características de resfriamento no tratamento térmico de têmpera**

O tratamento térmico é uma operação de aquecimento do material a uma temperatura elevada seguido de resfriamento controlado para obter as microestruturas desejadas e uma dada combinação de propriedades.

Peças de aço carbono, de baixa liga e alta liga produzidas hoje são tratadas termicamente antes de serem colocadas em serviço. As peças são tratadas termicamente para melhorar as propriedades particulares, tais como a dureza e resistência à corrosão, e para melhorar as propriedades de homogeneidade. As mudanças nas propriedades ocorrem principalmente devido aos diferentes constituintes microestruturais e são alcançados com diferentes taxas de resfriamento. (Totten et al., 1993)

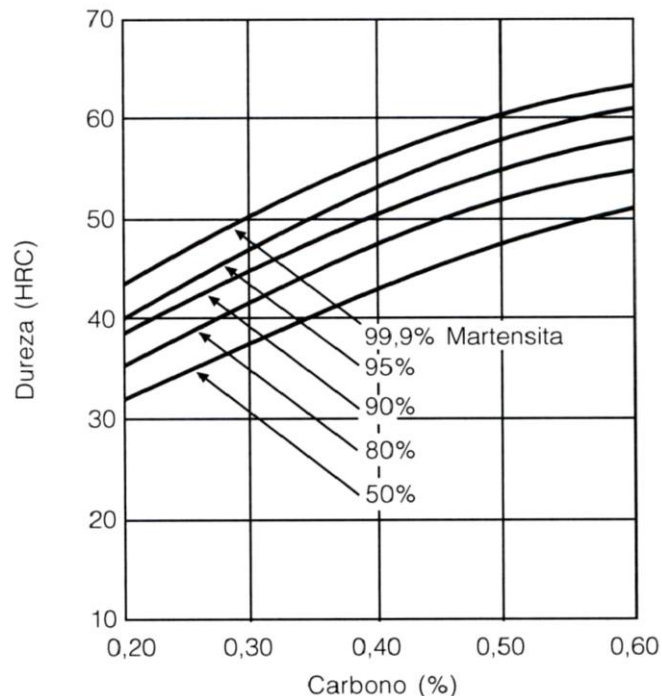
No tratamento térmico de têmpera, o aço é aquecido até a temperatura de austenitização, que varia de 800° a 1100° C, e após mantê-lo nessas condições por um tempo determinado, realiza-se o resfriamento rápido até a temperatura ambiente, de modo a evitar a formação de ferrita e perlita, estruturas de baixa dureza, e permitir que sejam formadas estruturas como martensita e bainita.

A temperabilidade refere-se à capacidade relativa de uma liga ferrosa formar martensita quando resfriada desde uma temperatura na região austenítica do diagrama de fases [25]. A temperabilidade de aço carbono geralmente define a espessura da camada de martensita após a têmpera. Uma liga que possui alta temperabilidade forma martensita não apenas na sua superfície, mas em elevado grau também em todo o seu interior. Em relação às propriedades de dureza, quanto maior a porcentagem de martensita formada, maior a dureza obtida. [26]

O teor de carbono contribui para alterar valores de dureza dos aços pois quanto maior o teor de carbono, maior a dificuldade de formação de produtos de



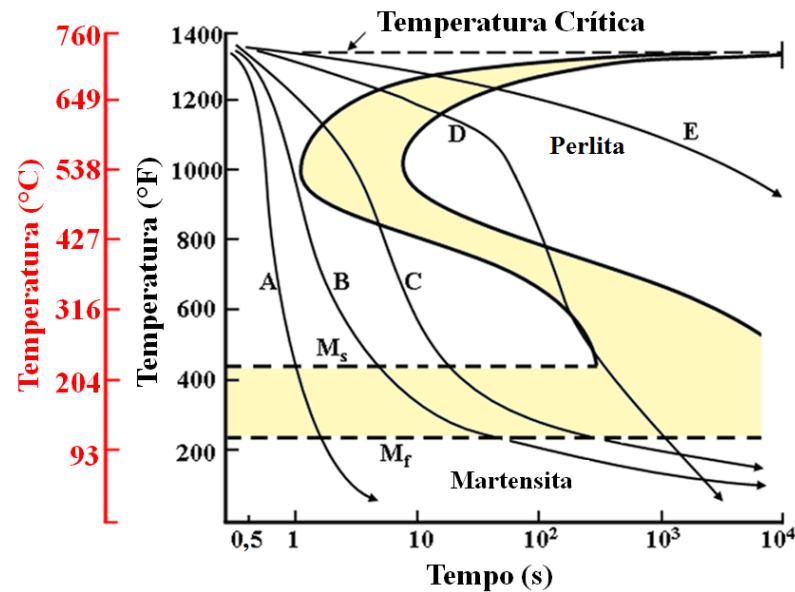
transformação (perlita, ferrita e cementita) e maior a formação de martensita [26] , o que pode ser observado na Figura 3.



**Figura 3: Gráfico de dureza da amostra após a têmpera em função do teor de carbono e percentagem de martensita na microestrutura. [26]**

Os elementos de liga também exercem influência na dureza dos aços. Os elementos como níquel, cromo e molibdênio retardam as reações da austenita para perlita e/ou bainita e, portanto, maior quantidade de martensita é formada. Os aços-liga apresentam uma dureza temperada mais alta até profundidades maiores, no entanto quaisquer ligas possuem dureza idênticas nas extremidades temperadas pois essa dureza é função exclusivamente do teor de carbono.

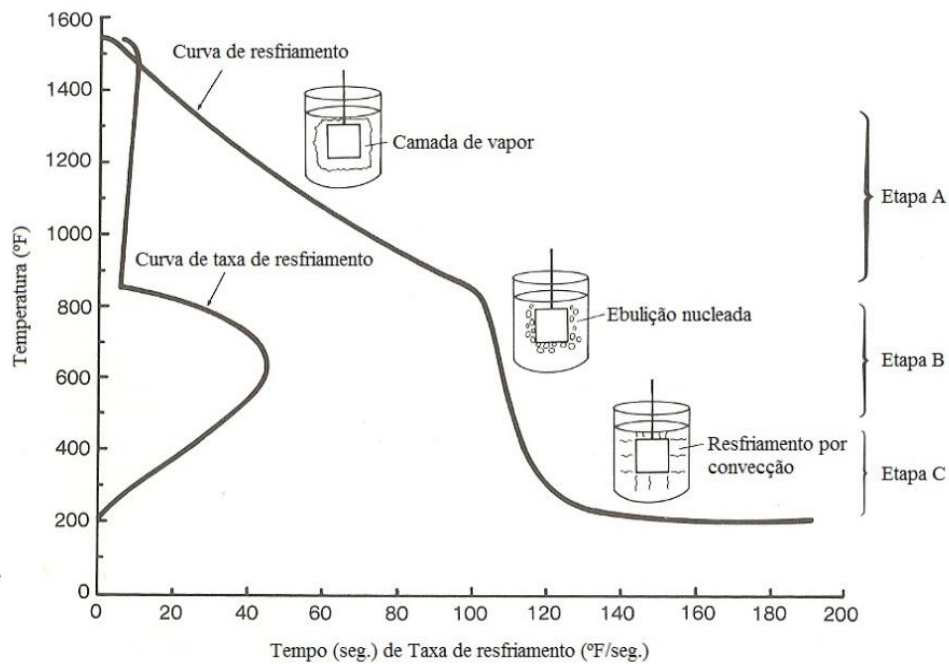
Biofluidos tem sido estudados como substituinte dos fluidos minerais para aplicação no tratamento térmico de têmpera [16-19, 27, 36]. A Figura 4 apresenta a ilustração esquemática das curvas de resfriamento dos fluidos de resfriamento mais utilizados em têmpera.



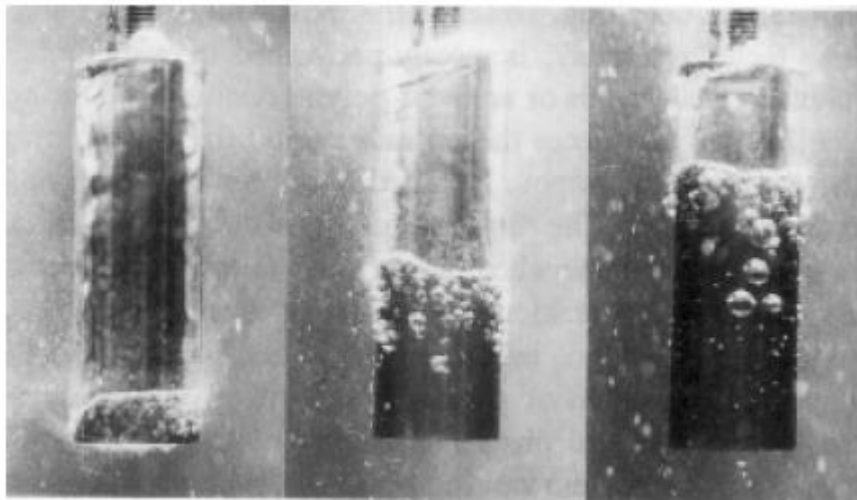
**Figura 4: Ilustração esquemática de curvas de resfriamento para fluidos mais usados em têmpera [28] (A = água quente, B = óleo derivado de petróleo rápido, C = óleo derivado de petróleo lento, D = água a 82 °C, E = ar).**

Em fluidos vaporizáveis, esse mecanismo de resfriamento ocorre em três fases: formação de camada de vapor, nucleação de bolhas e convecção. Inicialmente, logo no instante em que o fluido entra em contato com o metal, ocorre a formação de uma camada de vapor estável em torno do aço fazendo com que a transferência de calor nessa etapa seja lenta devido à baixa condução térmica do filme. À medida que a temperatura vai caindo, a camada se desestabiliza de modo que ocorra a nucleação de bolhas e o fluido possa entrar em contato direto com o molde e retirar calor. Nessa etapa o resfriamento ocorre de maneira muito rápida. Por último, a terceira fase consiste na diminuição da temperatura a ponto de não existir mais ebulição do fluido. Dessa forma, a peça é molhada totalmente e a taxa de resfriamento é diminuída. É importante ressaltar que as três fases podem ocorrer simultaneamente [29]

A Figura 5 ilustra essas etapas de resfriamento, mostrando ainda a curva e a taxa de resfriamento. A Figura 6 mostra esquematicamente os três estágios que refletem o mecanismo de resfriamento que ocorre durante a têmpera em água como meio de resfriamento.



**Figura 5: Mecanismo de resfriamento [16]**



**Figura 6: Processo de resfriamento em água que ilustra a transição do mecanismo de resfriamento em três etapas: camada de vapor, ebulição nucleada e resfriamento por convecção. [30]**

A formação e duração dessas etapas é característica do tipo de fluido de resfriamento e dos parâmetros do banho (agitação e temperatura). Esse conhecimento é importante para que se determine a capacidade de extração de calor do meio, ou seja, a sua severidade. A severidade da têmpera refere-se à capacidade do fluido em extrair calor da amostra durante o tratamento térmico e foi

primeiramente definida por Grossmann, representada pelo símbolo H [15]. Neste trabalho, apenas a dureza média dos aços foram avaliados.

## 1.5. Coeficiente de Transferência de Calor

Um dos melhores parâmetros usados para caracterizar propriedades da transferência de calor na têmpera é o coeficiente de transferência de calor ( $h_k$ ). Atualmente, a maioria dos cálculos de coeficientes de transferência de calor a partir dos dados da curva de resfriamento está prontamente realizada por meio de elementos finitos e vários métodos numéricos de diferenças finitas [36, 38]. No entanto, há ocasiões em que é desejável realizar cálculos simples diretamente a partir de dados de tempo-temperatura, como o no método descrito por Kobasko *et al.* [31-33].

No método de Kobasko, o coeficiente de transferência de calor ( $h$ ) pode ser obtido através de dados da curva de resfriamento, o qual relaciona o número de Kondratjev ( $K_n$ ) e o número de Biot generalizado ( $Bi_v$ ).

O número de Kondratjev ( $K_n$ ) é calculado por:

$$K_n = CR \frac{K}{\alpha}$$

sendo que para uma sonda cilíndrica, o fator K é dado por:

$$K = R^2 / 5.783, \text{ onde } R \text{ é o raio.}$$

O termo  $\alpha$ , representa a difusividade térmica da sonda Inconel 600 em dada temperatura. Por sua vez, a taxa de resfriamento (CR) é obtida a partir de dois pontos da curva de resfriamento que correspondem aos tempos  $t_1$  e  $t_2$ .

$$CR = \frac{\ln(T_1 - T_q) - \ln(T_2 - T_q)}{t_2 - t_1}$$

onde  $T_q$  é a temperatura do fluido de resfriamento; e  $T_1$  e  $T_2$  são as temperaturas da sonda nos instantes  $t_1$  e  $t_2$ , respectivamente. Todas as temperaturas são dadas em Kelvin (K).

Os números de Kondratjev ( $K_n$ ) e Biot generalizado ( $Bi_v$ ) estão relacionados pela equação:

$$K_n = \frac{Bi_v}{(Bi_v^2 + 1.437Bi_v + 1)^{1/2}}$$

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

$$h = \frac{Bi_v k V}{KA}$$

onde  $k$ ,  $V$  e  $A$  são, respectivamente, condutividade térmica, volume da sonda e área superficial da sonda.

## 1.6. Ensaio de dureza

A identificação da propriedade de dureza do aço é de vital importância, uma vez que contribui para a determinação de outras propriedades mecânicas do material em situações de carga. A fim de obter informações confiáveis para o projeto, as propriedades de homogeneidade devem ser validadas. De modo geral, a dureza pode ser definida como a resistência à deformação plástica; ou em termos de mecânica dos materiais, dureza significa a resistência à penetração [34].

A influência da velocidade de resfriamento sobre a dureza e propriedades mecânicas pode ser ilustrada comparando a dureza através da seção transversal do material. De maneira geral, nos óleos com velocidade de resfriamento normal, a dureza diminui rapidamente abaixo da superfície devido à formação de perlita e bainita. Com óleos de alta velocidade, a taxa de resfriamento crítica é ultrapassada também nas regiões da seção transversal do material abaixo da superfície, o que resulta numa melhoria do perfil de dureza. Na superfície ocorre maior difusão de

calor, aumentando a taxa de resfriamento. É nessa região que ocorre predominantemente a formação de martensita em comparação com regiões mais internas, onde a difusão de calor é menor. Dessa forma, é esperado maior dureza na superfície, decaindo de acordo com a posição na seção transversal.

## 2. OBJETIVOS

- Estudar o comportamento da viscosidade de biofluidos em cinco temperaturas pré-determinadas;
- Verificar as características de resfriamento das amostras selecionadas por meio das curvas de resfriamento;
- Calcular os coeficientes de transferência de calor para as curvas obtidas, utilizando os valores de taxa de resfriamento de cada fluido, pelo método Kobasko;
- Realizar a têmpera de dois aços de composições diferentes e medir a dureza em todos os corpos de prova, para verificar a influência de cada biofluido nos aços estudados.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Amostras

**Tabela 1:** Identificação das amostras

<b>Amostra</b>	<b>Identificação</b>
Óleo de Soja	SO
Óleo de Soja Epoxidado	ESBO
Metil éster ácido Graxo	FAME
ESBO/FAME 30 %	EF30
ESBO/FAME 60 %	EF60
Óleo de Mamona	MM

Óleo de Dendê	DEN
Óleo de soja + 2,5% adipato de bis(2-etilhexil)	SO+2,5%DOA
Óleo de dendê+ 2,5% adipato de bis(2-etilhexil)	DEN+2,5%DOA
Óleo de dendê + 0.5% de Galato de Propila	DEN+0,5%GP
Óleo de dendê + 1% de Galato de Propila	DEN+1%GP
Houghto Quench G	HG
Houghto Quench KB	HKB

**Tabela 2:** Formulações de ESBO/FAME

DESIGNAÇÃO	%ESBO	%FAME
ESBO	100	0
EF 30	70	30
EF60	40	60
FAME	0	100

### 3.2 Medidas de Viscosidade

O procedimento foi desenvolvido de acordo com a norma ASTM D445, utilizando o equipamento Automatic Viskosimeter HVU 481 da marca WALTER HERZOG GmbH. A Figura 7 apresenta o viscosímetro utilizado neste estudo.

As amostras foram condicionadas no banho termostatizado do equipamento, com temperaturas pré-definidas de 40°C, 60°C, 100°C, 120°C e 150°C, sendo utilizados os seguintes parâmetros:

- Tempo de equilíbrio na temperatura determinada: 10min
- Número de medições: 3
- Tolerância: 0,2%

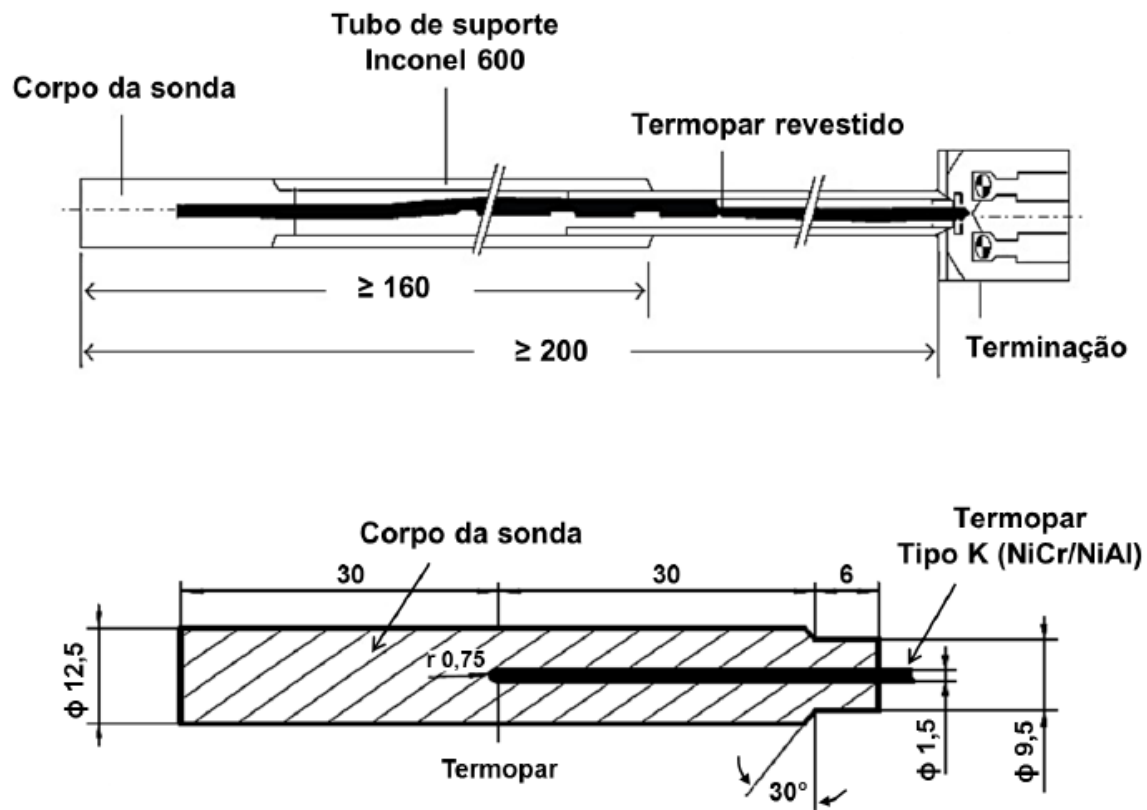


Figura 7: Sonda de Inconel 600 de acordo com a ASTM D6200-01. Adaptado de Chen et al., 2006

### 3.3 Curvas de resfriamento

As curvas de resfriamento dos fluidos foram obtidas segundo a norma ASTM D6200-01 “Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Quench Oils by Cooling Curve Analysis”, o que implica que o fluido não deve ser agitado e estar na temperatura de 60°C. Entretanto, as curvas de resfriamento foram obtidas também a 100°C, 120°C e 150°C, para avaliação da mudança dos parâmetros de resfriamento em função da temperatura do banho. Foi utilizada uma sonda INCONEL 600 cilíndrica, com termopar do tipo K inserido no centro geométrico. Os materiais e equipamentos utilizados estão descritos a seguir:

- Forno de indução N1100;
- Aquecedor Marchesoni®, 220V, 550W;
- Aquisitor de dados LabJack U6-PRO;



- Termômetro.

Um volume de 2000 mL do fluido de resfriamento foi colocado em um béquer e aquecido até a temperatura desejada (60°C, 100°C, 120°C ou 150°C). A sonda foi colocada no forno e aquecida a aproximadamente 900°C. O béquer com o fluido foi posicionado embaixo do tripé para fixação da sonda, e a mesma foi retirada do forno e inserida no fluido, iniciando o processo de resfriamento. Nesse instante, o aquisitor de dados foi ativado para registrar a variação de temperatura da sonda, numa frequência de 4 Hz. A Figura 8 mostra o sistema utilizado para a obtenção das Curvas de Resfriamento:

### 3.4 Têmpera

Amostras de aço SAE1045 com diâmetro de 1,27 cm e comprimento de 2,54 cm e amostras de aço SAE 4140 com diâmetro de 2,54 cm e 5,08 cm de comprimento foram utilizadas para a realização do processo de têmpera com todos os biofluidos e os óleos minerais.

A composição química dos aços estudados foi determinada por espectroscopia de raios-X em energia dispersiva (EDS) e os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Composição química para os aços SAE 1045 e SAE 4140.

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

Para evitar a decarbonetação na superfície das amostras durante o aquecimento no forno, o qual não possui atmosfera inerte, as mesmas foram condicionadas em uma caixa com carvão.

As amostras de aço SAE 1045 foram aquecidas no forno elétrico da marca EDG Equipamentos e Controles FI-2 com controlador Flyever FE50RPN, até a temperatura de 900°C e mantidas nessa condição por 150 minutos. Em seguida, foram retiradas e imediatamente colocadas nos fluidos de resfriamento, os quais estavam condicionados à temperatura de 60°C. Para que a camada de vapor fosse rompida com maior rapidez e ocorresse um melhor molhamento total da amostra, realizou-se leve movimentação das amostras enquanto mergulhadas no fluido. Deve-se lembrar que este método de agitação pode contribuir para aumento da velocidade de resfriamento em altas temperaturas e aumentar a formação de martensita, mas inviabiliza possíveis correlações com as curvas de resfriamento realizadas com base na norma ASTM D6200-0, pois estas são realizadas estaticamente.

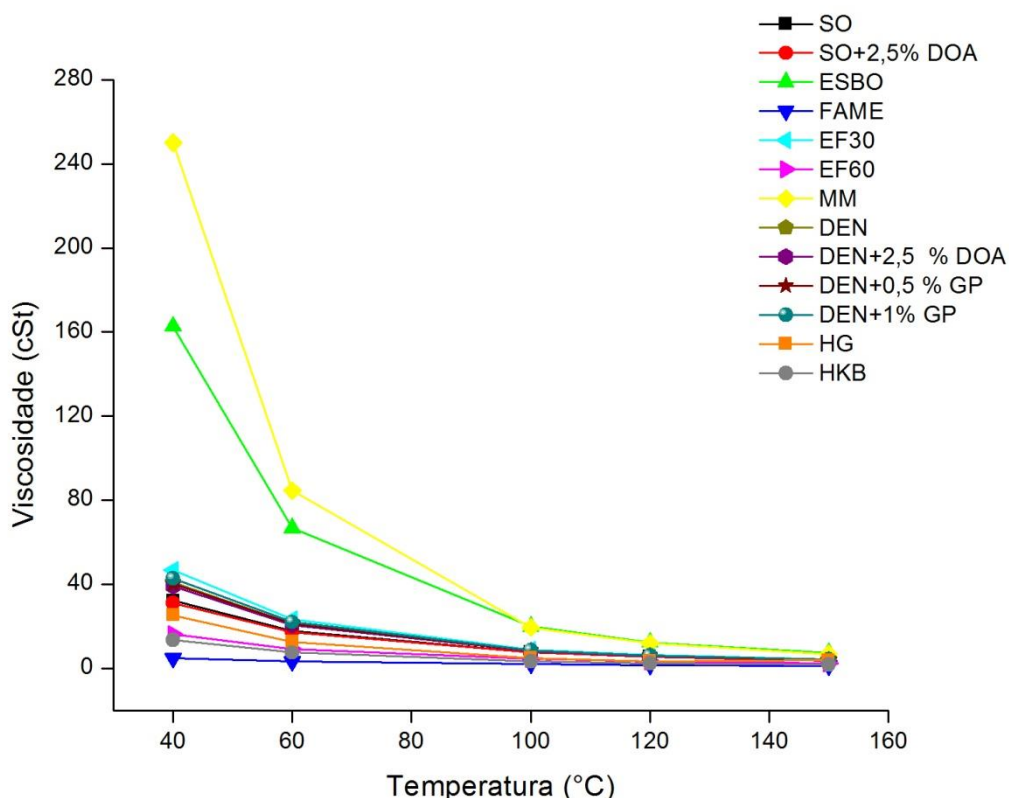
O mesmo procedimento foi realizado para as amostras de aço SAE 4140, porém, as mesmas foram mantidas no forno por 180 minutos, devido às maiores dimensões dos corpos de prova.

### **3.5. Preparação das amostras para o ensaio de dureza Rockwell C**

Para tornar as amostras adequadas para a realização dos ensaios de dureza, realizou-se a preparação das mesmas. Primeiramente, as amostras foram cortadas em uma cortadeira metalográfica, da marca Arotec, modelo COR-40 VV e rotação de 2500rpm com comprimentos de aproximadamente 1 cm. Em seguida, foram embutidas com baquelite marrom inicialmente em uma embutidora Arotec Pre 30S para as amostras de menor diâmetro e posteriormente em uma embutidora Arotec Pre 40MI. As amostras foram lixadas em uma lixadeira Arotec Aropol E com lixas de granulometrias variadas (400, 600 e 1000 mesh) e polidas com alumina de 0,3 µm em uma politriz da marca Metaserv – Rotary Pregrinder, nas condições apropriadas.

Utilizou-se um durômetro Rockwell, da marca Leco, modelo RT-240 para realizar as medições de dureza Rockwell C, segundo a norma ASTM E18 – 2012 “Standard Test Methods for Rockwell Hardness and Superficial Hardness of Metallic Materials”, com penetrador de diamante e carga de 150Kgf em três posições das





**Figura 8 - Viscosidade cinemáticas dos fluidos analisados em função da temperatura.**

Analisando os resultados para as temperaturas de 40°C e 60°C, o óleo de mamona apresentou maior viscosidade em relação aos fluidos analisados seguido do óleo de soja epoxidado. Este comportamento pode ser explicado pela grande quantidade de insaturações existentes no óleo de mamona e como apresentado na revisão bibliográfica, as insaturações são regiões da molécula mais suscetíveis a reações de oxidação formando compostos mais complexos no fluido. Esses compostos dificultam o cisalhamento das moléculas umas com relação as outras e aumentam a viscosidade.

O FAME teve menor viscosidade em todas as temperaturas analisadas conforme esperado, uma vez que o grupo éster apresenta baixo peso molecular [37], seguido do óleo mineral HKB. A formulação EF60 apresenta viscosidade a 40°C comparável a este óleo mineral.

A aditivação do óleo de soja com DOA não promoveu grandes alterações na viscosidade deste óleo em todas as temperaturas estudadas, bem como, a utilização

de GP como aditivo para os óleos à base de dendê. O óleo mineral HG apresentou viscosidade maior que o HKB em todas as temperaturas.

Essa grande variação de viscosidade entre os fluidos pode ser explicada pela diferença de peso molecular e insaturações presentes em cada um deles.

Quanto maior o Índice de Viscosidade (VI) menor a variação da viscosidade com a temperatura. Portanto fluidos com maior VI apresentam maior estabilidade da viscosidade em função da temperatura, comportamento este requerido para a aplicação como fluido de resfriamento. De acordo com a Tabela 4, pode-se observar que o FAME possui o maior índice de viscosidade seguido dos óleos de soja, SO+2,5%DOA e do EF60. Os óleos à base de dendê apresentaram resultados próximos entre si, porém o DEN+0,5%GP exibiu o maior VI entre eles. A formulação EF30 apresentou índice de viscosidade mais próximo do ESBO em comparação com o FAME como esperado. Os óleos minerais também tiveram comportamento semelhante entre si, mas inferiores ao óleo de soja epoxidado. O menor VI foi observado para o óleo de mamona, portanto, este óleo exibe uma alta variação nos valores de viscosidade em função da temperatura. Foi observada a seguinte tendência:

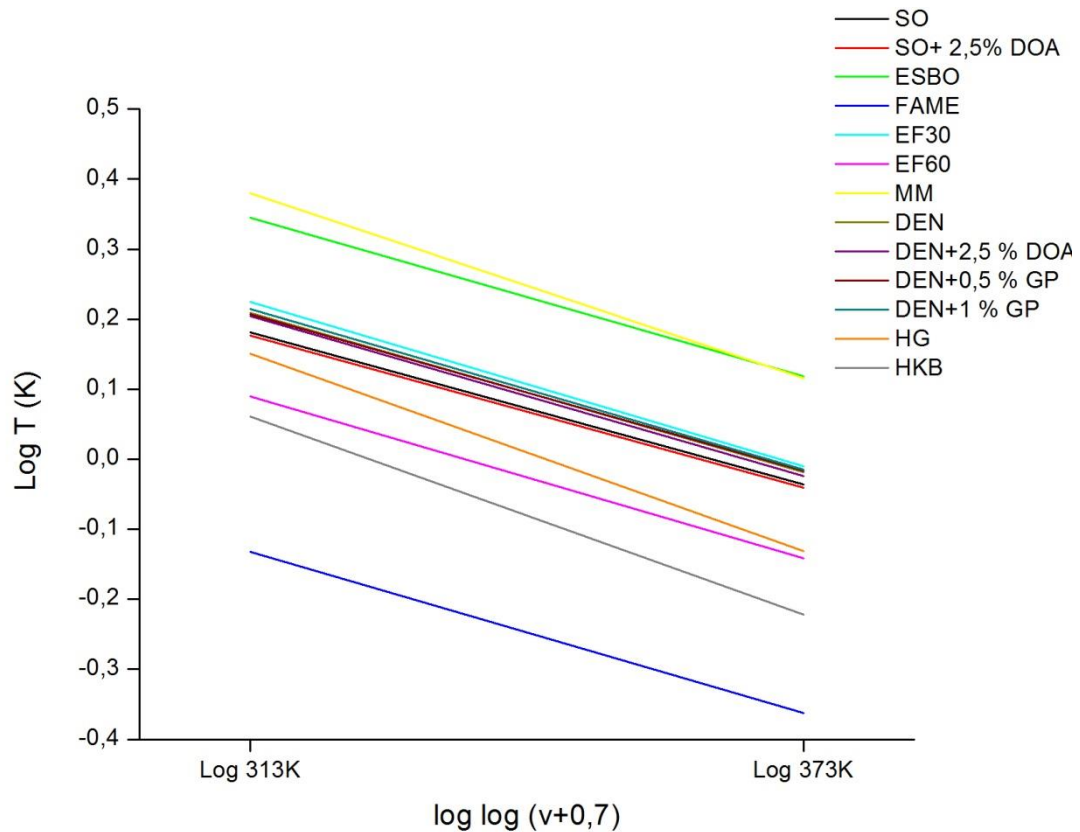
#### Índice de Viscosidade (VI)

$$\text{FAME} > \text{SO} = \text{SO}+2,5\%\text{DOA} = \text{EF60} > \text{DEN}+0,5\%\text{GP} > \text{DEN}+2,5\%\text{DOA} \cong \\ \text{DEN} > \text{DEN}+1\%\text{GP} > \text{EF30} > \text{ESBO} > \text{HKB} \cong \text{HG} > \text{MM}$$

O comportamento da viscosidade do fluido em função da temperatura também pode ser avaliado por meio da equação de Walther e dos coeficientes angulares das retas obtidas, como pode ser observado na Tabela 4 e na Figura 12. Quanto maior o coeficiente angular da reta, a variação da viscosidade em função da temperatura. Considerando esse método, as amostras apresentaram a seguinte tendência:

#### Equação Walther (Coeficiente angular)

$$\text{HKB} > \text{HG} > \text{MM} > \text{ESBO} > \text{FAME} = \text{DEN}+1\%\text{GP} \cong \text{DEN} = \text{DEN}+2,5\%\text{DOA} > \\ \text{EF30} > \text{DEN}+0,5\%\text{GP} \cong \text{EF60} > \text{SO} = \text{SO}+2,5\%\text{DOA}$$



**Figura 9: Comparação entre a relação viscosidade-temperatura dos fluidos estudados por meio da Equação de Walther**

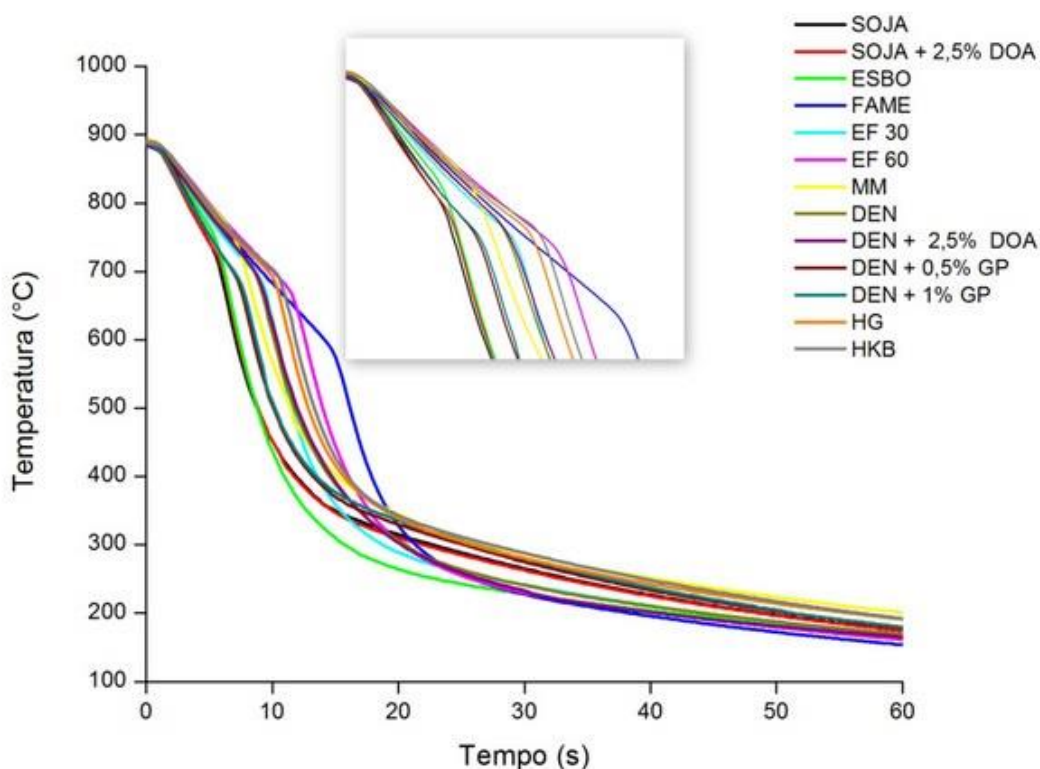
Analisando as tendências para o VI e para o coeficiente de Walther (B) é possível observar que as amostras não apresentaram uma correlação equivalente, exceto para as amostras de óleos derivados de petróleo (HG e HKB). Esse resultado sugere que uma outra constante deveria ser usada na equação de Walther, uma vez que o valor de 0,7 é aplicado para óleos de base mineral, ou seja, essa constante pode não ser totalmente válida para analisar óleos vegetais.

## 4.2 Características de Resfriamento

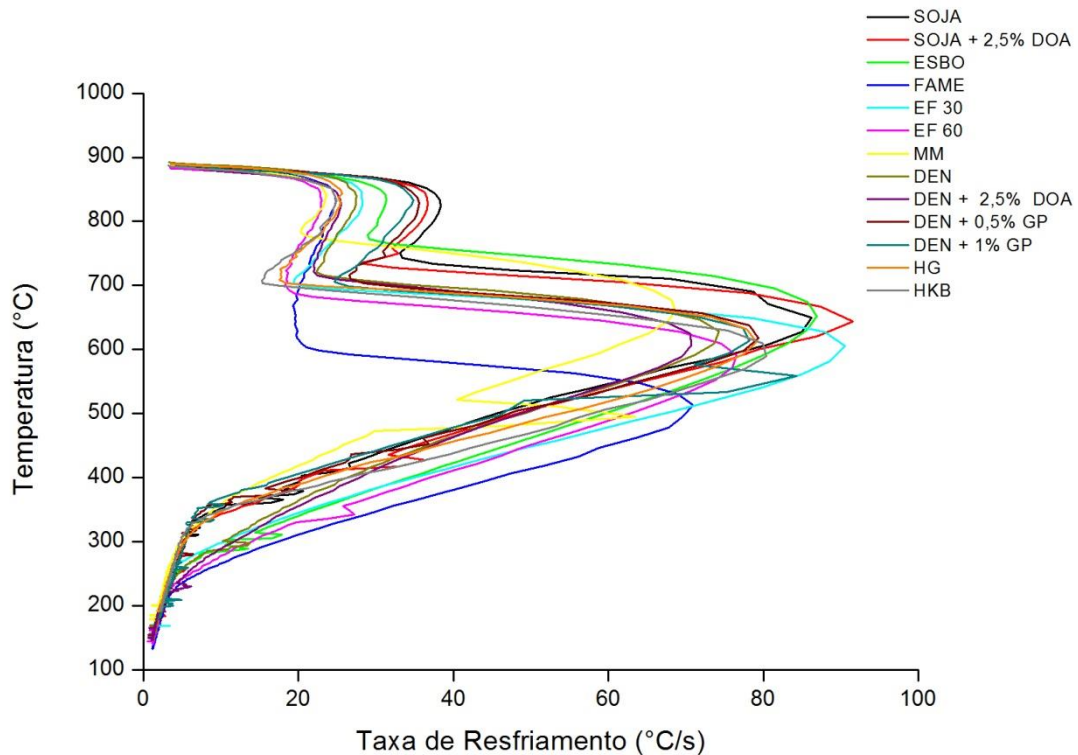
### 4.2.1. Temperatura de banho de 60°C

As curvas de resfriamento e taxas de resfriamento obtidas com temperatura de banho de 60°C são apresentadas nas Figuras 13 e 14, respectivamente, e os parâmetros obtidos podem ser observados na Tabela 5.

A partir da análise das curvas de resfriamento, observou-se que o FAME exibiu a maior camada de vapor. Para a análise da curva de resfriamento do FAME, é imprescindível ressaltar que o mesmo é composto de ésteres metílicos, portanto apresenta menor massa molar e é mais volátil do que os outros fluidos. O FAME foi seguido da formulação EF60 e dos óleos minerais HKB e HG. O ESBO e o óleo de mamona exibiram as menores camadas de vapor durante o resfriamento, característica que está relacionada às altas viscosidades destes biofluidos, 66,69 cSt e 84,69 cSt, respectivamente, na temperatura de 60°C. O SO e o SO ativado com DOA também apresentaram camada de vapor pouco pronunciada, porém, maiores que as exibidas pelo ESBO e MM. Os demais biofluidos estudados apresentaram camadas de vapor muito parecidas e intermediárias ao SO e ao FAME.



**Figura 10: Curvas de resfriamento dos fluidos estudados, obtidas a temperatura a 60°C, sem agitação**



**Figura 11: Taxas de resfriamento obtidas com temperatura a 60°C.**

A 700°C o ESBO apresentou a maior taxa de resfriamento seguido do óleo de soja. O FAME e as formulações EF30 e EF60 tiveram taxa muito similares. O óleo de mamona e o de soja+2,5%DOA tiveram taxa de resfriamento superiores aos fluidos à base de dendê, porém inferiores ao óleo de soja. Nessa temperatura o óleo mineral HKB exibiu o menor resultado e o HG teve comportamento intermediário, próximo ao FAME. Os coeficientes de transferência de calor calculados para a temperatura de 700°C confirmam as verificações feitas quanto à taxa de resfriamento para cada um dos fluidos. Nessa temperatura, destaca-se o comportamento das taxas de resfriamento das formulações de ESBO e FAME, onde é possível verificar que o EF 60 e o EF30 apresentam  $C_{R\ 700^\circ}$  muito próxima do FAME e muito distantes do ESBO. Ou seja, o FAME influencia fortemente na formação de camada de valor das formulações diminuindo a velocidade de resfriamento das mesmas.





A 300°C o FAME exibiu a maior taxa de resfriamento entre os fluidos estudados, seguido do EF60. Os óleos de dendê e DEN+2,5%DOA apresentaram taxa de resfriamento bastante próximas entre si porém inferiores ao EF60. A formulação EF30 exibiu taxa de resfriamento similar ao óleo de soja epoxidado. Os óleos de soja, SO+2,5%DOA, DEN+0,5%GP e DEN+1%GP apresentaram taxas próximas entre si, de aproximadamente 7°C/s, enquanto que o óleo mineral HG exibiu a menor taxa de resfriamento entre os fluidos estudados seguido do óleo de mamona e o óleo mineral HKB. Na temperatura de 300°C e 200°C é interessante que haja um resfriamento lento para que a transformação martensítica ocorra com menores índices de distorções.

A 200°C o óleo de DEN+1%GP apresentou a maior taxa de resfriamento e maior coeficiente de transferência de calor, seguido do FAME, do DEN+0,5%GP e dos óleos à base de soja exceto o ESBO, o qual apresentou taxa de transferência de calor inferior. O óleo mineral HKB, o DEN e DEN+2,5%DOA também exibiram comportamento intermediário e o mesmo coeficiente de transferência de calor entre si. O óleo de mamona o óleo mineral HG apresentaram as menores taxas de transferência de calor nessa temperatura.

#### **4.2.2. Temperatura de banho de 100°C**

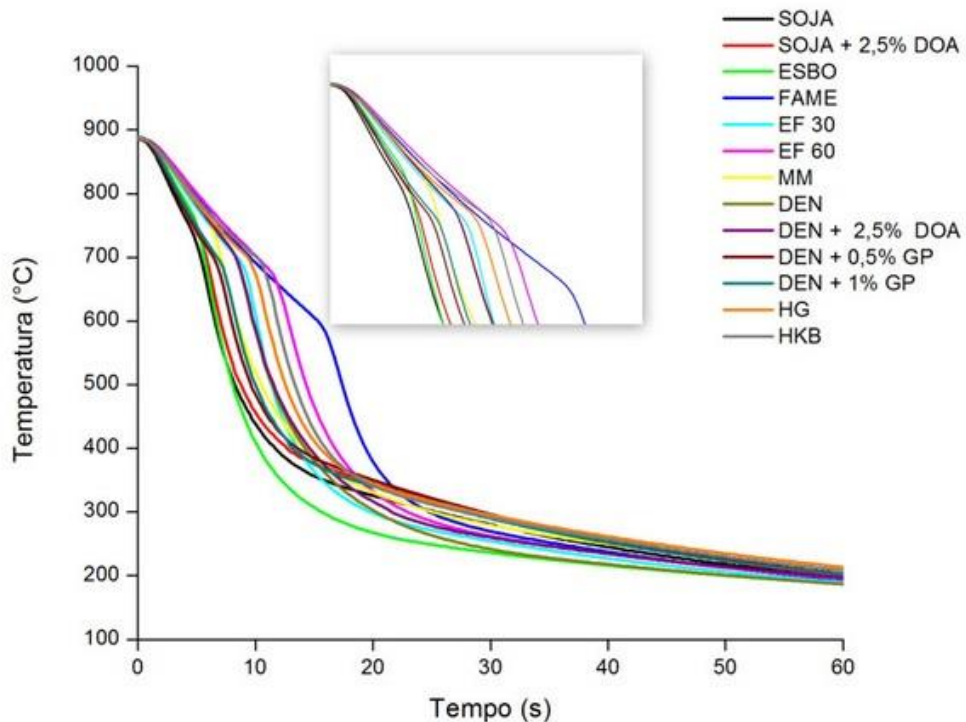
As curvas e taxas de resfriamento obtidas com temperatura de banho de 100°C e seus respectivos parâmetros podem ser observadas nas figuras 15 e 16 bem como, na Tabela 6.

Mesmo à temperatura de banho de 100°C, o FAME ainda exibiu a maior camada de vapor seguido do EF60, HKB e HG. Os óleos de SO, SO+2,5%DOA e ESBO exibiram camada de vapor pouco pronunciada enquanto que os óleos à base de dendê, o óleo de mamona e a formulação EF30 tiveram comportamento intermediário aos outros fluidos.

A 700°C o óleo de mamona apresentou a maior taxa de resfriamento, seguido do ESBO, SO e SO+2,5%DOA. Os óleos à base de dendê exibiram taxa de transferência de calor inferior ao óleo de soja e, entre eles, o fluido puro teve o maior coeficiente de transferência de calor enquanto que o DEN+1%GP apresentou o

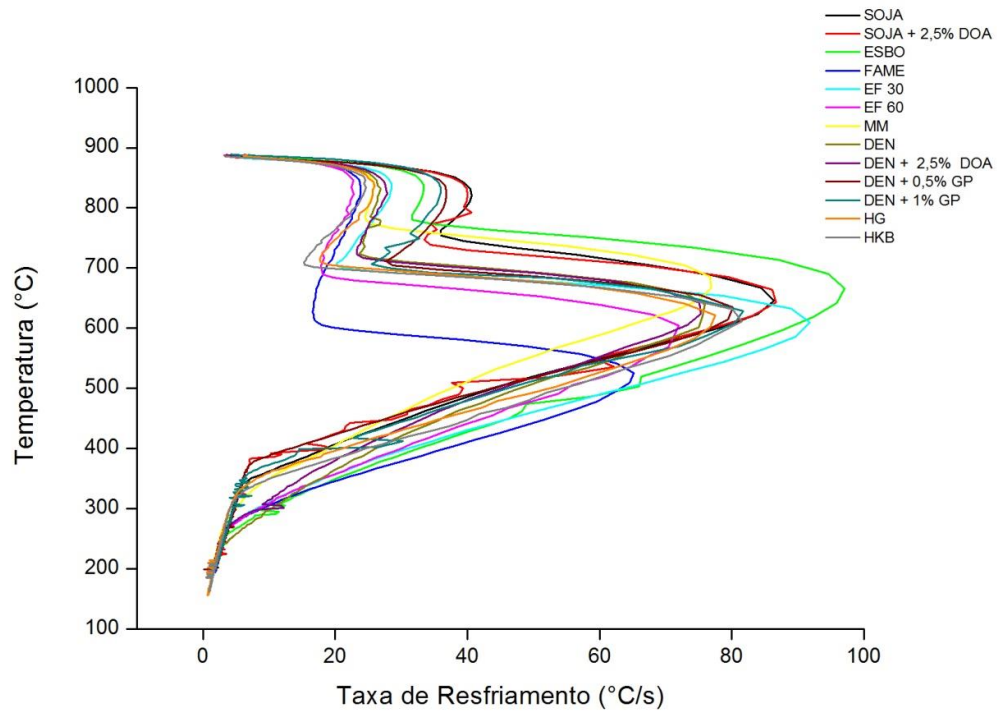
menor valor. O FAME, as formulações EF30 e o EF60 apresentaram comportamento intermediário e os óleos minerais HKB e HG exibiram as menores taxas de transferência de calor e o menor coeficiente ( $222 \text{ W/m}^2\text{K}$ ).

A  $300^\circ\text{C}$ , os óleos de dendê puro e com 2,5%DOA e o óleo de soja epoxidado apresentaram as maiores taxas de resfriamento. O FAME e a formulação EF60 tiveram comportamento bastante parecido entre si, bem como os óleos de soja e soja+2,5%DOA. No entanto as formulações ESBO/FAME no geral exibiram taxas de resfriamento maiores que os óleos de soja. Os óleos de soja sem aditivação e com DOA, à base de dendê com GP e o óleo mineral HKB exibiram o mesmo coeficiente de transferência de calor entre si à temperatura de  $300^\circ\text{C}$ . O óleo HG exibiu a menor taxa de resfriamento. À temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , o SO, SO+2,5%DOA, FAME, DEN+0,5%GP e DEN+1%GP exibiram os maiores coeficientes de transferência de calor ( $370 \text{ W/m}^2\text{K}$ ) enquanto que o óleo mineral HG e ESBO apresentaram os menores valores ( $222 \text{ W/m}^2\text{K}$ ). Os outros fluidos tiveram coeficientes de  $296 \text{ W/m}^2\text{K}$ . A maior taxa de resfriamento foi observada para o DEN+0,5%GP e a menor para o óleo mineral HG.



**Figura 12: Curvas de resfriamento obtidas com temperatura a  $100^\circ\text{C}$**





**Figura 13: Taxas de resfriamento obtidas com temperatura a 100°C**

#### 4.2.3. Temperatura de banho de 120°C

As curvas e taxas de resfriamento obtidas com temperatura de banho de 120°C e seus respectivos parâmetros podem ser observadas nas figuras 17 e 18, bem como, na Tabela 7.

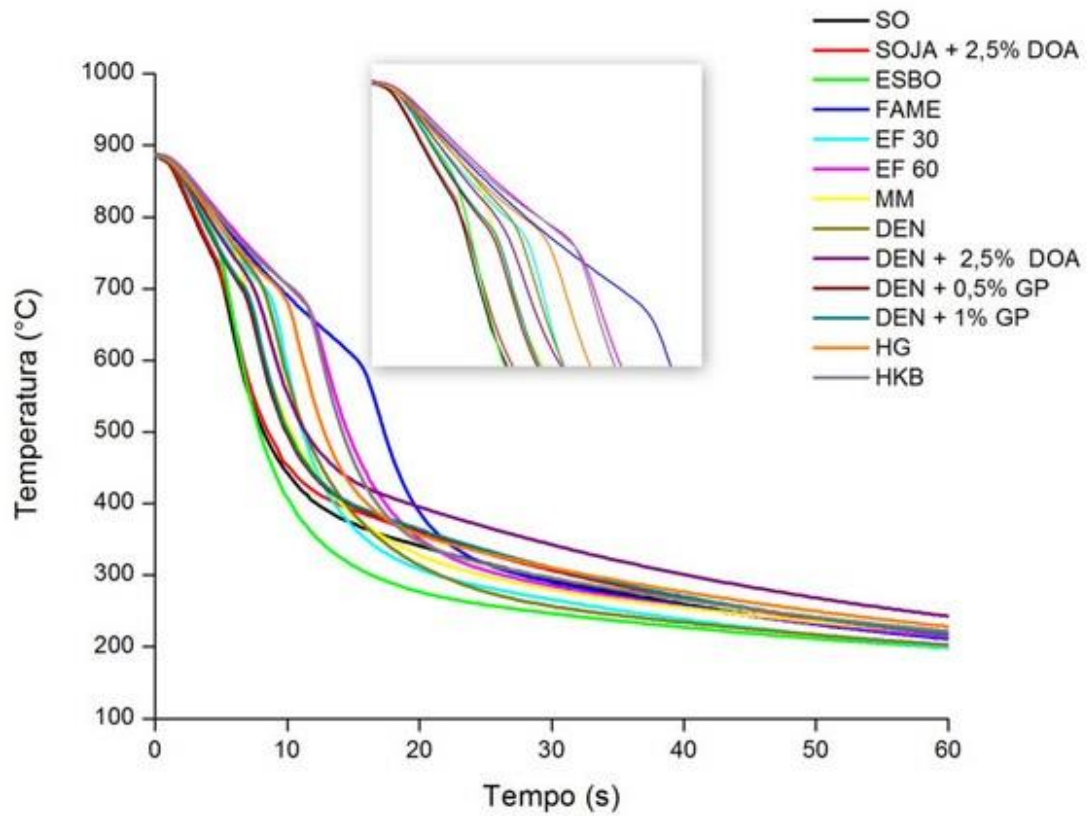


Figura 14: Curvas de resfriamento obtidas com temperatura a 120°C

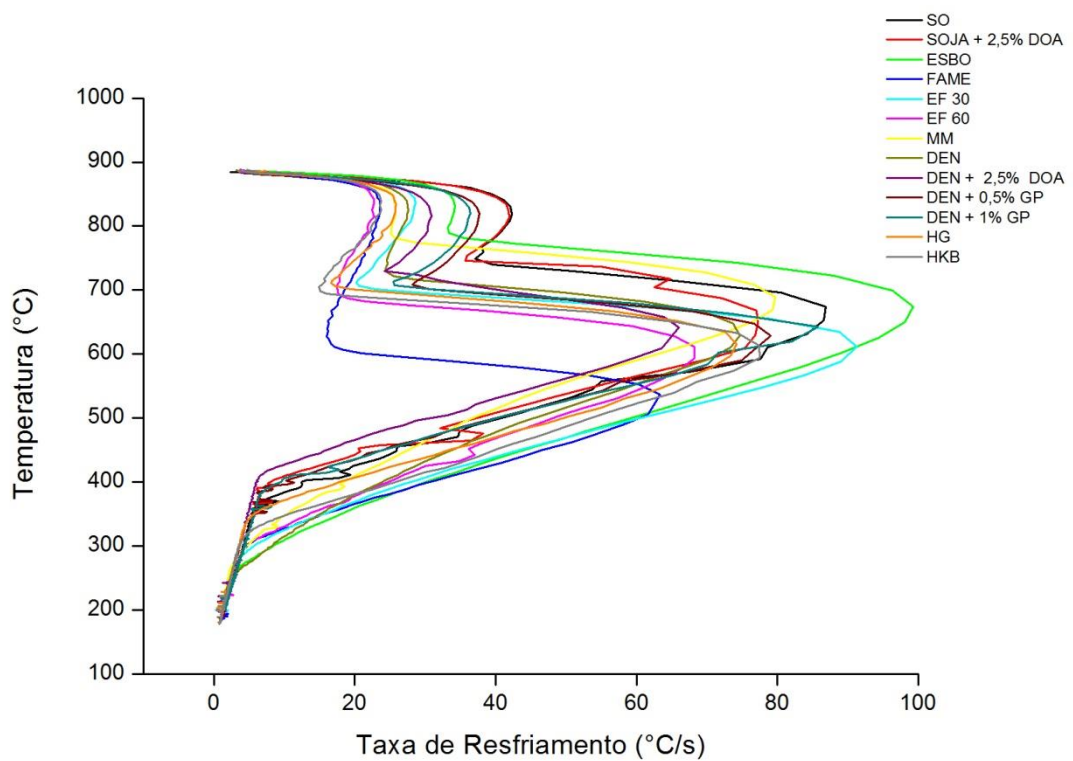


Figura 15: Taxas de resfriamento obtidas com temperatura a 120°C



O FAME apresentou a maior camada de vapor. O EF60 e o óleo mineral HKB exibiram camada de vapor bastante pronunciadas, bem como o HG. Os óleos de soja, soja com DOA e soja epoxidado tiveram pequena camada de vapor. O óleo de mamona também exibiu camada de vapor pouco pronunciada. Os óleos de dendê com 0,5%GP e 1%GP tiveram comportamento muito semelhantes com camada de vapor intermediária aos outros óleos. Os fluidos DEN, DEN+2,5%DOA e EF30 também tiveram desempenho intermediário.

À temperatura de 700°C, a mamona apresentou a maior taxa de resfriamento seguida do óleo de soja. O óleo de soja com 2,5%DOA e o ESBO tiveram comportamento de taxa de resfriamento inferior. O DEN e DEN+2,5%DOA exibiram taxas de resfriamento muito próximas entre si bem como os óleos DEN+0,5%GP e DEN+1%GP. De maneira geral, o FAME e as outras formulações ESBO/FAME apresentaram taxas de resfriamento e coeficientes de transferência de calor inferiores aos óleos à base de dendê. O EF60 teve comportamento semelhante ao FAME. As taxas de resfriamento dos óleos minerais HG e HKB foram bastante próximas entre si, no entanto o HKB exibiu a menor taxa. Na temperatura de 300°C, o óleo de soja epoxidado apresentou o maior coeficiente de transferência de calor e a maior taxa de resfriamento seguido do óleo de dendê. A formulação EF30 também exibiu uma alta taxa de resfriamento relativa aos outros fluidos. Os óleos SO, SO+2,5%DOA, FAME, EF60, MM, DEN+0,5%GP e DEN+1%GP tiveram comportamento bastante próximos com coeficientes de transferência de calor de 494 W/m<sup>2</sup>K e 412 W/m<sup>2</sup>K. Os óleos minerais e o DEN+2,5%DOA apresentaram as menores taxas, dos quais o óleo mineral HKB exibiu o menor coeficiente de transferência de calor (247 W/m<sup>2</sup>K).

À 200°C os óleos de soja+2,5%DOA e FAME apresentaram as maiores taxas de resfriamento e coeficientes de 370 W/m<sup>2</sup>K seguidos do óleo de soja e DEN+0,5%GP. De maneira geral, os óleos SO, EF60, DEN, DEN+2,5%DOA e DEN+0,5%GP exibiram os mesmos coeficientes de transferência de calor (296 W/m<sup>2</sup>K). A formulação EF30 teve a menor taxa de resfriamento (0,52 °C/s) e o menor coeficiente (148W/m<sup>2</sup>K). Os óleos de soja epoxidado, DEN+1%GP e os óleos minerais apresentaram comportamento intermediário relativo aos outros fluidos.



#### 4.2.4. Temperatura de banho de 150°C

As curvas e taxas de resfriamento obtidas com temperatura de banho de 150°C e seus respectivos parâmetros podem ser observadas nas figuras 19 e 20 bem como, na Tabela 8.

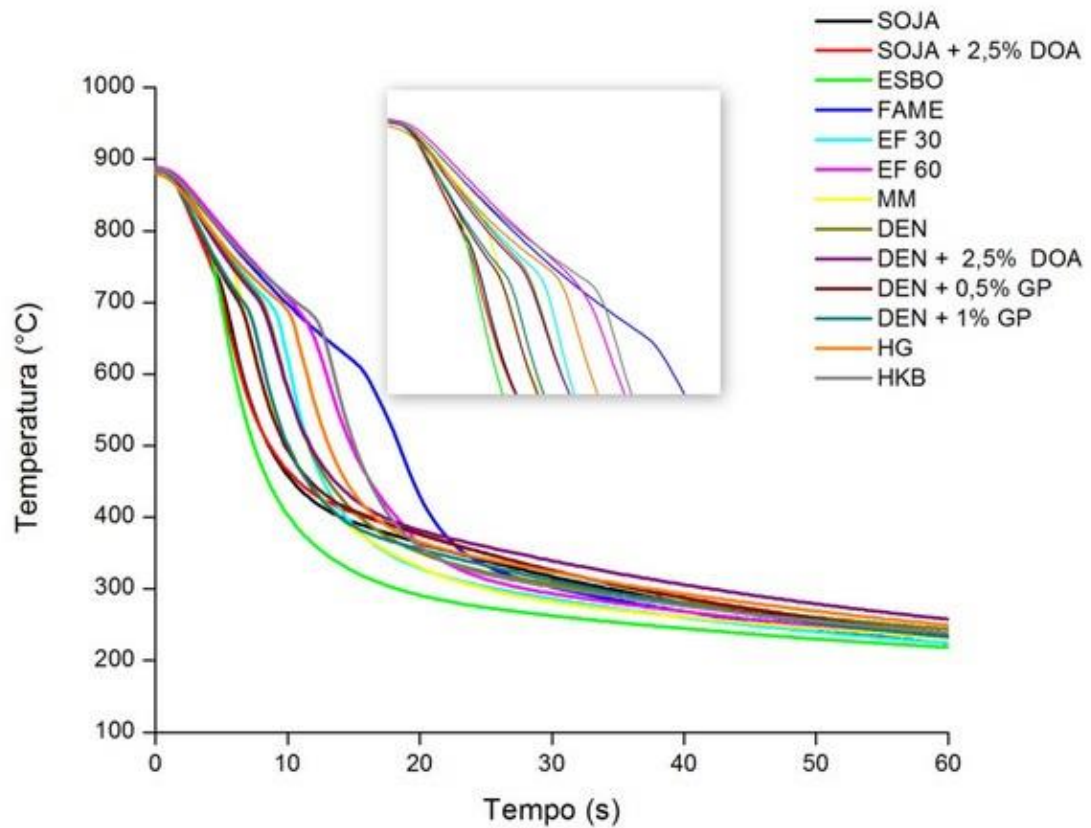
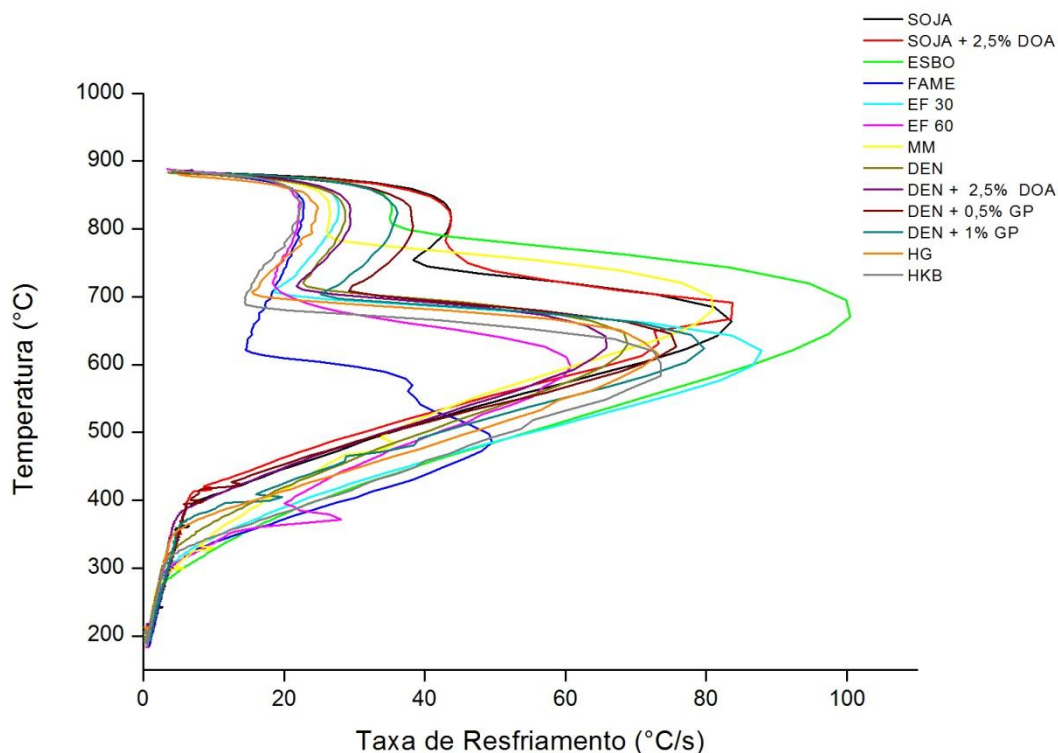


Figura 16: Curvas de resfriamento obtidas com temperatura a 150°C





**Figura 17: Taxas de resfriamento obtidas com temperatura a 150°C**

O óleo de soja epoxidado e o FAME não apresentaram camada de vapor, os quais tiveram comportamento próximo até a temperatura de 700°C. Os óleos de soja e SO+2,5%DOA exibiram camada de vapor pouco pronunciada. Observou-se que a aditivação do óleo de soja com DOA não provocou modificações no comportamento do fluido quanto a camada de vapor pois ambos apresentaram o mesmo perfil até aproximadamente a temperatura de 450°C. O óleo de mamona também teve comportamento de camada de vapor pouco pronunciada. O FAME exibiu a maior camada de vapor seguido do HKB e do EF60. Os óleos de dendê e DEN+2,5%DOA se comportaram de maneira idêntica quanto à camada de vapor, os quais apresentaram camada de vapor intermediária. Os óleos de dendê com GP nas duas proporções e a blenda EF30 também tiveram perfil intermediário.

Por meio da Tabela 8, observou-se que a 700°C o óleo de soja epoxidado apresentou a maior taxa de resfriamento. Seguido do óleo de mamona. Os óleos de soja e soja+2,5%DOA tiveram comportamento parecido, com coeficientes de transferência de calor de 3118 W/m<sup>2</sup>K e 3238 W/m<sup>2</sup>K, porém inferiores ao óleo de mamona. Os óleos de DEN, DEN+2,5%DOA e DEN+0,5%GP apresentaram taxas semelhantes entre si seguidos do DEN+1%GP e formulações EF30, EF60 e FAME.

Os óleos minerais tiveram os menores coeficientes de transferência de calor e a menor taxa de resfriamento foi observada para o HG. À 300°C o óleo de soja epoxidado e o óleo de mamona exibiram as maiores taxas de resfriamento seguidos do FAME. Os óleos de soja, SO+2,5%DOA, as formulações ESBO/FAME, DEN+0,5%GP e DEN+1%GP tiveram taxas próximas e o mesmo coeficiente de transferência de calor (412 W/m<sup>2</sup>K). O óleo mineral HG exibiu o menor coeficiente de transferência de calor. Os óleos de DEN, DEN+2,5%DOA e HKB apresentaram baixas taxas de transferências de calor. À 200°C o FAME apresentou a maior taxa de resfriamento seguido do DEN+0,5%GP e DEN+1%GP. Os óleos de soja e a formulação EF30 tiveram comportamento bastante próximos porém exibiram taxa de resfriamento inferiores aos óleos de dendê com GP. De maneira geral, os óleos SO, EF30, EF60 e DEN+2,5%DOA apresentaram o mesmo coeficiente de transferência de calor (296 W/m<sup>2</sup>K), bem como o óleo de soja epoxidado, mamona, dendê e os óleos minerais (222 W/m<sup>2</sup>K). A menor taxa foi observada para o óleo de soja+2,5%DOA.

Analisando as curvas de resfriamento em todas as temperaturas de banho, nota-se que as taxas de resfriamento a 700°C dos óleos minerais manteve-se praticamente constante, diferentemente dos fluidos vegetais que apresentaram grande variação de comportamento.

A Figura 21 apresenta a comparação do efeito na temperatura do banho nas características de resfriamento da formulação EF30. Este biofluido foi escolhido considerando o seu potencial como possível substituto aos fluidos minerais devido ao comportamento bastante semelhante alguns aspectos, como as propriedades de viscosidade, taxas de resfriamento a 60°C e dureza conferida aos aços ensaiados. Foi observado que até a temperatura de aproximadamente 650°C todas as curvas tem praticamente o mesmo comportamento de resfriamento e a partir dessa temperatura ocorre alteração no mesmo, de modo que o fluido à 150°C apresenta uma taxa de resfriamento inferior do que aquela observada a 60°C.

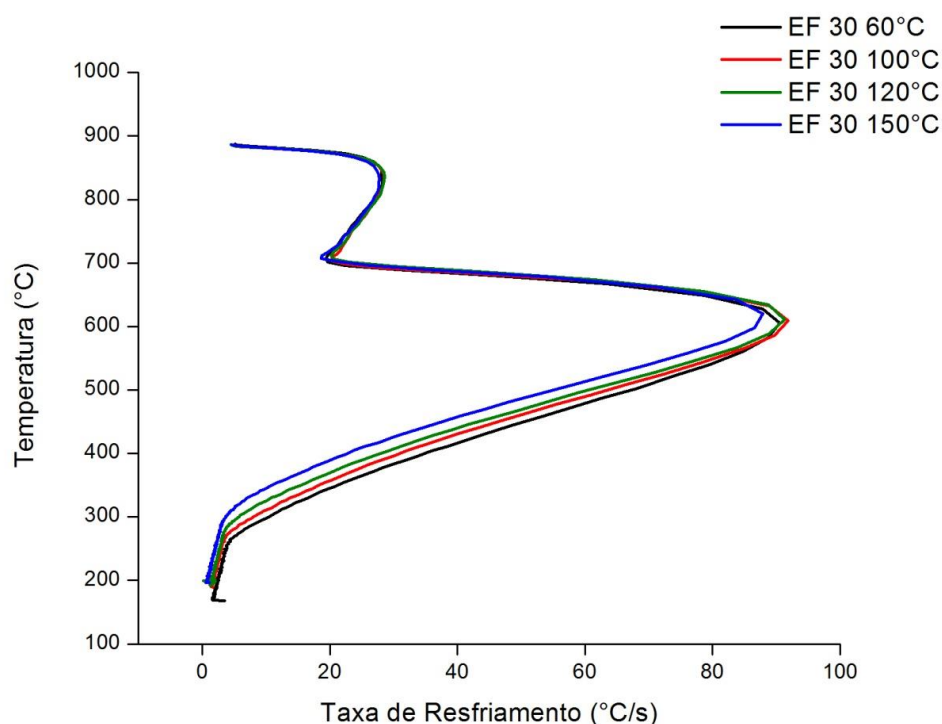


Figura 18: Taxas de resfriamento para o óleo de soja em quatro

### 4.3 Dureza Rockwell C

#### 4.3.1. Aço SAE 1045

Os resultados médios do ensaio de dureza Rockwell C para as amostras de aço SAE 1045 podem ser observados na Tabela 9 e na Figura 22. Foi observado que o óleo mineral HKB apresentou a maior dureza entre os fluidos analisados, seguido do FAME. Apesar de este fluido exibir elevada camada de vapor durante o resfriamento estático, a dureza observada pode ser explicada pelo fato de que durante a têmpera houve movimentação das amostras de aço quando mergulhadas no fluido, rompendo a camada de vapor, além do fato do FAME apresentar o tempo mais rápido para atingir a temperatura de 200°C, observado na sua curva de resfriamento a 60°C. É importante ressaltar que, nestas condições de agitação em que o aço foi temperado, fica inviável fazer a comparação com as curvas de

resfriamento obtidas com base na Norma ASTM D6200-01, pois as mesmas são obtidas estaticamente, sem agitação da sonda.

Os fluidos HG, DEN+2,5%DOA e MM também apresentaram durezas elevadas e próximas entre si. As formulações ESBO/FAME apresentaram resultados semelhantes entre si e comparáveis ao óleo de soja epoxidado e ao DEN+0,5%GP. Os óleos SO+2,5%DOA, ESBO e DEN+1%GP tiveram durezas baixas em relação aos outros fluidos, exceto o óleo de soja, o qual apresentou o menor resultado dentre os fluidos estudados.

Com os resultados de dureza obtidos, pode-se relacionar estes valores experimentais com a respectiva microestrutura formada no processo de têmpera. Essa correlação pode ser feita utilizando o gráfico apresentado na revisão bibliográfica de dureza em função do teor de carbono e percentual de martensita (Pág 17). A partir dessa análise, concluiu-se que para o HKB, fluido que apresentou a maior dureza, ocorreu a formação de aproximadamente 80% de martensita.

**Tabela 9:** Dureza Rockwell C obtidas nas amostras de aço SAE 1045.

<b>SAE1045*</b>		
<b>Fluidos</b>	<b>Dureza Média (HRC)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
SO	46,82	1,82
SO+2,5%DOA	47,71	0,81
ESBO	49,88	2,68
FAME	52,06	1,71
EF30	50,39	3,17
EF60	50,60	3,12
MM	51,32	1,55
DEN	49,91	0,58
DEN+2,5%DOA	51,33	1,18
DEN+0,5%GP	50,57	1,32
DEN+1%GP	48,89	1,09
HG	51,79	0,71
HKB	52,83	0,93

\*dimensões das amostras: 1,27 cm de diâmetro e 2,54 cm de comprimento

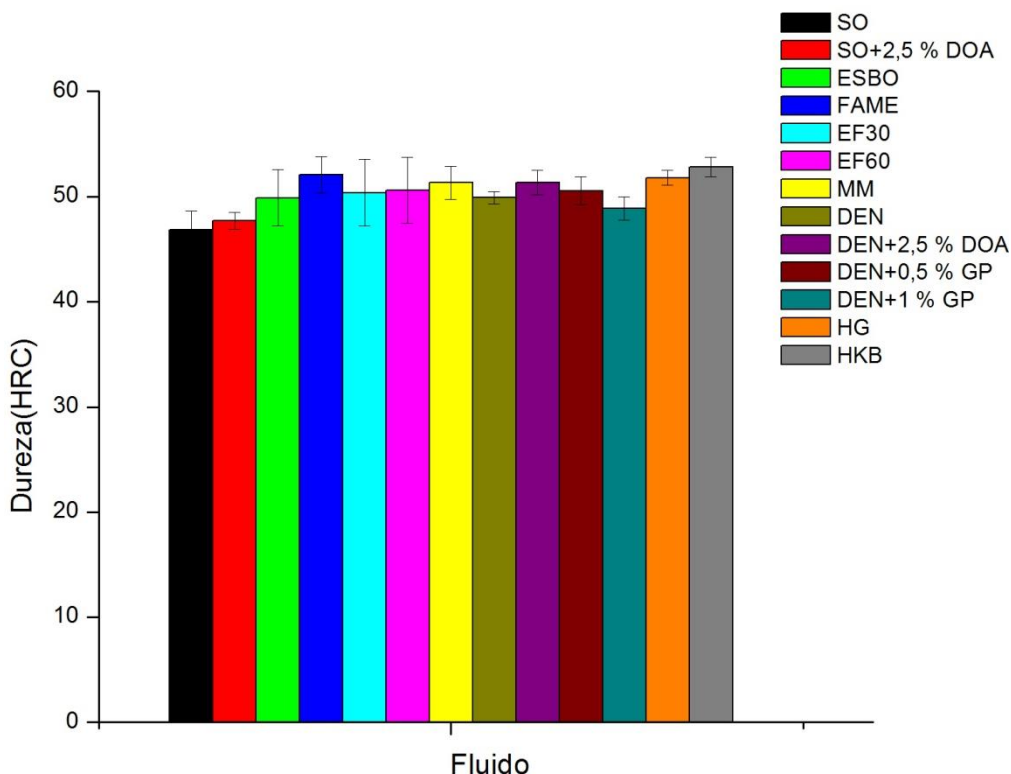


Figura 19: Dureza média das amostras de aço SAE 1045 temperadas nos biofluidos estudados.

#### 4.3.2. Aço SAE 4140

As durezas médias para as amostras de aço SAE 4140 podem ser observadas na Tabela 10 e na Figura 23. O óleo de mamona promoveu a maior dureza (53,61 HRC), seguido do DEN+0,5%GP. O FAME, EF30, EF60, DEN, DEN+2,5%DOA, DEN+1%GP e os óleos minerais HG e HKB exibiram um comportamento muito semelhante entre si, com durezas variando de 52,30HRC a 52,78 HRC. O óleo de soja epoxidado teve dureza inferior ao DEN+1%GP e os menores valores foram observados para o óleo de soja e SO+2,5%DOA, os quais também foram muito semelhantes entre si. Entretanto, a análise do desvio padrão obtido durante as medidas não permite a diferenciação entre as durezas promovidas pelos biofluidos e óleos minerais estudados.

Correlacionando os resultados de dureza obtida pelo o fluido de MM com os dados teóricos do gráfico da Pág. 17, pode-se concluir que houve formação de martensita de aproximadamente 90 a 95%.

**Tabela 10:** Dureza Rockwell C para amostra de aço SAE 4140 com 2,54 cm de diâmetro e 5,08 cm de comprimento.

<b>SAE 4140</b>		
<b>Fluidos</b>	<b>Dureza Média (HRC)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
SO	49,88	2,12
SO+2,5%DOA	49,81	4,62
ESBO	50,56	3,74
FAME	52,78	1,66
EF30	52,62	1,64
EF60	52,66	1,98
MM	53,61	0,91
DEN	52,43	1,50
DEN+2,5%DOA	52,53	2,09
DEN+0,5%GP	53,09	1,37
DEN+1%GP	52,30	1,21
HG	52,68	3,20
HKB	52,56	2,29
*dimensões das amostras: 2,54 cm de diâmetro e 5,08 cm de comprimento		



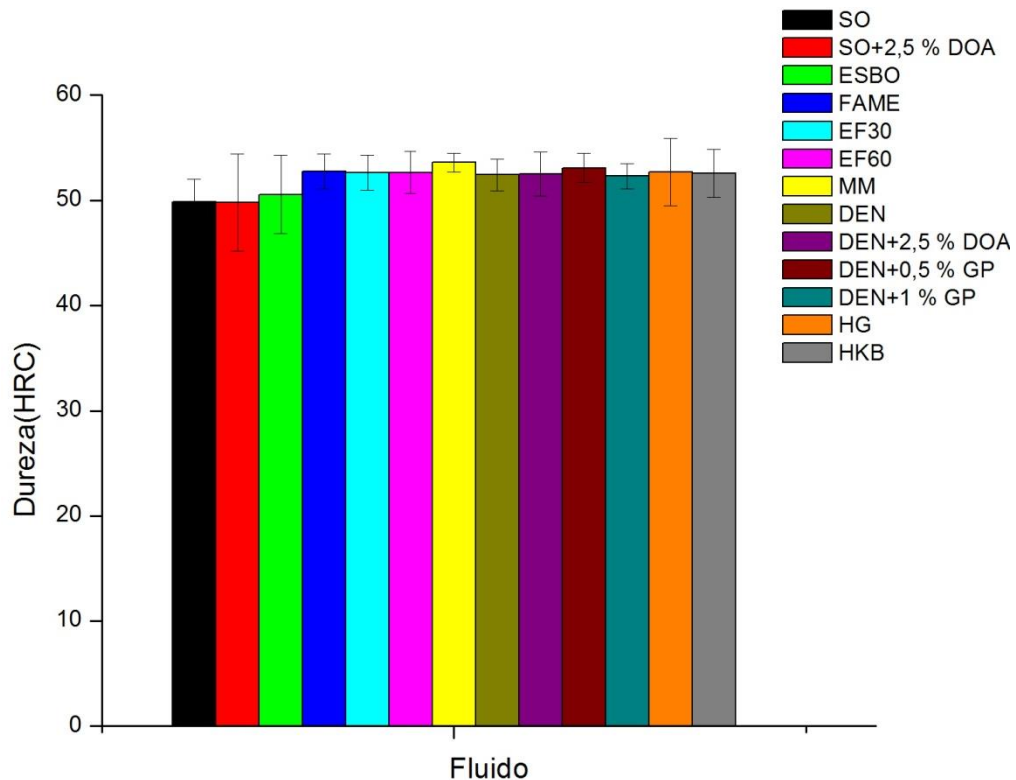


Figura 20: Dureza média das amostras de aço SAE 4140 temperadas nos biofluidos estudados

## 5. CONCLUSÕES

O índice de viscosidade do FAME foi o maior observado entre as amostras analisadas.

O comportamento da viscosidade da formulação EF60 em função da temperatura mostrou-se comparável ao fluido mineral HKB.

O coeficiente de Walther não apresentou correlação ao índice de viscosidade (VI).

O FAME apresentou camada de vapor maior que os demais fluidos em todas as temperaturas avaliadas.

Apesar da exibição de camada de vapor prolongada quando analisada a curva de resfriamento sem agitação, o FAME conferiu dureza ao aço SAE1045 comparável ao óleo mineral.

As formulações contendo óleo de soja epoxidado e metil éster de ácido graxo promoveram dureza média no aço SAE 1045 comparável ao óleo de soja e

comparáveis aos óleos minerais estudados. Entretanto, as durezas médias observadas nas amostras de SAE 4140 não apresentaram diferença significativa entre os biofluidos estudados e óleos minerais utilizados para efeito de comparação.

A dureza promovida pelas formulações de óleo de soja epoxidado e metil éster de ácido graxo evidencia a possibilidade da utilização destas formulações como fluidos de têmpera.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar os processos de têmpera com temperaturas de banho variadas (60°C, 100°C, 120°C e 150°C) sem agitação das amostras para que a camada de vapor não seja rompida. Nessas condições pode-se comparar mais diretamente o desempenho do tratamento térmico com as curvas de resfriamento.

Analisar as propriedades de molhamento para os biofluidos estudados e comparar os dados de viscosidade com a dureza obtida após a têmpera.

Fazer a análise metalográfica dos aços para todos os biofluidos e identificar os percentuais de formação de martensita para cada um deles.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023

- [1] Erhan, S.Z. **Industrial Uses of Vegetable Oils**. AOCS Press, Champaign, Illinois, USA. 2005.
- [2] Shahidi, F. Bailey's **Industrial Oil and Fat Products**, Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects. Wiley-Interscience, 2005.
- [3] Lathi, P.S., Mattiasson, Green B. **Approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil**. Applied Catalysis B: Environmental. 2006.
- [4] Souza, E.C., Canale, L.C.F., Totten, G.E. **New Challenges in Heat Treating and Surface Engineering**. Conference in Honor of Božidar Liščić, June 9-12,

- Cavtat Croatia, Publ. by Croatian Society for Heat Treatment and Surface Engineering, Zagreb, Croatia. 2009.
- [5] Kodali, D.R. **High-Performance Ester Lubricants from Natural Oils**. Industrial Lubrication & Tribology. 2002.
- [6] Wilken, J., et al. **Food Fats and Oils**. Institute of Shortening and Edible Oils. Institute of Shortening and Edible Oils, Washington–EUA. 2006.
- [7] Simencio Otero, R. L. **Potencialidade do uso de formulações de óleo de soja epoxidado e éster metílico de ácido graxo como fluidos de resfriamento no tratamento térmico de têmpera de aços**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2014.
- [8] Siddhart, J., Sharma, M.P. **Stability of biodiesel and its blends**. Renewable and Sustainable Energy reviews. 2010.
- [9] Powers, P.O. **Mechanisms of the Oxidation of Drying Oils**. 1949.
- [10] Souza, E. C.; Belinato, G.; Simencio Otero, R. L.; Simencio, E. C. A.; Augustinho, S. C. M; Capelupi, W.; Conconi, C.; Canale L. C. F; Totten, G. E. **Thermal Oxidative Stability of Vegetable Oils as Metal Heat Treatment Quenchants**. Journal of ASTM International (Online). 2012.
- [11] Hwang, H.S.; Erhan, S.Z. **Modification of epoxidized soybean oil for lubricant formulations with improved oxidative stability and low pour point**. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2001.
- [12] Fitch, J. **Don't Ignore Viscosity Index when Selecting a Lubricant**. Machinery Lubrication. 2012.
- [13] Carreteiro, R.; BELMIRO, N. P. **Lubrificantes & Lubrificação Industrial**. Editora Interciência Ltda. 2006.
- [14] Totten, G. E.; Bates, C.E.; Clinton, N. **Handbook of Quenchants and Quenching Technology**. United States of America: Asm International. 1993.
- [15] Souza, E. C.; Friedel, L. F. O.; Totten G. E.; Canale, L. C. F. **Comparison of the Quenching and Heat Transfer Properties of an Expanded Series of Vegetable Oils**, IFHTSE 19th Congress, 17-20. The Grand Central Hotel, Glasgow, Scotland. 2011.

- [16] Souza, E. C.; Totten, G. E.; Augustinho, S. C. M.; Canale, L. C. F. **Estudo da utilização de aditivos para retardar a oxidação do óleo de soja**. 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. CBECiMat. Porto de Galinhas. 2008.
- [17] Souza, E. C.; Canale, L. C. F.; Totten, G. E. **Vegetable oil structure and antioxidants**. New Challenges in Heat Treatment and Surface Engineering. Proceedings – Conference in Honour of Prof. Bozidar Liscic. Dubrovnik. 2009.
- [18] Souza, E. C.; Canale, L. C. F.; Sarmiento, G. S., Agalotis, E.; Carrara, J. C.; Schicchi, D. S.; Totten, G. E. **Heat Transfer Properties of A Series of Oxidized and Unoxidized Vegetable Oils in Comparison with Petroleum Oil-Based Quenchants, in Heat Treating** – Proceedings of the 26th Conference, Eds. B.L. Ferguson, R. Jones, D.S. MacKenzie, and D. Weires. Cincinnati, OH, USA. 2011.
- [19] Adhvaryu, A.; Erhan, S.Z. **Epoxidized Soybean Oil as a Potential Source of High-Temperature Lubricants**. Industrial Crops and Products. 2002.
- [20] Doll, K. M.; Sharma, B. K.; Erhan, S. Z. **Friction Reducing Properties and Stability of Epoxidized Oleochemicals**. Clean. 2008.
- [21] Simencio Otero, R.L.; Canale L. C. F.; Totten E. G. **Epoxidized Soybean Oil: Evaluation Of Oxidative Stabilization And Metal Quenching/Heat Transfer Performance**. 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering Copyright. Natal, RN, Brazil. 2011.
- [22] Chen-Ching, T.; Chien-Chih, C. **Viscosity and working efficiency analysis of soybean oil based bio-lubricants**. 2011.
- [23] Anon., **Viscosity Index Calculator**. Published by: Evonik RhoMax Additives, GmbH, Kirchenallee, Darmstadt, Germany. 2011
- [24] Doane, D.V. **Hardenability Concepts with Application to Steels**. Proceedings of the 108th Annual Meeting “AIME”. 1979.
- [25] Liscic, B., Tensi H. M., Canale, L. C. F.; Totten G. E. **Quenching Theory and Technology**. Second Edition. CRC Press. 2010.

- [26] Prabhu, K. N.; Fernandes, P. **Determination of Wetting Behavior, Spread Activation Energy, and Quench of Bioquenchants.** Metallurgical And Materials Transactions. Mangalor, India. 2007.
- [27] Rothenbacher, T.; Schwack, W. **Determination of epoxidized soybean oil by gas chromatography/single quadrupole and tandem mass spectrometry stable isotope dilution assay.** Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2007.
- [28] Tszeng C.; Nash, P. **Indust. Heat.**, 2001
- [29] Liscic, B.; Tensi, H. M.; Luty, W. **Theory and technology of quenching.** Springer-Verlag, Heidelberger Berlin, Germany. 1992.
- [30] Narazaki, M.; Kogawara, M.; Shirayori, A.; Fuchizawa, S.; Totten, G. E. **Experimental and Numerical Analysis of Cooling Curves During Quenching of Small Probes. Heat Treating.** Proceedings of the 20th Conference, K. Funatani and G. E. Totten, Eds., ASM International, Materials Park, OH. 2000.
- [31] Penha, R. N.; Canale, L. C. F.; Totten, G. E.; Sarmiento, G. S. **Simulation of Heat Transfer Properties and Residual Stress Analyses of Cooling Curves Obtained from Quenching Studies.** São Carlos, São Paulo. 2006.
- [32] Kobasko, N. I.; Souza, E. C.; Canale, L. C. F.; Totten, G. E. **Vegetable Oil Quenchants: Calculation and Comparison of the Cooling Properties of a Series of Vegetable Oils.** Strojniški Vestnik. 2010.
- [33] Al-Khalid, H. K.; Alaskari, A. M.; Oraby, S. E. **Hardness Variations as Affected by Bar Diameter of AISI 4140 Steel.** World Academy of Science, Engineering and Technology 75. 2011.
- [34] Ramesh, G; Prabhu, K. N. **Wetting kinetics, kinematics and heat transfer characteristics of Pongamia Pinnata vegetable oil for industrial heat treatment.** Applied Thermal Engineering. India. 2014.
- [35] Satyanarayana, M.; Muraleedharan, C. A. **Comparative study of vegetable oil methyl esters (biodiesels).** Energy, 2011.
- [36] Koudil, Z.; Ikkene, R.; Mouzali, M. **Cooling capacity optimization: calculation of hardening power of aqueous solution based on poly (N-vinyl-2-Pyrrolidone).** Journal of Materials Engineering and Performance. 2014.