

IMPORTÂNCIA DAS PROPRIEDADES DE REMOLHAMENTO INTERFACIAL E MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA TÊMPERA DE ÓLEOS VEGETAIS COMPARADOS AOS MINERAIS¹

Adriana Marques²

Ayrton Antonio Batista Junior³

George Edward Totten⁴

Lauralice de Campos Franceschini Canale⁵

Resumo

Na literatura há poucos relatos de resultados de análises comparativas na formação do filme interfacial em óleos vegetais e minerais durante o endurecimento de aços. Isto é importante, porque a formação e quebra de quaisquer filmes formados na interface do componente determinará os mecanismos do processo de transferência de calor. A existência e sincronismo destes processos afetam a uniformidade do resfriamento. De igual importância é o conhecimento das propriedades de remolhamento na têmpera, não só do ponto de vista do potencial de endurecimento, mas também no que diz respeito à sua capacidade de reduzir a distorção e propagação de trincas. O presente artigo fornecerá uma breve descrição das medidas e caracterização das propriedades de remolhamento na têmpera como parâmetro chave de avaliação do desempenho; as propriedades de transferência de calor de uma série de óleos vegetais comparados aos minerais; e discutirá a importância das propriedades de remolhamento sobre a distorção.

Palavras-chave: Óleos vegetais; Remolhamento; Transferência de calor; Impacto de distorção.

IMPORTANCE OF INTERFACIAL REWETTING PROPERTIES AND HEAT TRANSFER MECHANISMS ON THE QUENCHING PROPERTIES OF A SERIES OF VEGETABLE OILS COMPARED TO PETROLEUM OIL-BASED QUENCHANTS

Abstract

With the notable exception of few early references, the results of detailed examinations of the interfacial film formation comparison of vegetable oils and petroleum oils during the hardening of steel have not been reported. This is important because the formation and breakage of any films formed at the hot-metal interface dictate whether heat transfer will occur by film boiling, nucleate boiling or convective cooling and the existence and timing of these processes affect overall cooling uniformity. Rewetting properties of a quenchant are also important mainly with respect to its ability to reduce distortion and the potential for cracking. This paper will: provide a brief overview of the measurement and characterization of quenchant rewetting properties as a key performance evaluation parameter; summarize a comparison of the heat transfer properties of vegetable oils compared petroleum oil quenchant, and discuss the importance of rewetting properties on quench distortion.

Key words: Vegetable oils; Rewetting; Heat transfer; Potential impact on Quench distortion.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;

² Mestranda, Eng. e Ciência dos Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP), Brasil.

³ Aluno, Eng. de Produção, EESC, USP, Brasil.

⁴ PhD, Prof. Dr., Coordenador, Programa de Pós em Eng. e Ciência dos Materiais, Department of Mechanical and Materials Engineering, Portland State University, OR, USA.

⁵ Prof. Dra. Orientadora, Programa de Pós em Eng. e Ciência dos Materiais, EESC, USP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os óleos minerais vêm sendo amplamente utilizados como fluídos usados como lubrificantes, mas devido à sua baixa biodegradabilidade (inferior a 30%), estes não são ecologicamente corretos. A fim de evitar a poluição do ambiente, faz-se necessário o uso de lubrificantes biodegradáveis e meios de têmpera alternativos, tendo como principais candidatos, os óleos vegetais.⁽¹⁾ Os óleos vegetais são fontes renováveis e caracterizam-se por uma biodegradabilidade de aproximadamente 90%.

Recentes pesquisas apontam óleos vegetais, como substitutos àqueles derivados do petróleo utilizados no tratamento térmico de têmpera,⁽²⁾ principalmente pelas vantagens que os mesmos proporcionam sob o ponto de vista ambiental, por serem biodegradáveis e oriundos de fontes renováveis. Embora os óleos vegetais se degradem pelo mesmo mecanismo que os óleos minerais, a velocidade de oxidação é muito maior, ou seja, estes reagem rapidamente com o oxigênio. Isso acontece pelo fato dos óleos vegetais serem compostos por cadeias de triglicerídeos (ésteres) que possuem insaturações, o que favorece a oxidação e diminui a estabilidade térmica principalmente em altas temperaturas, limitando a sua utilização.⁽³⁾

O uso de óleos vegetais como lubrificantes oferece uma ampla gama de vantagens como: alta biodegradabilidade, baixa poluição ao meio ambiente, a compatibilidade com os aditivos, baixo custo de produção, as possibilidades de larga produtividade, de baixa toxicidade, alto índices de pontos de fulgor, baixa volatilidade e os altos índices de viscosidade. Como desvantagens para seu uso como lubrificantes, podemos citar pontos de congelamento relativamente elevado, instabilidade termo-oxidativa, evidências de propriedades de pobre proteção à corrosão e sua estreita faixa de viscosidade.⁽⁴⁾

A maior limitação do uso de óleos vegetais como fluidos industriais e, em particular, como fluido de resfriamento na têmpera, é a sua instabilidade oxidativa. Entretanto, esta pode ser melhorada através do uso de aditivos, o uso de sementes geneticamente alteradas com perfis de ácidos graxos ou modificação química do óleo vegetal.⁽⁵⁾

Os óleos vegetais são de particular interesse no Brasil, onde existe uma grande diversidade de óleos vegetais, sendo o Brasil o segundo maior produtor do grão de soja recentemente na safra 2010/2011 e um dos maiores produtores desse tipo de óleo.^(6,7)

Existem diversos autores analisando os óleos vegetais, tanto puros, quanto com aditivos, assim como quimicamente modificados. Podem-se destacar estudos com óleo de milho modificado com diésteres sintéticos;⁽⁴⁾ óleos de soja e oliva com alguns aditivos anti-desgaste;⁽⁸⁾ óleos de soja e mamona modificados quimicamente;^(9,10) características de oxidação do óleo de soja;⁽¹¹⁾ uso do óleo de soja em sistemas hidráulicos;⁽¹⁰⁾ óleo de coco como lubrificante;⁽¹²⁾ entre outros. Vários tipos de aditivos podem ser adicionados aos óleos, com intuito de modificar as propriedades de viscosidade, taxa de resfriamento, molhabilidade e estabilidade à oxidação.

A oxidação limita a vida útil do óleo vegetal, devido ao aumento da viscosidade resultante de um processo acelerado por temperaturas elevadas e contato com metais, tais como o ferro e o cobre. Adhvaryu et al. concluiu que o óleo de soja oxida a uma taxa que é pelo menos uma ordem de magnitude maior que o óleo de petróleo.⁽¹³⁾

Estabilidade termo-oxidativa de um óleo vegetal é dependente na composição graxa do triglicerídeo. Segundo Schneider e Kodali, a relativa taxa de oxidação é proporcional a composição de cada um dos ácidos graxos podendo ser quantificada pela junção de cada uma das ligações duplas presentes na estrutura oléica. A ordem da taxa relativa à oxidação aumenta com as instaurações presentes, obedecendo ao seguinte: ácido esteárico (1) < oléico (10) < linoléico (100) < linolênico (200).⁽¹⁴⁾

Para a caracterização dos óleos vegetais, analisou-se por ressonância magnética nuclear ¹H-RMN, sua composição graxa e algumas de suas propriedades físico-químicas.⁽¹⁵⁾

Em geral, a viscosidade aumenta à medida que o óleo se degrada e oxida, resultando em mudanças na característica de resfriamento do óleo, pois o padrão de agitação se modifica em função de se tratar de um líquido mais viscoso.

A viscosidade de um óleo tem grande influência como fluido de têmpera, pois a têmpera está intimamente relacionada à capacidade de molhamento do fluido e, conseqüentemente, na sua capacidade de extração de calor. Geralmente um aumento na temperatura causa uma diminuição tanto do ângulo de molhamento, como no tempo de espalhamento, pois normalmente a viscosidade diminui com o aumento de temperatura.

Neste trabalho propõe-se relacionar a viscosidade/temperatura de um fluido com base no índice de viscosidade (IV), que é uma medida arbitrária da mudança de viscosidade com relação à temperatura, determinado por meio da viscosidades nas temperaturas de 40 e 100°C, e é comumente usado para caracterizar óleos derivados de petróleo. Embora existam várias correlações numéricas para caracterizar a viscosidade/ temperatura de um lubrificante, das quais foram resumidos na literatura,^(16,17) a relação clássica é a equação de Walther :

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

Equação (1),

Onde: log é o logaritmo na base 10, ν é a viscosidade cinemática (mm^2/s) (cSt) e T é a temperatura absoluta (K) – ($K = t + 273$) e t é a temperatura em °C. O valor de 0,7 é freqüentemente utilizado para a óleos lubrificantes derivados de petróleo.

O que se pretende nesse estudo: Compreender as interações entre as composições de óleos vegetais com aditivos, avaliar o comportamento de resfriamento dos diversos óleos vegetais nos estados oxidados e não oxidados, assim como as propriedades físico-químicas dos óleos envelhecidos. Caracterizar as propriedades de remolhamento sobre a têmpera e a sua importância destas sobre a distorção, fornecendo subsídios para a formulação de fluidos industriais de base vegetal.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para estudos sobre meios de têmpera trabalhou-se com os seguintes tipos de óleos vegetais, sendo estes: algodão, amendoim, canola, coco, dendê, girassol, milho e soja.

Três diésteres sintéticos foram associados ao óleo de soja para alcançar as viscosidades desejadas na aplicação de fluidos lubrificantes industriais. A mistura destes óleos com os diésteres: Diiso Tridecil Adipato, Bis (2-Etilhexil) Adipato e Bis (2-Etilhexil) Sebacato em proporções de 2,5% em massa e 5,0% (%m/m), para fornecer uma melhor estabilidade termo-oxidativa e térmica.

Quantifica-se qualitativamente a composição química/porcentagem de ácidos graxos presentes nas amostras de alguns dos óleos vegetais, de acordo a porcentagem de

ácidos graxos insaturados e saturados presentes no óleo vegetal, seguindo o laudo de análises laboratoriais das empresas fabricantes.¹

Analisaram-se oito amostras de óleos vegetais não oxidados e para o óleo com adição de diésteres mediu-se a viscosidade a 40 e a 100°C, para posterior coleta das curvas de resfriamento em temperatura ambiente de aproximadamente 25, 60, 80 e 100°C.

Neste trabalho, estuda-se a mistura de três óleos vegetais, (coco, dendê e soja) com diésteres (DOA, DOS e DITA) em proporções de 2,5% em massa e 5,0% (m/m). Embora se direcione o enfoque ao óleo de soja e suas formulações no estado não oxidado e oxidado, submetidas aos ensaios de envelhecimento acelerado por 48 horas. Coletando-se as respectivas viscosidades a cada 24 horas do processo, possibilitando análise do comportamento dos óleos não oxidados e das misturas em diferentes tempos de uso, correlacionando as propriedades de envelhecimento com as características de resfriamento e viscosidade.

As curvas de resfriamento foram obtidas sem agitação do óleo, através de um sistema de aquisição de dados desenvolvido especialmente para esta finalidade. O equipamento conta com uma sonda de múltiplos termopares, sendo um termopar do tipo K (NiCr/NiAl) no seu centro geométrico a 22,5 mm (TC); outro situado a 2,00 milímetros da superfície da sonda na posição ao longo do eixo longitudinal da sonda, rotulado como (TC1); outro situado a 15,0 mm (TC2); e o último termopar distanciado a 30 mm (TC3), a partir da extremidade da sonda de teste., para a captação de mudança de temperatura durante o resfriamento do fluido. A sonda padrão é cilíndrica feita de Inconel 600 com dimensões de 15 mm de diâmetro por 60 mm de comprimento, a qual é aquecida aproximadamente a 890°C e resfriada imediatamente no fluido analisado. A quantidade de fluido (óleo vegetal) utilizada neste ensaio é de 2.500 ml, de acordo com as recomendações da ASTM D6200-01.

As curvas de resfriamento utilizando a sonda de múltiplos termopares foram realizadas para os óleos vegetais de algodão, amendoim, canola, coco dendê, girassol, milho e soja; assim como para o óleo de soja e suas formulações no “estado puro” e no “estado oxidado”, nas temperaturas de 25, 60, 80, 100°C. Para análise comparativa, um óleo mineral Lubrifort Temp 2A foi ensaiado nas mesmas condições dos óleos vegetais no “estado não oxidado”.

Com as curvas obtidas, foi possível calcular o tempo de remolhamento conforme demonstrado pela Equação 2. Isso é feito por extrapolação do intervalo de tempo, exemplificado pela equação:

$$t_w = \left(t_f - t_s \right) \quad \text{Equação (2)}$$

Onde t_w = intervalo de tempo de transição entre filme de vapor e nucleação de bolhas; t_s = tempo inicial, extraído do termopar TC1 e t_f = tempo de finalização do remolhamento, extraído do termopar TC3.^(18,19)

No processo de oxidação dos óleos estudados, as amostras de óleo (2.500 ml) são colocadas dentro de um recipiente de aço inox (com capacidade de 6.000 ml). A temperatura é elevada pelo aquecimento de uma resistência, atingindo a temperatura de trabalho em torno de 150°C, com variação de $\pm 3^\circ\text{C}$. Esta temperatura é mantida por 15 minutos sob agitação e aeração, para posteriormente resfriar-se a 120°C sendo novamente aquecida a 150°C e assim sucessivamente, até a finalização do processo e oxidação por 48 horas.⁽²⁰⁾

¹ Os óleos de algodão, amendoim, coco, dendê foram comercializados por Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais Ltda.; os demais óleos vegetais são da marca Liza da empresa Cargill Agrícola S.A., Mairinque – SP e foram comprados diretamente em mercados da região de São Carlos – SP.

As medidas de viscosidade foram realizadas a 40°C e 100°C, segundo as normas: ASTM D445-06 **colocar na lista de referências** e a ASTM D2270 - 04 **colocar na lista de referências**. O índice de viscosidade foi determinado de acordo com a norma ASTM D 2270-04. Como uma alternativa de cálculo, também pode ser usada calculadora da internet para calcular o índice de viscosidade.⁽²¹⁾

3 RESULTADOS

A composição química/porcentagem de ácidos graxos presentes na amostras de óleos vegetais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Percentagem de ácidos graxos presentes nas amostras de óleos vegetais

Óleos Vegetais	Ácido Palmítico [C 16:0] (%)	Ácido Esteárico [C 18:0] (%)	Ácido Oléico [C 18:1] (%)	Ácido Linoléico [C 18:2] (%)	Ácido Linolênico [C 18:3] (%)	Oxidação Relativa (moles de FA/100g do óleo)	Percentual de Oxidação Relativa Total (%)
Algodão	22,9	2,1	24,7	47,8	1,1	18,8	10,8
Amendoim	11,2	4,6	39,7	42,5	0,4	16,91	9,67
Canola	4,6	2,3	62,7	18,8	8,0	14,70	8,4
Coco	8,2	4,6	14,8	3,3	–	1,75	1,0
Dendê	42,0	4,5	41,3	10,2	0,5	5,64	3,22
Girassol	6,15	3,07	30,03	58,93	0,19	22,25	12,72
Milho	12,28	2,17	37,73	45,01	1,11	18,24	10,43
Soja	11,0	4,0	23,1	54,1	7,2	25,38	14,5

*Os dados da porcentagem de ácidos graxos dos respectivos óleos vegetais, seguem das referências/médias do laudo de análise laboratorial das empresas fabricantes.

As composições graxas e propriedades físico-químicas obtidas por ¹H RMN (400 Hz) dos óleos vegetais estudados, estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Composição graxa e propriedades físico-químicas obtidas por ¹H RMN dos óleos vegetais no estado não oxidado, envelhecidos e do óleo de soja com associações de diésteres

Óleos vegetais e associações com diésteres.	% Percentual de ácidos graxos				Propriedades Físico- químicas			
	Linolênico (Ln)	Linoléico (L)	Oléico (O)	Saturados (S)	(II)	(IS)	(IA)	(PM)
Coco	0	0,80	11,54	87,66	14,60	228,25	0,694	721,67
Coco*	0	0	5,10	94,90	3,76	239,40	0,686	674,42
Dendê	0	10,12	43,13	46,75	54,73	176,44	0,732	941,38
Dendê*	0	0	32,40	67,60	27,35	192,74	0,706	872,26
Soja	4,16	48,40	30,46	16,98	128,45	190,38	0,782	882,29
Soja*	4,13	24,29	40,75	30,83	97,66	201,07	0,759	836,92
Soja + DOA (2,5%)	4,20	45,25	30,65	19,90	127,57	178,15	0,775	934,15
Soja + DOA (2,5%)*	4,08	21,67	40,77	33,48	94,01	197,25	0,753	853,16
Soja + DOA (5,0%)	3,49	44,61	29,67	22,23	121,64	193,74	0,771	868,01
Soja + DOA (5,0%)*	3,68	20,60	38,15	37,57	90,53	204,71	0,748	821,50
Soja + DOS (2,5%)	4,40	43,68	34,20	17,72	127,72	180,05	0,775	926,06
Soja + DOS (2,5%)*	4,84	17,94	53,02	24,20	94,78	181,52	0,753	919,85
Soja + DOS (5,0%)	3,59	45,71	27,60	23,10	122,00	188,23	0,773	891,40
Soja + DOS (5,0%)*	3,29	28,43	37,86	30,42	97,95	191,27	0,755	878,50
Soja + DITA (2,5%)	4,10	47,28	28,30	19,32	126,20	189,00	0,776	887,95
Soja + DITA (2,5%)*	3,46	28,09	39,40	29,05	101,19	196,72	0,758	855,38
Soja + DITA (5,0%)	3,68	14,98	47,02	34,32	86,70	190,30	0,741	882,67
Soja + DITA (5,0%)*	4,26	17,33	44,53	33,88	63,20	201,45	0,727	835,31

*Dados correspondentes aos óleos vegetais oxidados por 48 horas.

As Tabelas 3 e 4 apresentam a correlação de viscosidade e propriedades de índice de viscosidade e correlações com índice de Walther ("B") dos óleos no estado não oxidado.

Tabela 3. Correlação de viscosidade e propriedades físicas dos óleos vegetais

Propriedades Físicas	Óleos Vegetais								Óleo Mineral
	Algodão	Amendoim	Canola	Coco	Dendê	Girassol	Milho	Soja	Lubrifiant Temp 2A
Viscosidade a 40 °C (cSt)	31,88	37,36	31,66	27,07	61,5	29,34	29,79	29,54	16,96
Viscosidade a 100 °C (cSt)	7,80	8,01	6,87	6,16	8,14	6,10	6,96	7,08	4,05
Coefficiente Walther (B)	0,248	0,241	0,254	0,259	0,293	0,272	0,243	0,238	0,306
Índice de Viscosidade	230	195	185	188	99	162	207	216	143

Tabela 4. Correlação de viscosidade e propriedades físicas dos óleos de soja sem envelhecimento, com envelhecimento de 24 e 48 horas

Viscosidades no óleo vegetal de soja				
		0 hora	24 horas	48 horas
Soja e Soja Oxidado	Viscosidade a 40 °C (cSt)	30,17	47,69	99,59
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,68	10,08	15,29
	Coefficiente Walther (B)	0,238	0,223	0,227
	Índice de Viscosidade	216,29	205,52	162,17
Soja Oxidado+ DOA (2,5 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	34,83	56,91	86,09
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,88	9,99	14,51
	Coefficiente Walther (B)	0,259	0,245	0,222
	Índice de Viscosidade	180,65	163,54	176,11
Soja Oxidado+ DOA (5,0 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	27,83	44,63	95,02
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	7,08	9,12	14,46
	Coefficiente Walther (B)	0,253	0,235	0,232
	Índice de Viscosidade	193,92	191,93	157,75
Soja Oxidado + DOS (2,5 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	30,21	51,50	102,21
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,52	9,85	15,29
	Coefficiente Walther (B)	0,245	0,236	0,230
	Índice de Viscosidade	207,59	180,97	157,79
Soja Oxidado + DOS (5,0 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	28,53	37,54	61,55
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,71	7,97	11,36
	Coefficiente Walther (B)	0,256	0,242	0,229
	Índice de Viscosidade	189,03	192,12	181,09
Soja Oxidado + DITA (2,5 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	29,59	49,28	74,80
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,10	9,33	11,93
	Coefficiente Walther (B)	0,244	0,242	0,241
	Índice de Viscosidade	204,99	175,57	155,32
Soja Oxidado + DITA (5,0 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	29,68	62,10	104,54
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,62	11,00	18,68
	Coefficiente Walther (B)	0,261	0,236	0,201
	Índice de Viscosidade	176,66	170,88	199,78

A Figura 1 mostra a variação da viscosidade analisada por meio da equação de Walther e a variação do coeficiente angular (“B”) conforme as tabelas de correlação descritas anteriormente.

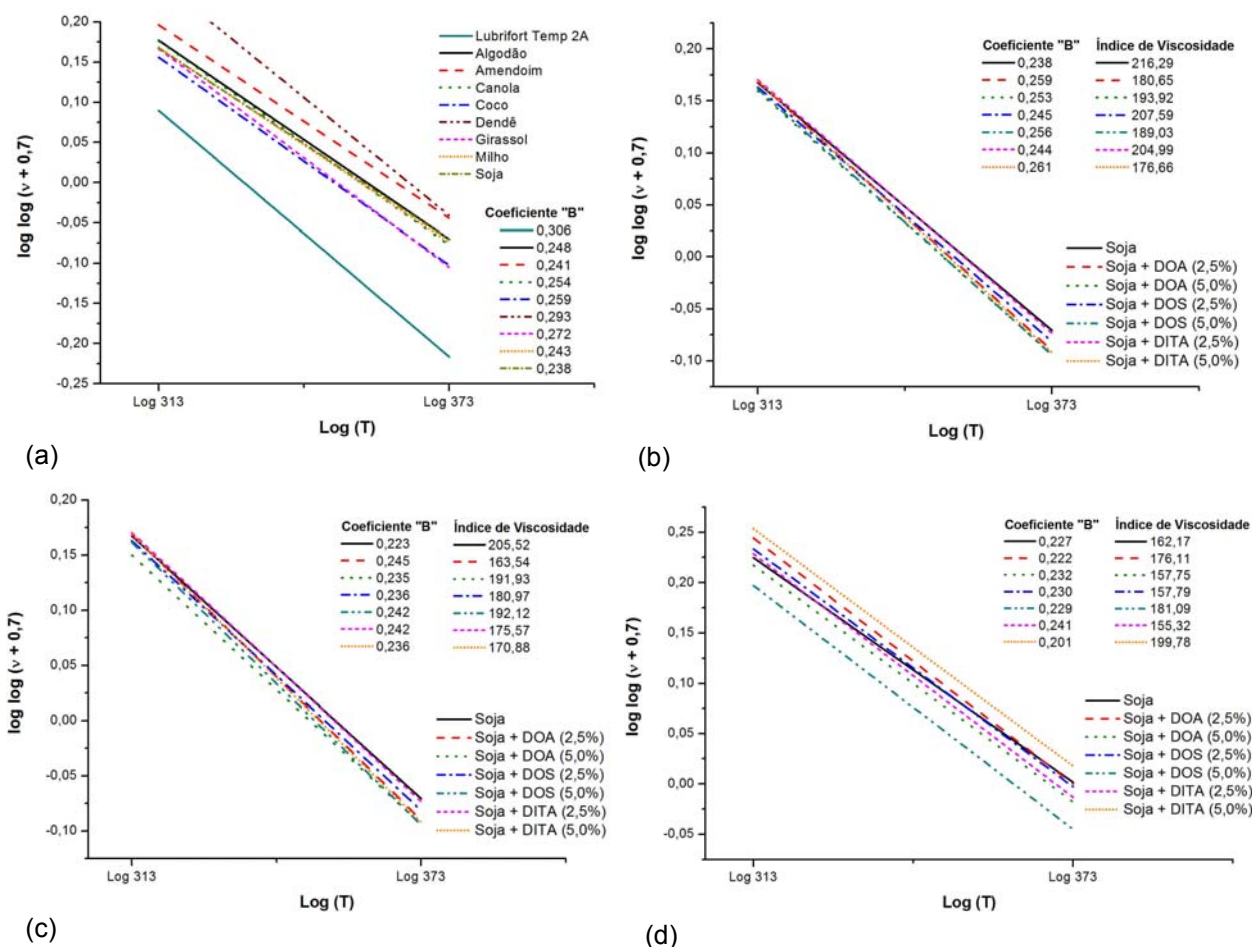


Figura 1. Comparação das propriedades de Viscosidade/temperatura (a) para os óleos vegetais e o mineral e para o óleo de soja e formulações (b) sem envelhecimento, (c) envelhecido durante 24 horas e (d) envelhecido durante 48 horas associações de diésteres.

Para representatividade destas propriedades analisam-se os dados das curvas de resfriamento na temperatura de banho de 80 °C nos óleos no estado “não oxidado” e para o óleo de soja e suas formulações com envelhecimento de 48 horas. Na maioria dos óleos estudados com adição dos diésteres, este primeiro estágio é inexistente, embora o primeiro estágio de vapor verifica-se no óleo de coco, canola, dendê e girassol no estado não oxidado. Assim como no óleo de soja no estado oxidado com adição de diésteres, com exceção da aditivação com o Bis (2-etilhexil) sebacato – DOS que apresentou uma eficiente redução da fase de vapor tornado-a inexistente nas temperaturas de banho maiores.

Os parâmetros para os oito óleos vegetais e o mineral na temperatura de banho de 80°C, assim como os tempos de remolhamento estão dispostos na Tabela 5 e os parâmetros para as formulações com adição de diésteres ao óleo de soja.

Tabela 5. Parâmetros de resfriamento nas amostras de óleos vegetais na temperatura de 80°C

Parâmetro de Resfriamento a 80 °C	Óleos Vegetais								Óleo Mineral
	Algodão	Amendoim	Canola	Coco	Dendê	Girassol	Milho	Soja	Lubrifiant Temp 2A
t _{A-B} (s)	3,5	4,0	3,5	7,8	8,3	3,5	4,5	3,5	9,8
T _{A-B} (°C)	749,2	876,4	741,3	630,6	680,1	760,0	748,7	773,2	686,3
C _{Rmax} (°C/s)	70,5	68,5	65,7	63,0	74,5	74,9	80,5	78,3	95,4
TC _{Rmax} (°C)	683,2	731,6	678,8	630,6	627,5	696,9	710,6	704,9	589,7
C _{R700} (°C/s)	69,2	64,7	64,7	28,0	46,0	74,3	80,4	73,0	39,4
C _{R300} (°C/s)	2,6	3,8	5,0	6,5	13,5	4,8	7,3	5,0	16,8
C _{R200} (°C/s)	---	---	2,3	3,9	2,2	2,3	4,0	2,3	2,3
t _{300°C} (s)	31,5	38,8	27,7	30,5	18,3	23,8	20,3	22,7	17,0
t _{200°C} (s)	≈ 60	>60	57,7	58,5	37,0	54,3	49,8	52,8	33,5
T _{remolhamento}	2,3	2,5	1,2	4,0	6,5	2,8	1,7	1,0	5,0

Tabela 6. Parâmetros de resfriamento nas amostras de óleos de soja e suas formulações em 80°C

Parâmetro de Resfriamento a 80 °C	Óleo de soja e formulações sob envelhecimento de 48 horas						
	Soja	Soja +DOA (2,5 %)	Soja +DOA (5,0%)	Soja +DOS (2,5 %)	Soja +DOS (5,0 %)	Soja +DITA (2,5 %)	Soja +DITA (5,0 %)
C _{Rmax} (°C/s)	80,8	102,1	95,6	96,1	94,4	107,7	99,1
TC _{Rmax} (°C)	749,4	684,9	690,8	656,2	652,6	718,7	713,3
t _{300°C} (s)	26,5	13,2	16,8	13,7	13,5	13,6	15,8
t _{200°C} (s)	59,0	27,8	42,8	26,3	27,8	33,5	41,8

4 DISCUSSÃO

Com base no cálculo do percentual de Oxidação Relativa Total (%) pode-se estabelecer uma seqüência de estabilidade oxidativa, com base nos dados da Tabela 1:

Coco > dendê > canola > amendoim > milho ≈ algodão > girassol > soja.

Um aspecto interessante, nesta primeira análise quantitativa é que os óleos de milho, algodão, girassol e soja não apresentam a mesma composição graxa, embora seus potenciais de oxidação sejam muito semelhantes. Comparativamente os óleos de coco e dendê possuem potenciais de oxidação semelhantes e uma boa estabilidade oxidativa.

É possível observar na Tabela 2, que a composição graxa do óleo de coco no “estado puro” é rica em estrutura saturada composta principalmente pelo ácido láurico, sendo de 12% de ácido oléico na forma insaturada. Após a oxidação por 48h, a composição saturada do óleo de coco aumentou (94,90%) enquanto que a composição de estruturas insaturadas diminui. Esta observação pode ser explicada pela quebra das insaturações das cadeias carbônicas ocorridas durante o envelhecimento.

No óleo de dendê apresentou composição graxa equilibrada entre ácidos insaturados e saturados. Os insaturados mostraram-se na ordem de 10% de ácido linoléico (C18:2) e 43% de ácido oléico (C18:1). A quantidade de estruturas saturadas de 46,75% é proveniente do ácido palmítico (C16:0), conforme descrito

anteriormente. O envelhecimento por 48h promoveu uma diminuição da quantidade de insaturados, em especial do ácido linoléico.

Em todas as formulações do óleo de soja analisadas observou-se que o envelhecimento promoveu um aumento na quantidade de ácidos graxos saturados e a diminuição dos insaturados, em especial no ácido linoléico e aumento da quantidade de ácido oléico. Este resultado pode explicado pela substituição de uma das insaturações do ácido linoléico por hidrogênios durante o envelhecimento acelerado. A única exceção é a formulação do óleo de soja com o DITA na proporção de 5,0% (m/m), onde se obteve percentuais de ácidos graxos similares para as análises no estado oxidado e “não oxidado”.

Em todos os óleos analisados foi observado, conforme esperado, que o envelhecimento promoveu um aumento na quantidade de ácidos graxos saturados e diminuição dos insaturados, em especial no ácido linoléico. As formulações com DOS mostraram composição graxa rica em ácidos insaturados e uma tendência maior à oxidação. O índice de saponificação (IS) aumentou nos óleos analisados após o envelhecimento de 48 h. Os resultados obtidos sugerem que houve um decréscimo do tamanho da cadeia carbônica dos óleos analisados após o envelhecimento acelerado. Isto pode ser justificado pelos processos de oxidação ocorridos, pois em todos os óleos houve aumento do IS e diminuição significativa do peso molecular médio.⁽²²⁾ O índice de acidez (IA) apresentou leve diminuição para os óleos submetidos ao envelhecimento acelerado, indicando a diminuição da quantidade de ácidos graxos livres nas amostras.⁽²²⁾

Com base na Figura 2 e nas Tabelas 3 e 4, verificam-se por meio das inclinações da relação de Walther no gráfico de relação viscosidade/temperatura para (a) o óleo de dendê apresenta índice de viscosidade semelhante ao óleo mineral analisado, e também coeficientes “B” com valores próximos; (b-d) já para as formulações com óleo de soja, pode-se evidenciar que as inclinações de reta estão muito próximas agrupando-se em um único feixe, porém entre as formulações que obteve uma maior estabilidade ao longo do processo de envelhecimento foi o óleo de soja em adição de 5,0% (m/m) de DOS.

De acordo com a (Tabela 5), os óleos de dendê e mineral apresentam parâmetros de taxa máxima maiores e temperatura máxima menores. E assim como taxas de resfriamento a 300°C mais rápidas que os demais óleos estudados, isto os torna improdutivos na têmpera de aços de baixo e médio carbono, pois pode haver geração de trincas e distorções. Os óleos de soja e canola apresentaram os menores tempos de remolhamento, isto significa que apresentam boas propriedades de resfriamento e podem ser potenciais meios de têmpera de aços.

Conforme disposto na Tabela 6, os parâmetros do óleo de soja oxidado por 48 horas adicionado aos diésteres nas proporções estudadas: apresentam melhor desempenho na adição do diéster Bis (2-etilhexil) adipato na proporção de 5,0% (m/m) entre todos os aditivos utilizados no trabalho, pois as taxas de resfriamento a 300°C são mais lentas propiciando a têmpera de aços.

5 CONCLUSÕES

A maior estabilidade oxidativa foi encontrada para o óleo de coco, seguido pelo óleo de dendê. Os óleos de amendoim e soja apresentaram menores variações de viscosidade com a temperatura, caracterizados pelos menores valores do coeficiente de Walther (“B”).

Os óleos de dendê e coco diferenciam-se dos demais óleos vegetais estudados, com relação às curvas e taxas de resfriamento que se assemelham ao mineral, por apresentarem formação de camada de vapor e mesmo quando submetido ao envelhecimento e em adição com os diésteres, este estágio inicial pode ser observado.

Em termos de taxa máxima de resfriamento a 80°C verificou-se a seguinte ordem: Óleo mineral > óleo de dendê ≈ óleos de girassol, milho e soja > óleos de algodão, amendoim e canola > óleo de coco.

Esse intervalo varia de 95,4°C /s para o óleo mineral a 63°C/s para o óleo de coco.

Em termos dos tempos de remolhamento, os maiores valores foram obtidos pelos óleos de coco, dendê e óleo mineral, como camadas de vapor estáveis em todas as temperaturas de banho ensaiadas.

Dentre as aditivações do óleo de soja, a formulação com o Bis (2-etilhexil) sebacato – DOS foi a que promoveu as maiores alterações em função das diferentes temperaturas de banho, comparando-se inclusive com o óleo de soja sem aditivação. Houve uma eficiente redução da fase de vapor tornado-a inexistente nas temperaturas de banho maiores.

O menor índice de viscosidade foi verificado no óleo mineral, proporcionando as maiores variações das taxas máximas com relação à temperatura de banho para o estado “não oxidado”.

A menor variação de viscosidade no “estado não oxidado” para o “estado oxidado” (realizado com as formulações a base de óleo de soja) ocorreu para a adição de 5,0% (m/m) de DOS.

Entre as formulações com óleo de soja “oxidadas” e “não oxidadas”, a formulação que menos variou suas características de resfriamento nas condições analisadas a 80°C ocorreu para adição de 5,0% (m/m) de Bis (2-etilhexil) adipato.

Agradecimentos

A Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e Universidade de São Paulo, pelo apoio financeiro deste trabalho, as indústrias Lucheti Lubrificantes Ltda. e Quimifort Indústria e Comércio Ltda., que contribuíram para o trabalho, assim como os professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura.

REFERÊNCIAS

- 1 TOTTEN G. E.; KLING G. H.; REICHEL J. Biodegradable hydraulic fluids: A review, In: Scandinavian International Conference on Fluid Power, n. 6, 1999 May 25-28, Tampere, Finlande. Finlande: Tampere Univ. of Tech., 1999. p. 93-112.
- 2 TOTTEN G.E.; TENSI H.M.; LAINER K. Performance of Vegetable Oils as a Cooling Medium in Comparison to a Standard Mineral Oil. Journal of Materials Engineering and Performance. 1999, v. 8, p. 409-416.
- 3 BATES C. E. Selecting quenchant to maximize tensile properties and minimize distortion in aluminum parts. Journal of Heat Treating. 1987; v. 5, n.1, p. 27-40.
- 4 POP L.; PUSCAS C.; BANDUR G.; VLASE, G.; NUTIU, R. Basestock Oils for Lubricants from Mixtures of Corn Oil and Synthetic Diesters. Journal of the American Oil Chemists' Society. 2008, v. 85, p.71-76.
- 5 HONARY L.A.T. An Investigation of the Use of Soybean Oil in Hydraulic Systems. Bioresource Technology. 1996, v. 56, p. 41-47.

- 6 EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA SOJA. A Soja. Disponível em <<http://www.cnpso.embrapa.br/producaogirassol/index>>. Acesso em: 21 Out. 2011.
- 7 EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA SOJA. Soja em números (safra_2010/2011). Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod_pai=2&op_page=294>. Acesso em: 12 Dez. 2011.
- 8 CHOI U.S.; AHN B.G.; KWON O.K.; CHUN Y. J. Tribological behavior of some antiwear additives in vegetable oils. *Tribology International*. 1997, v. 30, n. 9, p. 677-683.
- 9 DI-HUA T.; BIN Y. Modification of the chemical structure of an environmentally-friendly castor oil lubricant. *Journal Synthetic Lubrication*. 2004, v. 21, n. 1, p. 59-63.
- 10 SHARMA B.K.; ERHAN S.Z.; ADHVARYU A.; LIU Z. Chemical modification of vegetable oils for lubricant basestocks. *American Society of Mechanical Engineers of Mechanical Engineers*, 2006, v. 83, n. 2, p. 369-380.
- 11 COLAKOGLU, A. S. Oxidation Kinetics of soybean oil in the presence of monoolein, stearic acid and iron. *Food Chemistry*, 2007, v. 101, p. 724-728.
- 12 JAYADAS, N.H.; NAIR, K.P.; AJITHKUMAR, G. Tribological evaluation of coconut oil as an environment-friendly lubricant. *Tribology International*. 2007; 40 (2): 350-354.
- 13 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*. 2000, v. 364, p.87-97.
- 14 KODALI, D.R. High Performance Ester Lubricants from Natural Oils. *Industrial Lubrication and Tribology*. 2002, v. 54, n. 4, p.165 – 170.
- 15 REDA S.Y.; CARNEIRO P. I. B. Parâmetros Físico-químicos de Óleo de Milho in natura e sob aquecimento calculado pelo Programa Proteus RMN H1. *UEPG Ciências Exatas e da Terra; Agrárias; Engenharias, Ponta Grossa*, v. 12, n. 02, p. 31-36.
- 16 O'DONNELL R.J., ZAKARIAN J. A. Survey of Two-Parameter Equations for the Viscosity-Temperature Behavior of Lubricating Oils. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1984, v. 23, n.3, p. 491 – 495.
- 17 SÁNCHEZ-RUBIO W., CHINAS-CASTILLO F., RUIZ-AQUINO F., LARA-ROMERO J. A New Focus on the Walther Equation for Lubricant Viscosity Determination *Lubrication Science*. 2006, v. 18, p. 95-107
- 18 Hernández B. M., Valdéz A. L., Hernández H.J.V., Sarmiento, G. S., Gastón A., Totten G.E. Experimental Determination of the Temperature Evolution within the Quenchant during Immersion Quenching. In: *New Challenges in Heat Treatment and Surface Engineering: Conference in Honour of Professor Božidar Liščić, Dubrovnik- Cavtat, Croatia, 2009*, p. 31-36.
- 19 LÜBBEN TH., FRERICHS F., HOFFMANN F.; ZOCH H.-W. Rewetting Behavior During Immersion Quenching, *Conference Proceedings New Challenges in Heat Treating and Surface Engineering – Conference in Honor of Božidar Liščić, June 9-12, 2009, Cavtat Croatia*, Publ. by Croatian Society for Heat Treatment and Surface Engineering, Zagreb, Croatia, 2009, p. 23-30.
- 20 FARAH A. F. Caracterização de óleos vegetais como alternativa para meios de resfriamento utilizados no tratamento térmico de têmpera. 2002. 140p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – EESC/IFSC/IQSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- 21 ANON. Viscosity Index Calculator, 2011 Published by: Evonik RhoMax Additives, GmbH, Kirchenallee, 64293 Darmstadt, Germany, Disponível: <<http://www.rohmax.com/product/rohmax/en/calculatointools/viscosityindex/pages/calcul ate.aspx>>. Acesso em: 19 Dez. 2011
- 22 NAKAVOUA A.H.W.; MAMPOUYA D.; LOUMOUAMOU A.N.; SILOU T.; CHALARD P.; GUYOT G.; VERNEY V.; FIGUÉRÉDO G.; CHALCHAT J.C. Compared Ageing of Oil from Curcubitea Pepo in Two Different Storage Conditions. *Advance Journal of Food Science and Technology*, 2011, v. 3, n. 2, p. 132-143.