



UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANA CAROLINA DOS REIS LIMA

**ANÁLISE DA POTENCIALIDADE DO ÓLEO DE BURITI COMO ALTERNATIVA
SUSTENTÁVEL PARA FLUIDO DE RESFRIAMENTO EM TRATAMENTO
TÉRMICO DE TÊMPERA DO AÇO SAE 1045**

MARABÁ - PA
2018

ANA CAROLINA DOS REIS LIMA

**ANÁLISE DA POTENCIALIDADE DO ÓLEO DE BURITI COMO ALTERNATIVA
SUSTENTÁVEL PARA FLUIDO DE RESFRIAMENTO EM TRATAMENTO
TÉRMICO DE TÊMPERA DO AÇO SAE 1045**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª Dr. Camila dos Santos Torres

MARABÁ – PA
2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Lima, Ana Carolina dos Reis

Análise da potencialidade do óleo de buriti como alternativa sustentável para fluido de resfriamento em tratamento térmico de têmpera do aço SAE 1045 / Ana Carolina dos Reis Lima; orientadora, Camila dos Santos Torres.— 2018.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Marabá, 2018.

1. Aço – Tratamento térmico. 2. Buriti. 3. Buriti - Resfriamento. I. Torres, Camila dos Santos, orient. II. Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. III. Título.

CDD: 22. ed.: 669.142

Elaborado por Nádia Lopes Serrão
Bibliotecária-Documentalista CRB2/575

ANA CAROLINA DOS REIS LIMA

**ANÁLISE DA POTENCIALIDADE DO ÓLEO DE BURITI COMO ALTERNATIVA
SUSTENTÁVEL PARA FLUIDO DE RESFRIAMENTO EM TRATAMENTO
TÉRMICO DE TÊMPERA DO AÇO SAE 1045**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

DATA DA AVALIAÇÃO: 09/03/2018

CONCEITO: Excelente.

BANCA EXAMINADORA

Camila Torres

Profa. Dra. Camila dos Santos Torres
(FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Orientador)

Lygia Maria Policarpio Ferreira

Profa. Dra. Lygia Maria Policarpio Ferreira
(FAGEO – UNIFESSPA – Membro)

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos à todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente:

Meus pais que sempre zelaram por mim e me apoiaram em todos os momentos;

Meus irmãos, Thiago e Gabriel, por todo o apoio;

À prof. Dr. Camila Torres, pela orientação, tempo dedicado às análises de microscopia ótica, e observações na realização e estruturação deste trabalho;

À prof. Dr. Maricely Toro, pelo apoio e dedicação na etapa de modificação química do óleo;

À prof. Dr. Simone Yassue, pelo tempo dedicado às análises de espectroscopia de infravermelho;

Ao Aristides Reis, pelo companheirismo e todo o auxílio durante as fases experimentais realizadas;

À todos meus amigos, em especial: Jéssica Lopes, Brenda Samira, Hárita Silva, Naiana Carvalho, Layla Bianca, Wesllen Cabral, Kainan Marques e Leonardo Soares, pelo carinho e palavras de apoio durante toda a graduação.

RESUMO

O presente trabalho tem o propósito de analisar a efetividade do óleo de buriti como meio de resfriamento para tratamento térmico de têmpera em aço SAE 1045. Foram analisadas amostras do aço resfriadas em água, em óleo de buriti em seu estado natural, e em óleo de buriti após modificação química por meio de epoxidação. Após a têmpera, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de revenido. Para verificar a efetividade do processo de epoxidação do óleo vegetal, foram realizadas análises de determinação de índice de iodo e espectroscopia de infravermelho. Foram avaliadas a microestrutura e dureza do aço, e os resultados obtidos foram comparados com os efeitos observados por outros autores. O menor índice de iodo do óleo de buriti epoxidado (OBE) confirmou a modificação química por epoxidação do óleo de buriti *in natura* (OBN), assim como o aumento de sua viscosidade, e a redução das bandas de absorção referentes às ligações duplas entre carbonos e surgimento de bandas características da presença de grupos epóxidos e de grupamentos hidroxilas. Os resultados de dureza obtidos nas amostras de aço SAE 1045, após a têmpera, se equivalem à microestrutura obtida para cada fluido de resfriamento utilizado. As amostras resfriadas em água obtiveram maior dureza em comparação às amostras resfriadas nos óleos. Dentre os óleos utilizados o OBN apresentou maior capacidade de extração de calor das peças metálicas, já o OBE apresentou taxa de resfriamento insuficiente para a formação de uma microestrutura totalmente constituída de martensita no aço. A utilização do OBN como fluido de têmpera traz um efeito ambiental positivo, pois em virtude de ser de origem vegetal é biodegradável, livre de toxicidade e não compromete o meio ambiente.

Palavras-chave: Têmpera. Aço 1045. Óleo de Buriti. Epoxidação.

ABSTRACT

The present work has the purpose of analyzing the effectiveness of buriti oil as a cooling medium for tempering heat treatment in SAE 1045 steel. Steel samples cooled in water, buriti oil in its natural state, and oil of buriti after chemical modification by means of epoxidation. After the tempering, the samples were submitted to the heat treatment of tempering. In order to verify the effectiveness of the epoxidation process of the vegetable oil, analyzes of determination of iodine content and infrared spectroscopy were performed. The microstructure and hardness of the steel were evaluated, and the results obtained were compared with the effects observed by other authors. The lower iodine content of buriti oil (OBE) confirmed the chemical modification by epoxidation of the inorganic buriti oil (OBN), as well as the increase of its viscosity, and the reduction of the absorption bands for the double bonds between carbons and appearance of bands of epoxy groups and hydroxyl groups. The hardness results obtained in SAE 1045 steel samples, after tempering, are equivalent to the microstructure obtained for each cooling fluid used. The samples cooled in water obtained greater hardness compared to samples cooled in the oils. Among the oils used, the OBN presented a higher heat extraction capacity of the metallic parts, since the OBE presented insufficient cooling rate for the formation of a microstructure totally constituted of martensite in the steel. The use of OBN as a quenching fluid has a positive environmental effect because, because it is of plant origin, it is biodegradable, free of toxicity and does not compromise the environment.

Keywords: : Quenching. Steel 1045. Buriti oil. Epoxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dureza de aços comuns em função do teor de carbono	17
Figura 2 – Microestrutura de aço SAE 1045 em estado bruto, com ampliação de 500x (Ataque: Nital 1%).....	18
Figura 3 – Identificação das linhas A_1 , A_3 e A_{cm} no diagrama $Fe - Fe_3C$	20
Figura 4 – Diagrama de transformação para têmpera e revenido.....	20
Figura 5 – Morfologia da martensita em função do teor de carbono	21
Figura 6 – Placas de martensita em matriz de austenita retida em um aço com 1,7% C, resfriado rapidamente até a temperatura ambiente	22
Figura 7 – Diagrama TTT correspondente ao aço AISI 1045	23
Figura 8 – Estrutura química simples de um óleo vegetal quimicamente modificado por epoxidação.....	31
Figura 9 – Fluxograma de esquematização dos procedimentos experimentais adotados	35
Figura 10 – Sistema utilizado para o processo de epoxidação do OBN.....	36
Figura 11 – Fluxograma de esquematização do procedimento para epoxidação do OBN.....	36
Figura 12 – Fluxograma de esquematização do procedimento para determinação de índice de iodo	39
Figura 13 – Durômetro eletrônico utilizado para os ensaios de dureza HRC	40
Figura 14 – Algumas amostras após ataque químico em Nital 2%	41
Figura 15 – Óleo de buriti <i>in natura</i> (a) e modificado quimicamente por epoxidação (b)	42
Figura 16 – Espectro no IV do óleo de buriti <i>in natura</i>	44
Figura 17 – Espectro no IV do óleo de buriti epoxidado	45
Figura 19 – Micrografia do aço SAE 1045 sem tratamento, com ampliação de 200x (Ataque: Nital 2%)	49
Figura 20 – Micrografia do aço 1045 submetido à têmpera e resfriado em água, com ampliação de 200x (a) e 400x (b) (Ataque: Nital 2%)	49
Figura 21 – Micrografia do aço SAE 1045 temperado em água e revenido, com ampliação de 200x (Ataque: Nital 2%).....	50
Figura 22 – Micrografia do aço SAE 1045 submetido à têmpera e resfriado em OBN, com ampliação de 200x (a) e 400x (b) (Ataque: Nital 2%)	50
Figura 23 – Micrografia do aço SAE 1045 temperado em OBN e revenido, com ampliação de 200x (Ataque:	51

Figura 24 – Micrografia do aço SAE 1045 submetido à têmpera em OBE, com ampliação de 200x (a) e 400 x (b) (Ataque: Nital 2%).....	51
Figura 25 – Micrografia do aço SAE 1045 temperado em OBE e revenido, com ampliação de 200x (Ataque: Nital 2%).....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos aços conforme o teor de carbono	18
Tabela 2 – Composição química média (%) do aço SAE 1045.....	19
Tabela 3 – Perfil de ácidos graxos (%) do óleo de buriti	32
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do óleo de buriti	32
Tabela 5 – Função de cada reagente no sistema reacional	37
Tabela 6 – Principais bandas de absorção observadas nos espectros no infravermelho do OBN e do OBE.....	44
Tabela 7 – Dureza HRC conforme tratamento térmico e fluido de resfriamento.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A – Austenita

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

A_{cm} – Temperatura de equilíbrio da transformação da austenita em cementita

ACR – Poliacrilato de sódio

AG – Ácidos Graxos

AISI – *American Iron and Steel Institute*

ATR – *Attenuated Total Reflection*

A_1 – Temperatura de equilíbrio da transformação da austenita em ferrita e cementita

A_3 – Limite entre as zonas cementita-austenita e austenita

B – Bainita

C – Carbono

CH_3COOH – Ácido acético

C_t – Concentração de tiosulfato de sódio (N)

ESBO – Óleo de soja epoxidado

F – Ferrita

FAME – Éster metílico de ácido graxo

Fe – Ferro

Fe_3C – Cementita

FTIR – Espectrofotômetro no Infravermelho por Transformada de Fourier

H – Hidrogênio

HB – Dureza Brinell

HCOOH – Ácido fórmico

HRC – Dureza Rockwell C

H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio

H_2SO_4 – Ácido sulfúrico

H_3PO_4 – Ácido fosfórico

I₂ – Índice de Iodo

IV – Infravermelho

M_a – Massa da amostra utilizada no teste (g)

M_f – Temperatura final da transformação da martensita

Mn – Manganês

M_{start} – Temperatura de início de transformação da martensita
m/v – Massa/volume
NaCl – Cloreto de sódio
NaOH – Hidróxido de Sódio
O - Oxigênio
OBE – Óleo de buriti epoxidado
OBN – Óleo de buriti *in natura*
P – Fósforo
PAG – Polialquileno glicol
PEO – Polietil oxazoline
PVA – Álcool polivinílico
PVP – Polivinil pirolidone
S – Enxofre
SAE – *Society of Automotive Engineers*
Si – Silício
SO – Óleo de soja
TTT – Tempo, temperatura e transformação
v – Estiramento
 V_b – Volume de tiosulfato de sódio necessário para titular o “branco” (ml)
 V_t – Volume de tiosulfato de sódio necessário para titular a amostra (ml)
UNIFESSPA – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
%pC – Porcentagem em peso de carbono
 δ – Deformação angular

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 AÇOS	17
3.1.1 SAE 1045.....	18
3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AÇOS	19
3.2.1 Têmpera.....	19
3.2.2 Revenido	23
3.3 MEIOS DE RESFRIAMENTO DA TÊMPERA	24
3.3.1 Resfriamento em água.....	25
3.3.2 Resfriamento em soluções de sais.....	25
3.3.3 Resfriamento em soluções poliméricas	26
3.3.4 Resfriamento em óleos.....	26
3.3.4.1 Óleos vegetais.....	27
3.4 FLUIDOS VEGETAIS COMO ALTERNATIVA DE TÊMPERA AOS ÓLEOS MINERAIS	28
3.4.1 Modificações químicas de óleos vegetais	29
3.4.2 Epoxidação de óleos vegetais	30
3.4.3 Óleo de buriti	31
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
3.5.1 Determinação do índice de iodo	33
3.5.2 Espectroscopia de infravermelho	33
3.5.3 Ensaio de dureza Rockwell	34
3.5.4 Caracterização microestrutural	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL	36
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI <i>IN NATURA</i> E EPOXIDADO.....	37
4.2.1 Determinação do índice de iodo	38
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho.....	39
4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS	39
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO SAE 1045 ANTES E APÓS TRATAMENTO TÉRMICO	40

4.4.1 Ensaio de dureza	40
4.4.2 Caracterização microestrutural	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL	42
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI IN NATURA E EPOXIDADO	43
5.2.1 Determinação do índice de iodo	43
5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho	43
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO SAE 1045 ANTES E APÓS TRATAMENTO TÉRMICO	46
5.3.1 Dureza	46
5.3.2 Análise microestrutural	48
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1. INTRODUÇÃO

As propriedades dos aços e ligas metálicas podem variar significativamente com base na composição e nas fases presentes em suas microestruturas, as quais podem ser alteradas através de tratamentos térmicos. (BELINATO, 2010; CALLISTER, 2000; CHIAVERINI, 2008; SOUZA, 2007). Tratamentos térmicos são muito utilizados quando se busca alguma aplicação particular e propriedades específicas, dentre eles está a têmpera, que consiste no endurecimento do aço mediante resfriamento rápido da peça metálica em seu estado austenístico, com a finalidade de produzir uma estrutura martensítica (BELINATO, 2010; CALLISTER, 2000; CHIAVERINI, 2008; SILVA et al., 2016; SOUZA, 2007).

Os meios de resfriamentos mais utilizados no tratamento térmico de têmpera são água, óleo, soluções salinas, e recentemente, soluções poliméricas, cada um apresentando características particulares, sendo seu uso dependente do efeito final desejado (SILVA et al., 2016). Entre os meios mais empregados, o óleo mineral apresenta características mais favoráveis para a remoção de energia térmica no processo de têmpera (BELINATO, 2010; SOUZA, 2007).

Apesar de os óleos minerais possuírem ampla aplicação como fluido de têmpera, há uma preocupação devido ao fato de serem responsáveis por problemas ambientais, como contaminação da água subterrânea (BELINATO, 2010; SOUZA, 2007). Outras desvantagens são os custos referentes ao tratamento adequado envolvendo o descarte destes produtos e os riscos à saúde, além de não apresentarem vantagem no que se refere à toxicidade, biodegradabilidade, fonte de obtenção, entre outros fatores. Tais preocupações têm incentivado estudos visando encontrar fluidos alternativos objetivando a redução de impactos ambientais e toxicológicos, conservando as propriedades oferecidas pelos óleos minerais (BELINATO, 2010; OTERO, 2014; OTERO et al, 2011; SOUZA, 2007).

Os óleos vegetais e seus derivados são bastante estudados atualmente como potencial opção para aplicação em têmpera, em substituição aos óleos minerais, visto que apresentam vantagem sob o ponto de vista ambiental, já que são biodegradáveis, possuem baixa toxicidade e são provenientes de fontes renováveis (BELINATO, 2010; CANALE et al, 2005; KOMATSU, 2009; LATHI; MATTIASSON, 2006; OTERO, 2014; OTERO et al, 2011; SOUZA, 2007). Nos Estados Unidos, os óleos de soja e de canola são os mais utilizados como base na formulação de fluidos de têmpera (KOMATSU, 2009; SOUZA et al, 2012).

No entanto, a estabilidade termo-oxidativa inferior em relação aos óleos derivados do petróleo, e a estreita faixa de viscosidade representam transtornos quanto ao uso de óleos de origem vegetal como fluidos para têmpera (SOUZA, 2007; SOUZA et al, 2012). A baixa estabilidade de oxidação está relacionada com o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes (OTERO, 2014; ROMAN et al., 2013). Tais insaturações podem sofrer alterações químicas intencionais obtendo-se estruturas modificadas e de maior complexidade, consequentemente, promovendo melhoras quanto à instabilidade oxidativa e a viscosidade dos óleos vegetais (OTERO, 2014).

Modificações na estrutura química de óleos vegetais têm sido realizadas por meio de reações de epoxidação, visando melhoras em relação à estabilidade oxidativa e a viscosidade, envolvendo a funcionalização das insaturações presentes em suas moléculas (LLIGADAS et al., 2006; OTERO, 2014). Otero (2014) obteve através da epoxidação do óleo de soja melhoria na estabilidade termo-oxidativa, e ainda eficácia na utilização de formulações contendo o óleo de soja epoxidado na têmpera dos aços SAE 1045 e SAE 4140, onde foi observado que o tratamento térmico promoveu durezas e microestruturas comparáveis às obtidas por fluidos minerais.

Neste contexto, o presente trabalho pretende contribuir no estudo sobre o uso do óleo de buriti *in natura* e modificado quimicamente por epoxidação como fluido de resfriamento para tratamento térmico de têmpera, visto que o buritizeiro é amplamente distribuído na região amazônica e ainda pouco explorado.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo de analisar a efetividade do óleo de buriti, em seu estado natural e modificado quimicamente por epoxidação, como meio de resfriamento para tratamento térmico de têmpera em aço SAE 1045.

Os objetivos específicos são:

- Realização de tratamento térmico de têmpera das amostras do aço SAE 1045, com resfriamento em três fluidos distintos: água, óleo de buriti *in natura*, e óleo de buriti epoxidado;
- Tratamento térmico de revenido nas amostras do aço temperado;
- Modificação química do óleo de buriti *in natura* por meio do processo de epoxidação;
- Caracterização do óleo vegetal *in natura* e epoxidado por análises de espectroscopia de infravermelho e determinação do índice de iodo;
- Avaliação da efetividade do método empregado para a epoxidação do óleo vegetal;
- Caracterização das amostras de aço através de análise das microestruturas e ensaios de dureza;
- Verificação do desempenho dos fluidos utilizados para resfriamento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

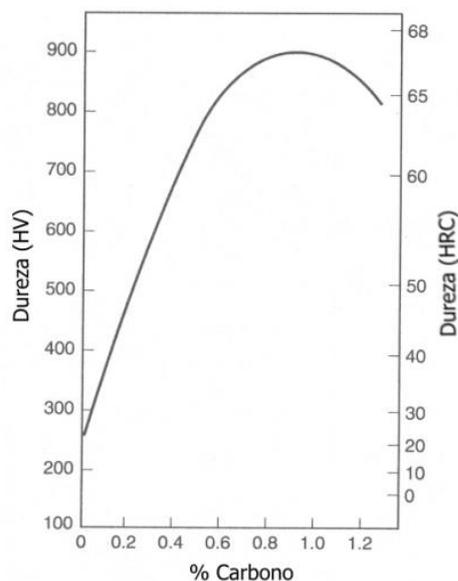
3.1 AÇOS

Os aços são ligas ferro-carbono resultantes de processo siderúrgico obtido por via líquida através da fusão do ferro como componente básico, e acrescentado o carbono com um teor inferior limitado em 0,008% e um limite superior de 2,11 %. Sendo permitida, inclusive, a adição de concentrações apreciáveis de outros elementos de liga, dessa forma, admitindo a existência de ligas que possuem composições e/ou tratamentos térmicos diferentes. (CALLISTER, 2000; CHIAVERINI, 2008; IMIANOWSKY; WALENDOWSKY, 2015).

Por conta de as propriedades mecânicas dos aços se mostrarem sensíveis ao teor de carbono, os aços podem ser classificados de acordo com a sua composição química, quais sejam, os aços comuns ao carbono apresentando apenas carbono e concentrações residuais de impurezas, e os aços-liga, os quais possuem adição intencional de elementos de liga para conferir as propriedades desejadas, podendo ser de baixo, médio ou alto teor em liga. (CALLISTER, 2000; CHIAVERINI, 2008).

O teor de carbono atua significativamente nas propriedades mecânicas do aço, como a dureza. Quanto maior a concentração de carbono, maior a dureza do aço, como mostra a Figura 1. Devido a essa influência, são considerados os tipos de aços-carbono apresentados na Tabela 1 (CHIAVERINI, 2008):

Figura 1 – Dureza de aços comuns em função do teor de carbono.



Fonte: TSCHINPTSCHIN (2014)

Tabela 1 – Classificação dos aços conforme o teor de carbono.

Classificação	Teor de C (%)
Aços doces	0,15 - 0,25
Aços meio-duros	0,25 - 0,50
Aços duros	0,50 - 1,40

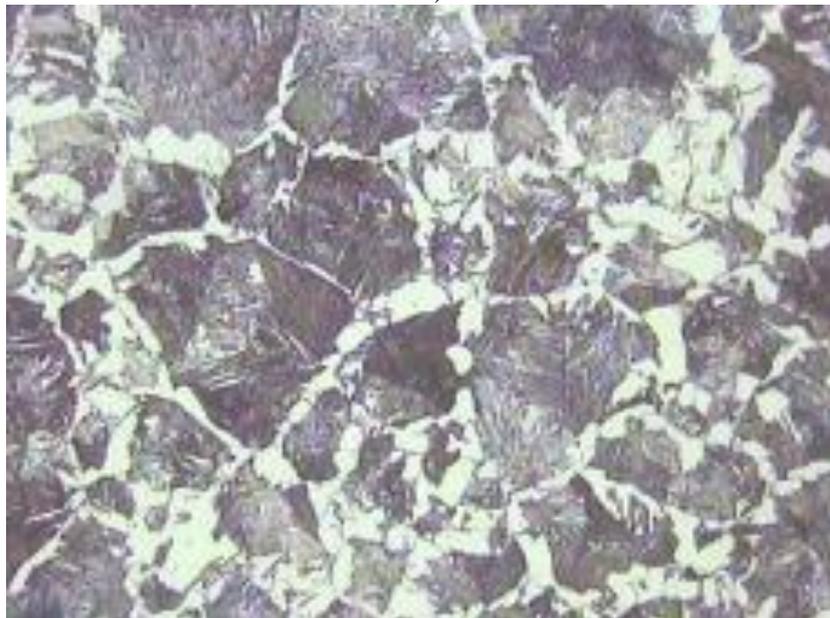
Fonte: CHIAVERINI (2008).

3.1.1 SAE 1045

O aço SAE 1045 é classificado, de acordo com a concentração de carbono, como sendo um aço com médio teor de carbono, pois possui teor de carbono variando na faixa entre 0,25 e 0,50 %pC. Suas propriedades mecânicas podem ser melhoradas através de tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Possuem baixa temperabilidade, e o tratamento térmico é mais eficaz em seções finas e com taxas rápidas de resfriamento (CALLISTER, 2000; CHIAVERINI, 2008).

A Figura 2 mostra uma microestrutura correspondente ao aço SAE 1045 sem tratamento térmico, onde é possível observar a matriz ferrítica (parte clara) e os grãos de perlita (parte escura) (BUERGER et al, 2009).

Figura 2 – Microestrutura de aço SAE 1045 em estado bruto, com ampliação de 500x (Ataque: Nital 1%).



Fonte: BUERGER et al. (2009).

É aplicado na fabricação de peças para indústria mecânica em geral. Apresenta dureza HB máxima de 185 (dureza HRC entre 50 e 55) após tratamento térmico de têmpera, é

indicado resfriamento em óleo, água e salmoura; e dureza após revenimento variando entre 22 e 56 HRC, conforme a temperatura utilizada (FAVORIT, 2018). As composições químicas médias estão expressas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química média (%) do aço SAE 1045.

Composições químicas médias (%)				
C	Si	Mn	P	S
0,43 – 0,50	0,15 – 0,35	0,60 – 0,90	<0,03	<0,05

Fonte: FAVORIT (2018).

3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM AÇOS

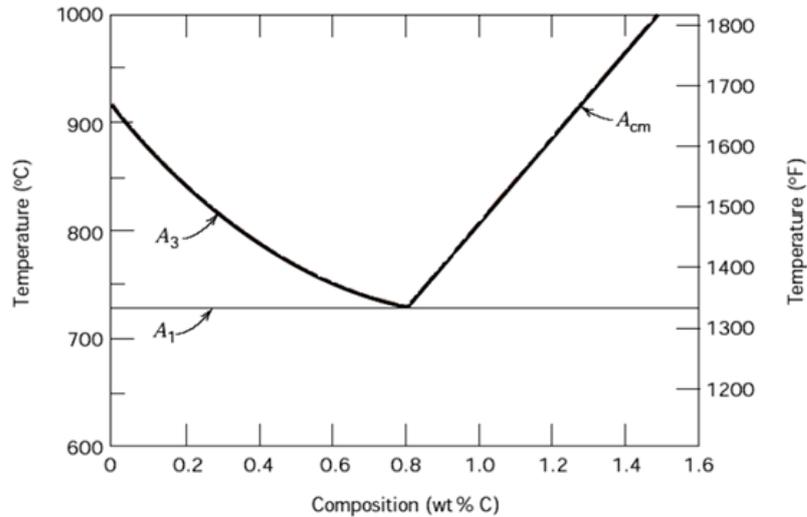
Na maioria dos casos, antes de serem aplicados, os aços são submetidos à tratamentos térmicos (CHIAVERINI, 1986). Os tratamentos térmicos consistem basicamente em um conjunto de operações que envolvem aquecimento e resfriamento, normalmente realizados com a finalidade de alterar suas propriedades físicas e mecânicas ou conferir aos aços características determinadas, sem alterar a forma do produto final (CHIAVERINI, 2008; COLPAERT, 2008).

A microestrutura dos aços apresenta grande importância, visto que dela são dependentes suas propriedades. A microestrutura dos aços é modificada através de tratamento térmico resultando na alteração de suas propriedades, seja ela de maior ou menor intensidade. O tratamento térmico nos aços que resulte em uma estrutura predominantemente martensítica depende, principalmente, de três fatores: da composição da liga; do tipo e da natureza do meio de resfriamento; e do tamanho e da forma da amostra (CALLISTER, 2000; CHIAVERINI, 2008).

3.2.1 Têmpera

Consiste no resfriamento rápido e contínuo do aço que promove a transformação da austenita em martensita. O resfriamento parte de uma temperatura superior à sua temperatura crítica (mais ou menos 50°C acima da linha A_1 para os hipoeutetóides e abaixo da linha A_{cm} para os aços hipereutetóides, como mostra a Figura 3), durante o tempo necessário, em função da seção das peças, ocorrendo em um meio como óleo, água, salmoura ou mesmo ar (CHIAVERINI, 1986; CHIAVERINI, 2008; COLPAERT, 2008; FARAH, 2002).

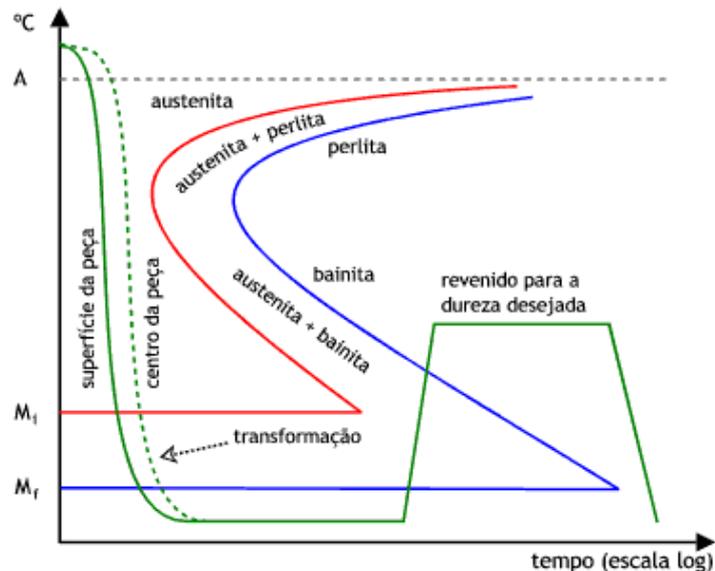
Figura 3 – Identificação das linhas A_1 , A_3 e A_{cm} no diagrama $Fe-Fe_3C$.



Fonte: COLPAERT (2008).

O principal objetivo da têmpera é a obtenção da estrutura martensítica, para tal a curva de resfriamento deve passar à esquerda da curva de transformação mostrada na Figura 4, desse modo evitando a decomposição da austenita em seus produtos normais por difusão (CHIAVERINI, 2008; COLPAERT, 2008; FARAH, 2002). Na Figura 4, o resfriamento é representado pela curva que se inicia pouco acima de A até pouco abaixo de M_f . São expressas duas curvas de resfriamento extremas (em verde), uma para a superfície e outra para a região central. O restante da curva representa o revenido (QUINTAS, 2016; MORAIS, 2014).

Figura 4 – Diagrama de transformação para têmpera e revenido.

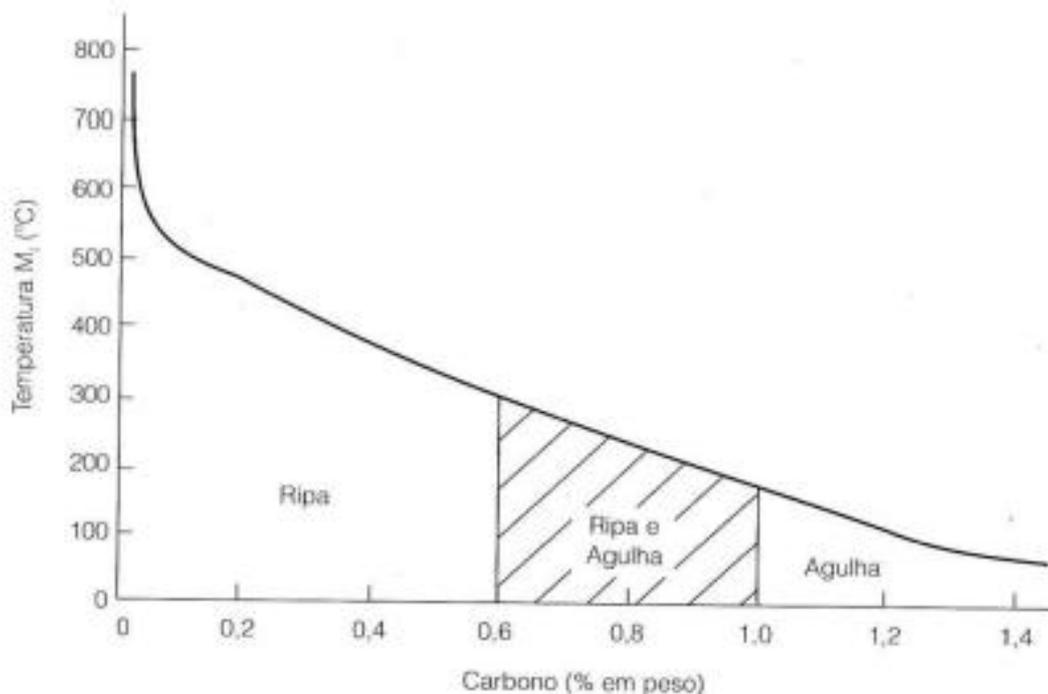


Fonte: QUINTAS (2016).

Sob o ponto de vista das propriedades mecânicas, a finalidade deste tratamento traduz-se no aumento do limite de escoamento, de resistência à tração, à compressão e ao desgaste; e ainda o aumento da dureza do aço. Há também aumento da resistência elétrica e redução da resistência ao choque, do alongamento, da estrição, da ductilidade, entre outras propriedades (CHIAVERINI, 2008; COLPAERT, 2008).

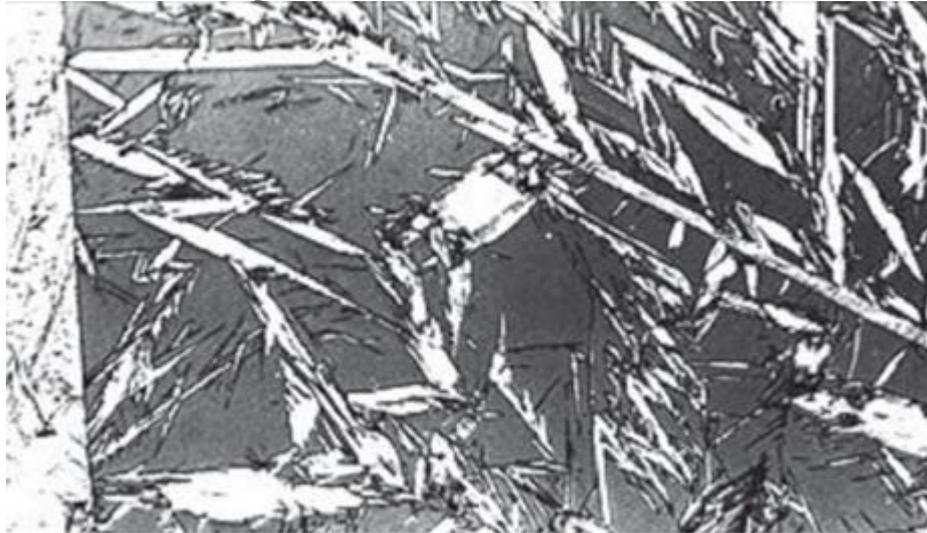
Após a metalografia do aço, é possível visualizar duas microestruturas martensíticas diferentes de acordo com o teor de carbono presente no aço. Para ligas contendo até 0,6%pC, os grãos de martensita se formam como ripas (placas longas e finas); enquanto que para ligas Fe-C contendo concentrações acima de 0,6%pC, a martensita se apresenta em placas, com aparência no formato similar ao de agulhas, conforme mostra a Figura 5 (CALLISTER, 2000; COLPAERT, 2008). A Figura 6 mostra uma micrografia de uma estrutura martensítica em placas, onde as regiões claras correspondem às placas de martensita, e a parte escura é composta por austenita retida.

Figura 5 – Morfologia da martensita em função do teor de carbono.



Fonte: MORAIS (2014).

Figura 6 – Placas de martensita em matriz de austenita retida em um aço com 1,7% C, resfriado rapidamente até a temperatura ambiente.



Fonte: COLPAERT (2008).

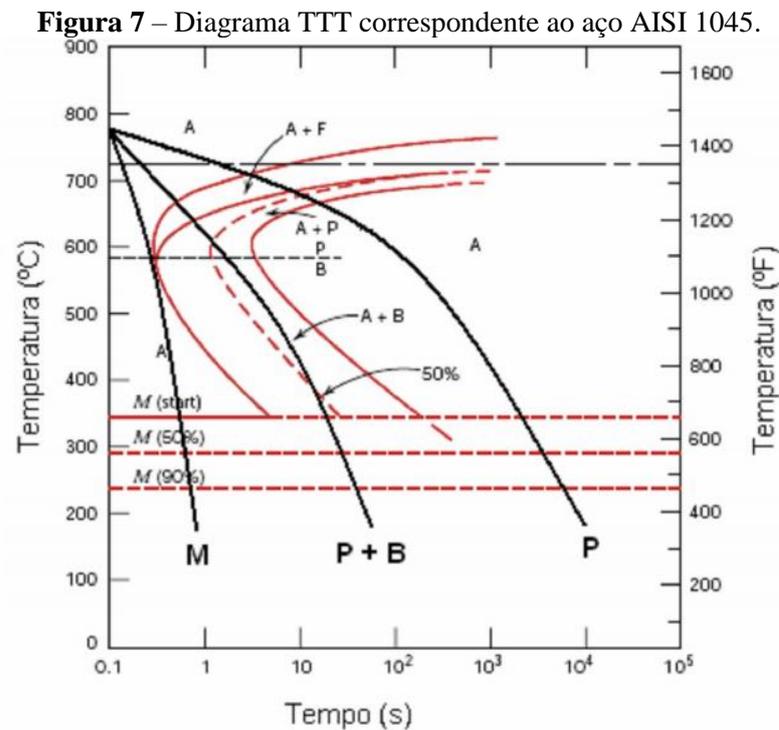
Alguns inconvenientes podem ocorrer após tratamento de têmpera, como a redução da ductilidade, da tenacidade e o aparecimento de apreciáveis tensões internas, os quais podem ser minimizados ou até mesmo eliminados por meio do revenido (CHIAVERINI, 2008).

Para um bom resultado do tratamento térmico de têmpera, alguns fatores são considerados, como a velocidade de resfriamento (CHIAVERINI, 2008). O resfriamento rápido da têmpera promove uma diferença de velocidade de resfriamento na interface entre a superfície e o núcleo da peça, onde a superfície sempre resfria mais rapidamente que o núcleo. Em vista disso, a superfície da peça se transforma primeiro em martensita, e devido à transformação do núcleo aparecerão tensões residuais de tração na superfície, que poderão causar fissuras. Essa diferença ocorre com mais frequência em peças com grandes dimensões, enquanto que para peças pequenas ou espessura fina é desprezível (CHIAVERINI, 2008; COLPAERT, 2008; OTERO, 2014).

A velocidade de resfriamento é um importante fator que exerce influência na posição das linhas de transformação (CHIAVERINI, 1986). Esta velocidade normalmente é obtida através dos diagramas TTT (tempo – temperatura – transformação) (FARAH, 2002; SOUZA, 2007).

Na têmpera, a curva de resfriamento deve no mínimo tangenciar a curva referente ao início de transformação da austenita (evitando que haja sua transformação nos constituintes normais) e atinja as linhas correspondentes à formação da martensita (CHIAVERINI, 1986; SOUZA, 2007).

Na Figura 7 é possível observar que a transição da austenita (A) para ferrita (F) e perlita (P) se dá em taxas de resfriamentos mais lentos. Enquanto isso, a bainita (B) forma-se entre 550°C e a temperatura de início de transformação da martensita (M_{start}) (FARAH, 2002; SOUZA, 2007).



Fonte: SOUZA (2007).

3.2.2 Revenido

Normalmente, é o tratamento térmico que acompanha a têmpera e consiste em reaquecer a peça temperada até uma temperatura abaixo da zona crítica, e resfriá-la (CHIAVERINI, 1986). Sua execução tem como objetivo eliminar a maioria dos inconvenientes produzidos pela têmpera; fornecendo ao aço grande parte das propriedades perdidas, sem afetar muito as propriedades esperadas na têmpera. Geralmente, os problemas a serem corrigidos são dureza excessiva e consequente fragilidade do material, e as tensões internas que podem ser aliviadas ou removidas, aumentando sua ductilidade e resistência ao choque (CHIAVERINI, 1986; CHIAVERINI, 2008; COLPAERT, 2008). O revenido também proporciona redução do limite de resistência e limite de escoamento, além de aumentar o alongamento, a estrição e a resistência ao choque (COLPAERT, 2008).

3.3 MEIOS DE RESFRIAMENTO DA TÊMPERA

O meio de têmpera influencia fortemente no comportamento do resfriamento (FARAH, 2002). O meio de resfriamento pode ser selecionado de acordo com a qualidade desejada para o aço, visto que há aços em que são preferíveis tratamentos térmicos mais brandos por apresentarem deformações quando submetidos à tratamentos severos. Na têmpera, as peças são aquecidas e homogeneizadas na temperatura de austenitização e em seguida mergulhadas em líquidos para seu rápido resfriamento. Esse líquido em que a peça será resfriada deve estar em acordo com as dimensões da peça que será tratada, já que o potencial de um meio absorver energia térmica reduz proporcionalmente ao aumento de sua temperatura, logo, caso o líquido for insuficiente ou se forem tratadas várias peças em pouco tempo no mesmo meio, a temperatura mais elevada desse meio pode causar uma têmpera de menor intensidade, quando poderia se obter um tratamento mais severo (COLPAERT, 2008).

A taxa de extração de calor influencia diretamente no resfriamento de uma amostra, pois a remoção de calor está ligada às características do meio de resfriamento que está em contato com a superfície da amostra, assim como de seu tamanho (CALLISTER, 2000).

A capacidade de remoção de energia térmica do meio de resfriamento apresenta relação proporcional à dureza final da peça. Entretanto, resfriamentos muito rápidos podem prejudicar as propriedades, dimensões e formato final das peças, podendo causar o surgimento de trincas e distorções (BELINATO, 2010).

Favalessa *et al.* (2006), analisaram o efeito da velocidade de resfriamento sobre a microestrutura dos aços ABNT 1045, quando submetidos aos tratamentos térmicos de têmpera, normalização, recozimento pleno, revenido, e coalescimento; utilizando como meios de resfriamento água, óleo e ar. Através de seus experimentos foi concluído que a velocidade de resfriamento do aço utilizado influenciou na microestrutura final da peça. No caso das amostras resfriadas em água, obteve-se martensita; quando resfriadas ao ar e ao forno, as amostras apresentavam perlita e ferrita.

Silva *et al.* (2016), estudaram a têmpera do aço SAE 1045 resfriado em água, salmoura, óleo e solução aquosa com 0,03% de álcool polivinílico (PVA). Os resultados comprovaram que a solução aquosa contendo PVA apresentou efeitos intermediários entre os observados para a água e o óleo e ainda que mesmo em pequena concentração, a solução polimérica modificou de modo significativo o meio de têmpera.

3.3.1 Resfriamento em água

Dentre os meios mais comuns, o resfriamento mais severo é produzido pela água (CALLISTER, 2000).

Apresenta baixo custo, abundância, é livre de toxicidade e é não inflamável (BASHFORD; MILLS, 1984; BELINATO, 2010; COLPAERT, 2008; FARAH, 2002). Por apresentar baixa viscosidade e alto calor específico é um meio de têmpera muito rápido, devido a isso sua utilização é limitada para peças de pouca complexidade e regulares, com o intuito de prevenir o aparecimento de trincas e distorções (BASHFORD; MILLS, 1984; BELINATO, 2010; FARAH, 2002).

A capacidade de resfriamento da água decresce à medida que sua temperatura se eleva, podendo chegar a ser apenas um décimo próximo do ponto de ebulição (BELINATO, 2010; COLPAERT, 2008). Quando mantida a uma temperatura em torno de 13 a 24°C, obtêm-se melhores condições de resfriamento (SOUZA, 2007).

Em virtude da ocorrência das altas taxas de resfriamento na faixa de temperatura de transformação da austenita em martensita, há tendência do surgimento de trincas em peças de aço resfriadas em água (FARAH, 2002).

3.3.2 Resfriamento em soluções de sais

Muito utilizadas em razão da qualidade adquirida pelas peças na têmpera. Geralmente, são constituídas de soluções aquosas contendo cloretos, carbonatos, nitritos e/ou nitratos. (BELINATO, 2010)

Quando comparada à realizada em água, as têmperas em soluções salinas são mais vantajosas, em razão de promoverem um resfriamento mais uniforme causando menos distorções e reduzindo a possibilidade de haver pontos moles na peça tratada; também atingindo a mesma taxa de resfriamento com menos agitação do meio (BELINATO, 2010). Entretanto, as salmouras aumentam a possível ocorrência de corrosão, e ainda soluções com concentrações acima de 10% não são recomendadas. Para evitar a corrosão, as peças devem ser muito bem secas após a têmpera. (BELINATO, 2010; COLPAERT, 2008)

Para estas soluções, os sais que são mais utilizados são o NaCl em concentrações de até 10%, e NaOH em concentrações de 3% em meio aquoso (SOUZA, 2007).

3.3.3 Resfriamento em soluções poliméricas

A princípio, soluções de polímeros foram sugeridas como meio de resfriamento de têmpera para suprir situações em que outros fluidos não eram suficientes para atingir as propriedades desejadas (FARAH, 2002). O uso desse tipo de meio é desejável tanto por fatores ambientais, quanto por apresentarem baixa inflamabilidade (BELINATO, 2010; CANALE; TOTTEN; CANALE, 2009; KNOLL, 2009).

O tipo de polímero tem grande atuação nas características de resfriamento da peça, também exerce influência a concentração do polímero na solução, sua temperatura e grau de agitação do meio durante o tratamento (SOUZA, 2007).

As soluções apresentam concentrações de 3 a 30% de polímeros dissolvidos em meio aquoso, podendo ser utilizados o álcool polivinílico (PVA), polialquilenoglicol (PAG), o polivinilpirrolidone (PVP), o polietiloxazoline (PEO) e o poliacrilato de sódio (ACR), porém os mais aplicados na preparação destas soluções são os polímeros PAG e PVP (BELINATO, 2010; CANALE; TOTTEN; CANALE, 2009; FARAH, 2002; KNOLL, 2009; SOUZA, 2007). Normalmente são utilizados na temperatura de 40°C e fornecem banhos de têmpera intermediários entre a água e o óleo (BELINATO, 2010; COLPAERT, 2008; FARAH, 2002; KNOLL, 2009).

3.3.4 Resfriamento em óleos

São meios de resfriamento mais brandos que a água e a salmoura, além de algumas concentrações de soluções de polímeros. Por conta disso, proporcionam um gradiente de temperatura menor entre o núcleo e a superfície da peça, sendo seu uso indicado quando há risco de empenamentos, trincas, e tensões internas excessivas, e inclusive no caso de peças com formato complexos e dimensões irregulares. (BELINATO, 2010; COLPAERT, 2008; SOUZA, 2007).

Em virtude de possibilitarem gradientes térmicos mais reduzidos que a água, os óleos começaram a ser usados como alternativa para têmpera. Sua utilização para esta finalidade também se dá por conta de sua maior viscosidade, que confere menores inconvenientes no metal (BELINATO, 2010).

Os óleos podem ser de origem animal, vegetal e mineral (petróleo), o que implica em diversidade de propriedades, características e aplicações (BELINATO, 2010). Por possuírem

estabilidade oxidativa mais elevada, os óleos minerais são preferidos; enquanto que os de origem vegetal e animal podem exalar odores desagradáveis (COLPAERT, 2008). Além disso, os óleos minerais também apresentam um desempenho inferior ao da água quanto ao resfriamento, em contrapartida, apresentam maior uniformidade durante o tratamento térmico e também melhores características de molhabilidade (OTERO, 2014).

3.3.4.1 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são encontrados em abundância na natureza e compostos, principalmente, por ésteres do glicerol (triacilgliceróis). Tais óleos vêm sendo alvo de estudos visando sua utilização como meios de resfriamento no tratamento térmico de têmpera. Em função de apresentarem algumas vantagens ambientais em relação aos óleos minerais, como a biodegradabilidade; baixa toxicidade; provocarem menor poluição (ar, solo e água); não afetarem o equilíbrio de dióxido de carbono global, quando comparados com fluidos derivados de petróleo; e pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis, houve um aumento no interesse pela utilização desses óleos para esse tipo de tratamento (BELINATO, 2010; CANALE et al, 2005; FARAH, 2002; KOMATSU, 2009; OTERO, 2014; REDA, 2004).

A extração de energia térmica consiste na função principal de fluidos de resfriamento, hidráulicos e lubrificantes, sendo a viscosidade a propriedade que mais exerce influência neste aspecto (OTERO, 2014).

Os óleos vegetais apresentam maior viscosidade em comparação à água, isto se deve às cadeias carbônicas de triacilgliceróis. Além disso, outro fator que influencia na viscosidade do óleo é o grau de instauração dos ácidos graxos (AG), apresentando uma relação desproporcional, isto é, quanto maior o grau de instauração do AG, menor será a viscosidade do óleo (GUSTONE, 2005; FARAH, 2002; OTERO, 2014).

A viscosidade dos óleos vegetais pode ser modificada por intermédio de alterações químicas promovidas na estrutura dos óleos vegetais. Um exemplo de alteração química que pode ser realizada é a epoxidação, a qual promove aumento na viscosidade de óleos vegetais em uma ordem de magnitude. Tal aumento na viscosidade ocorre devido ao fato de que após passar por um processo de epoxidação o óleo possui peso molecular mais elevado e estrutura química mais polar do que o óleo isento de alterações químicas, desse modo, ocasionando em uma interação intramolecular mais forte (OTERO, 2014).

A estabilidade oxidativa dos óleos vegetais está ligada ao grau de insaturação de seus ácidos graxos. A auto oxidação ou rancidez é o mais conhecido processo de oxidação de óleos vegetais, e consiste na reação espontânea entre o oxigênio atmosférico e o triaciglicerol do óleo. Entretanto, este fenômeno ocorre apenas em altas temperaturas quando há alta porcentagem de AG monoinsaturados presentes nos óleos vegetais, enquanto que em óleos que apresentam maior concentração de AG poli-insaturados, a auto oxidação pode ocorrer em temperatura ambiente. Além desse, há outros fatores que causam a oxidação, como: luz, oxigênio, íons metálicos, alta temperatura, entre outros (FARAH, 2002; KOMATSU, 2009; OTERO, 2014; ROMAN et al., 2013).

3.4 FLUIDOS VEGETAIS COMO ALTERNATIVA DE TÊMPERA AOS ÓLEOS MINERAIS

A água é um dos meios de têmpera mais utilizados. Porém, os fluidos minerais de têmpera são usados quando é necessária precaução contra o surgimento de distorção e trincas na peça, pois este meio proporciona taxas de resfriamento mais baixas e resfriamento mais uniforme. Ademais, os óleos minerais apresentam desvantagens significativas, como a baixa biodegradabilidade, toxicidade, inflamabilidade e origem de fonte não renovável (SOUZA et al, 2012). Partindo desse pressuposto, faz-se necessária a identificação de uma alternativa viável para a utilização como fluidos de resfriamento em tratamentos térmicos de têmpera.

Nos Estados Unidos, os óleos vegetais mais utilizados como base na formulação de fluidos de têmpera são os óleos de canola e de soja (KOMATSU, 2009; SOUZA et al, 2012).

Soares (2012) realizou um estudo comparativo a respeito da utilização de óleo de palma como fluido de resfriamento em têmpera tradicional de aços. Foram analisadas amostras de aço AISI 1060 e 5160 submetidos à tratamento térmico de têmpera em água e em óleo de palma. Através dos resultados foi constatada a eficiência do óleo de palma para utilização como meio de resfriamento de têmpera nos aços analisados, também foi possível alcançar durezas elevadas sem que fossem comprometidas as demais propriedades dos aços.

Brennan e Faulkner (1996) analisaram a habilidade de extração de calor do óleo de canola como meio de têmpera, comparando-o com um óleo mineral meio rápido e com um óleo mineral de martêmpera. Neste estudo, também foi avaliada a influência da temperatura do banho nas curvas de resfriamento. Os resultados mostraram que o óleo de canola apresentou maiores taxas de resfriamento em temperaturas mais altas, quando comparados aos

óleos minerais; que em baixas temperaturas (onde a transformação martensítica acontece) houve redução da velocidade de resfriamento; e também que o óleo de canola manteve uma boa estabilidade das características de resfriamento quando a temperatura do banho estava na faixa entre 60 e 170°C.

Honary (1996) estudou o uso potencial de óleo de soja como um meio de têmpera. Foi realizado o tratamento térmico de têmpera em barras de aço SAE 1524, com resfriamento em óleo de soja quimicamente modificado (parcialmente hidrogenado) e em um óleo mineral parafínico. Os resultados incluíram mudanças no óleo em termos de viscosidade e taxa de resfriamento, e no aço em termos de dureza. Neste estudo, foi concluído que os óleos vegetais podem funcionar como meios de resfriamento de têmpera, mas exigem tratamento para melhorar propriedades como a estabilidade oxidativa.

3.4.1 Modificações químicas de óleos vegetais

As propriedades físico-químicas que provocam limitações no uso dos óleos vegetais podem ser melhoradas através de modificações químicas em sua estrutura (OTERO, 2014; SOUZA et al., 2012). Basicamente, essas modificações podem ser feitas através da introdução de grupos funcionais ou da alteração da cadeia carbônica (COSTA, 2001). As reações de epoxidação podem ser utilizadas como alternativa para a alteração da estrutura de óleos visando melhorias em propriedades como: estabilidade termo-oxidativa, ponto de fluidez e viscosidade, quando comparadas com os óleos *in natura* (CAMPANELLA; FONTANINI; BALTANAS, 2008; COSTA, 2001; OTERO, 2014; OTERO et al, 2011; SOUZA et al, 2012). A melhoria na estabilidade destes óleos ocorre porque as insaturações presentes nos ácidos graxos passam por transformação, tornando-se uma estrutura de maior complexidade, promovendo desempenhos satisfatórios nas propriedades de baixa temperatura (OTERO, 2014).

Estudos indicam que uma maior estabilidade termo-oxidativa foi alcançada por meio da modificação genética de óleos vegetais com alto teor de ácido oleico, que é um AG monoinsaturado, quando comparados aos óleos vegetais convencionais (ROMAN et al., 2013; OTERO, 2014). Tal fato é resultado da redução ou eliminação dos AG poli-insaturados presentes na cadeia carbônica do óleo original. É importante deixar em evidência que apesar da melhora na estabilidade dos óleos geneticamente modificados, ainda exibem desempenho inferior à apresentada pelos óleos minerais (OTERO, 2014).

Wu *et al* (2000) concluiu em seu estudo que o óleo de colza modificado quimicamente por epoxidação apresenta maior estabilidade oxidativa do que o óleo de colza *in natura*, e ainda que o processo de epoxidação do óleo vegetal não causa efeitos adversos na biodegradabilidade do óleo.

Otero (2014) analisou a estabilidade termo-oxidativa do óleo de soja *in natura* (SO), epoxidado (ESBO) e transesterificado (FAME), de formulações contendo proporções de ESBO e FAME, e também de dois óleos minerais utilizados para têmpera. A análise foi realizada por meio da temperatura inicial de oxidação e do tempo de indução oxidativa. O ESBO apresentou temperatura inicial de oxidação maior que o SO e o FAME, indicando a efetividade da epoxidação na melhoria da estabilidade termo-oxidativa. Também foi observado que a estabilidade termo-oxidativa do ESBO encontrou-se na mesma ordem de grandeza dos óleos minerais estudados.

3.4.2 Epoxidação de óleos vegetais

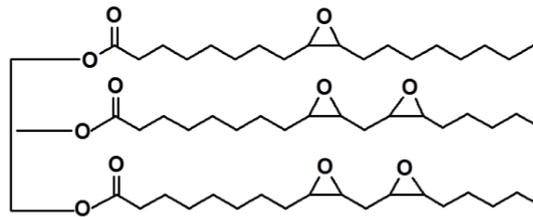
A epoxidação é uma das reações químicas mais importantes envolvendo funcionalização das ligações duplas entre carbonos, visando aumento da estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, sem comprometer algumas propriedades como a biodegradabilidade do óleo (LLIGADAS *et al.*, 2006; OTERO, 2014).

A reação ocorre nos ácidos graxos, mais precisamente em suas insaturações, que são convertidos a derivados epóxi, causando modificação entre 80 a 85% destas ligações onde são formados os grupos oxirânicos. Tal alteração provoca um aumento significativo na viscosidade do óleo (HERNANDEZ, 2015; LATHI; MATTIASSON, 2007; OTERO, 2014; SILVA, 2015).

O método mais utilizado pela indústria para a epoxidação de óleos vegetais é a epoxidação *in situ* com perácidos, também conhecida como reação de Prileszhaev (KOCKRITZ; MARTIN, 2008; OTERO, 2014). A reação entre o ácido fórmico (HCOOH) ou acético (CH_3COOH) e o peróxido de hidrogênio, quando catalisada por ácidos fortes como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4), promove a formação dos perácidos (BOCK *et al.*, 2014; OTERO, 2014). A utilização do peróxido de hidrogênio como agente oxidante na epoxidação é vantajoso, visto que é um reagente de baixo custo, abundante e gera água como subproduto de sua composição (SILVA, 2015; TEIXEIRA, 2006).

A Figura 8 ilustra, de maneira simples, a estrutura química de um óleo epoxidado.

Figura 8 – Estrutura química simples de um óleo vegetal quimicamente modificado por epoxidação.



Fonte: OTERO (2014).

Na Figura 8 é possível observar a presença de grupos oxirânicos, os quais foram formados durante a reação de epoxidação nas insaturações presentes nos ácidos graxos (OTERO, 2014; SILVA, 2015).

Monteavaro *et al* (2005) promoveram a modificação do óleo de soja através da epoxidação *in situ* com perácidos, usando ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. Um dos parâmetros observados nesse estudo foi a viscosidade do óleo, a qual aumentou em função do tempo de reação.

Neta (2011) descreve a modificação química do óleo de *Mabea fistulifera Mart.* Para essa reação, o óleo foi tratado com ácido acético e peróxido de hidrogênio, utilizando ácido sulfúrico como catalisador.

3.4.3 Óleo de buriti

Conforme dados da EMBRAPA (2005), o buritizeiro (*Mauritia flexuosa L.*) é uma palmeira nativa da região amazônica, com ampla distribuição na região, e é encontrado no Brasil, Colômbia, Peru, Equador, Bolívia, Venezuela e Guianas. No Brasil está presente nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste (BOVI, 2015; CANDIDO; SILVA, 2017; EMBRAPA, 2005).

Apresentando quantidades consideráveis para produção em larga escala, o óleo é obtido a partir da polpa da fruta Buriti, através do processo natural de pressão fria sem solventes ou substâncias químicas. Este processo de extração permite a manutenção das melhores propriedades da semente, produzindo óleos superiores em termos de qualidade e estabilidade (DISTRION). Portanto é de grande interesse, devido suas propriedades físicas e químicas, revelando assim uma alta concentração de tocoferóis e carotenóides (CANDIDO; SILVA, 2017; FRANÇA *et al*, 1999)

Os tocoferóis são antioxidantes, que agem auxiliando na prevenção de rancidez oxidativa, e são também fontes de vitamina E. Enquanto que a estrutura dos carotenóides

confere inúmeras propriedades, que caracterizam suas diversas funções e ações nos organismos vivos. Os carotenóides são hidrocarbonetos poliênicos, formados por até oito unidades de isoprenóides (tetraterpenos), lipofílicos e que possuem um esqueleto com 40 átomos de carbono, conferindo cor amarela, laranja ou vermelha (ARRUDAS et al, 2014).

Na Tabela 3 são apresentados os ácidos graxos presentes no óleo de buriti, e na Tabela 4 são apresentadas suas propriedades físico-químicas.

Tabela 3 – Perfil de ácidos graxos (%) do óleo de buriti.

AG (n° de C: n° de insaturação)	A	B	C	D
Palmítico (C 16:0)	16,1	15,9	17,34 – 19,20	18,0
Palmitoléico (C 16:1)	0,6	0,5	-	0,45
Esteárico (C 18:0)	1,2	1,3	2,0	1,18
Oléico (C 18:1)	79,6	79,4	73,30 – 78,73	77,34
Linoléico (C 18:2)	1,3	1,5	2,40 – 3,93	1,39
Linolênico (C 18:3)	0,9	0,8	2,20	1,25
Araquidônico (C 20:0)	0,1	0,1	-	0,08
Elaídico (C 20:1)	0,2	0,3	-	0,21

Fonte: (A) ARRUDAS et al. (2014); (B) PIMENTEL et al. (2005); (C) ALBUQUERQUE et al. (2005); (D) CERIANI et al. (2008).

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do óleo de buriti.

Propriedades Físico-químicas	Resultados Obtidos
Aparência	Líquido oleoso brilhante
Cor	Alaranjado
Odor	Característico
Índice de Iodo	50 – 80
Índice de Peróxido	< 10
Índice de Refração (25°C)	1,4655
Ponto de Fusão	30 – 40°C
Ponto de Ebulição	> 200°C
Viscosidade (25°C)	44,95
Densidade	1,03716
Solubilidade	Insolúvel em água

Fonte: DISTRION (2018); ARRUDAS et al. (2014).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo (II) consiste na medida do grau de insaturação de um óleo ou gordura. Relacionado às reações de halogenação, partindo-se do fundamento de que cada dupla ligação presente em AG insaturados pode reagir facilmente com dois átomos de halogênio (cloro, bromo ou iodo). Quando o halogênio utilizado na caracterização por este método é o iodo, o resultado é expresso de acordo com o número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de amostra. Quanto maior o índice de iodo, maior o número de insaturações presentes no óleo, pois uma maior quantidade de ligações duplas ou triplas gera elevação na capacidade de absorção de iodo pelo óleo ou gordura. (MORETTO; FETT, 1998; OLIVEIRA; PAIVA, 2013). Dependendo do método utilizado para sua determinação, cada óleo apresenta uma faixa de variação característica do índice de iodo. O método de Wijs utiliza uma solução de tricloreto de iodo; Hanus determina o índice através de monobrometo de iodo; e Hubl admite o uso conjunto de soluções de iodo e cloreto de mercúrio (GAUBEUR; GUEKEZIAN; BONETTO, 2004).

3.5.2 Espectroscopia de infravermelho

Consiste em um tipo de espectroscopia de absorção, na qual a interação entre a radiação e as moléculas é feita através da região do infravermelho do espectro eletromagnético (MARIN, 2013). O processo de absorção no infravermelho ocorre quando as moléculas absorvem radiação no infravermelho. Essa radiação fornece energia suficiente para mudar as vibrações entre os átomos da molécula, deixando-as agitadas, fazendo com que atinjam um estado de maior energia. A radiação corresponde à faixa que envolve frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas mais covalentes. Cada tipo de ligação tem uma frequência característica de vibração, então duas moléculas distintas não apresentarão o mesmo comportamento de absorção no IV. Assim, a absorção irá ocorrer quando a energia de radiação IV possuir frequência idêntica à da vibração da ligação (PAVIA et al., 2015). Pode ser usada na identificação de um composto e análise da composição de uma amostra, além de permitir informações estruturais sobre uma molécula (MARIN, 2013; PAVIA et al., 2015).

3.5.3 Ensaio de dureza Rockwell

O método de dureza Rockwell é o mais comumente utilizado. A medida de dureza baseia-se na profundidade da impressão causada por um penetrador por conta da ação de uma carga aplicada em dois estágios: a pré-carga e a carga suplementar, de maior intensidade. Permite a análise de todos os metais e ligas, tanto duros quanto macios. Entretanto, os resultados de dureza podem alterar em função de tratamentos aplicados ao material (tratamentos térmicos, tratamentos termoquímicos, mecânicos, entre outros), temperatura e condições da superfície. (CALLISTER, 2000; GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000).

3.5.4 Caracterização microestrutural

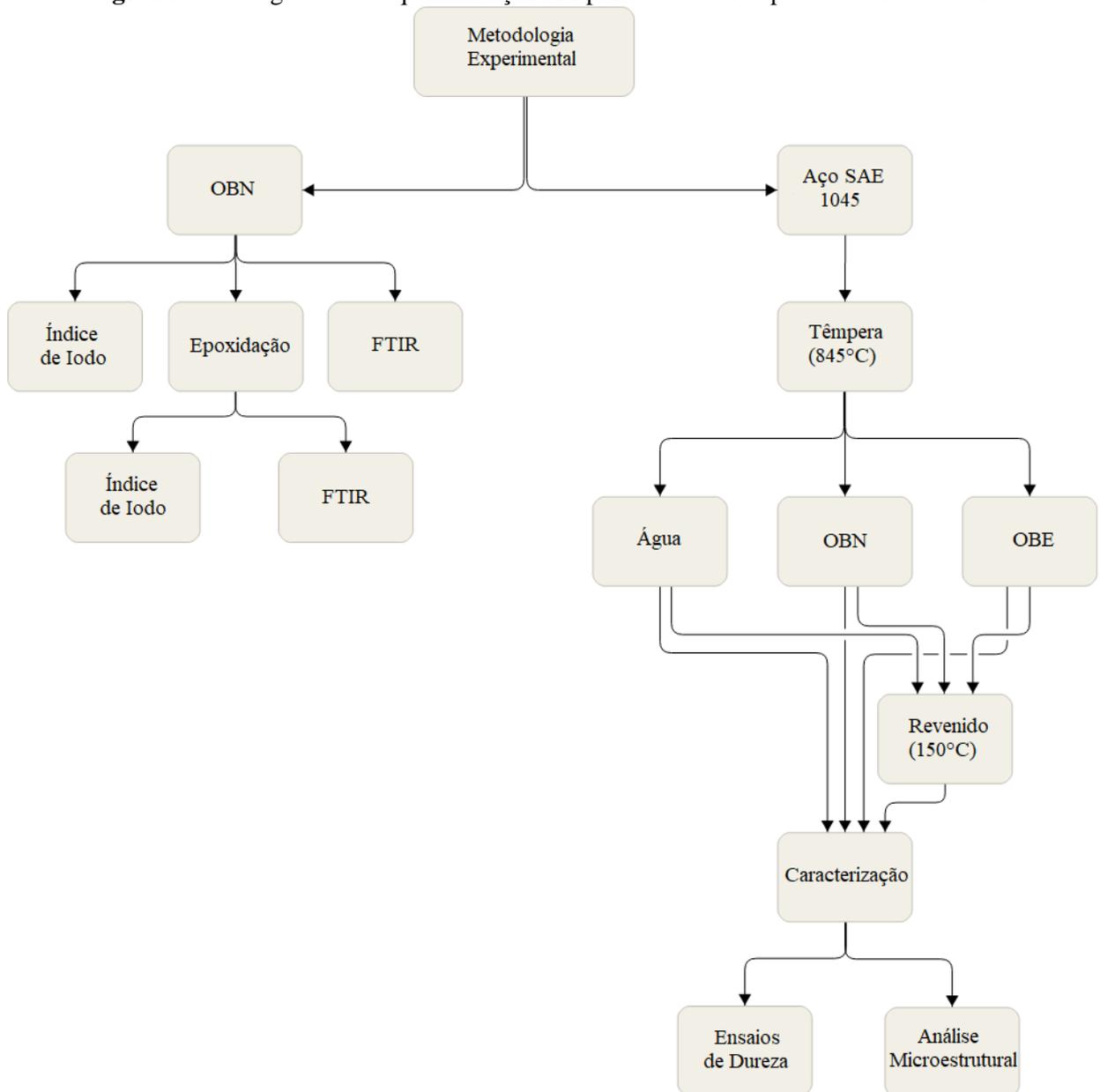
A caracterização microestrutural traduz-se no estudo dos produtos metalúrgicos fazendo uso do microscópio, com o objetivo de observar as fases constituintes e sua distribuição, identificar o tamanho de grão do material, presença ou ausência de inclusões, e a concentração aproximada de carbono no aço (COLPAERT, 2008; RODHE, 2010). Por conta de as propriedades mecânicas não serem sujeitas apenas à composição química, mas também da granulação que o material apresenta, faz-se importante o uso de ensaios metalográficos, pois fornece informações significativas a respeito do metal (COLPAERT, 2008). É necessário que a amostra a ser analisada seja preparada de modo adequado, portanto este estudo envolve algumas etapas, iniciando-se pelo corte do metal, normalmente feito em um equipamento conhecido como “cut-off” ou policorte; seguido do embutimento da amostra, para facilitar o manuseio de peças pequenas, pode ser realizado à frio ou à quente em uma embutidora; a etapa seguinte consiste no lixamento, objetivando a eliminação de riscos e marcas profundas presentes na superfície da amostra melhorando seu acabamento, pode ser feito automática ou manualmente à úmido ou à seco; após é feito o polimento, visando um acabamento superficial totalmente isento de marcas e riscos, utilizando abrasivos como pasta de diamante ou alumina; por fim, é realizado o ataque químico, a fim de permitir a identificação dos contornos de grão e as fases presentes na microestrutura da amostra analisada, é feito utilizando um reagente ácido, colocando-o em contato com a superfície da peça por um tempo adequado. Assim, é possível efetuar a análise microscópica (RODHE, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados, as metodologias experimentais e as técnicas de análise empregadas neste trabalho.

Os procedimentos experimentais adotados no desenvolvimento deste trabalho estão são mostrados no fluxograma da Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma de esquematização dos procedimentos experimentais adotados.



Fonte: AUTOR (2018).

4.1 EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL

O óleo de buriti *in natura* (OBN) foi adquirido em estabelecimento comercial de produtos naturais da cidade de Marabá/PA, e foi extraído de safra de frutos regionais.

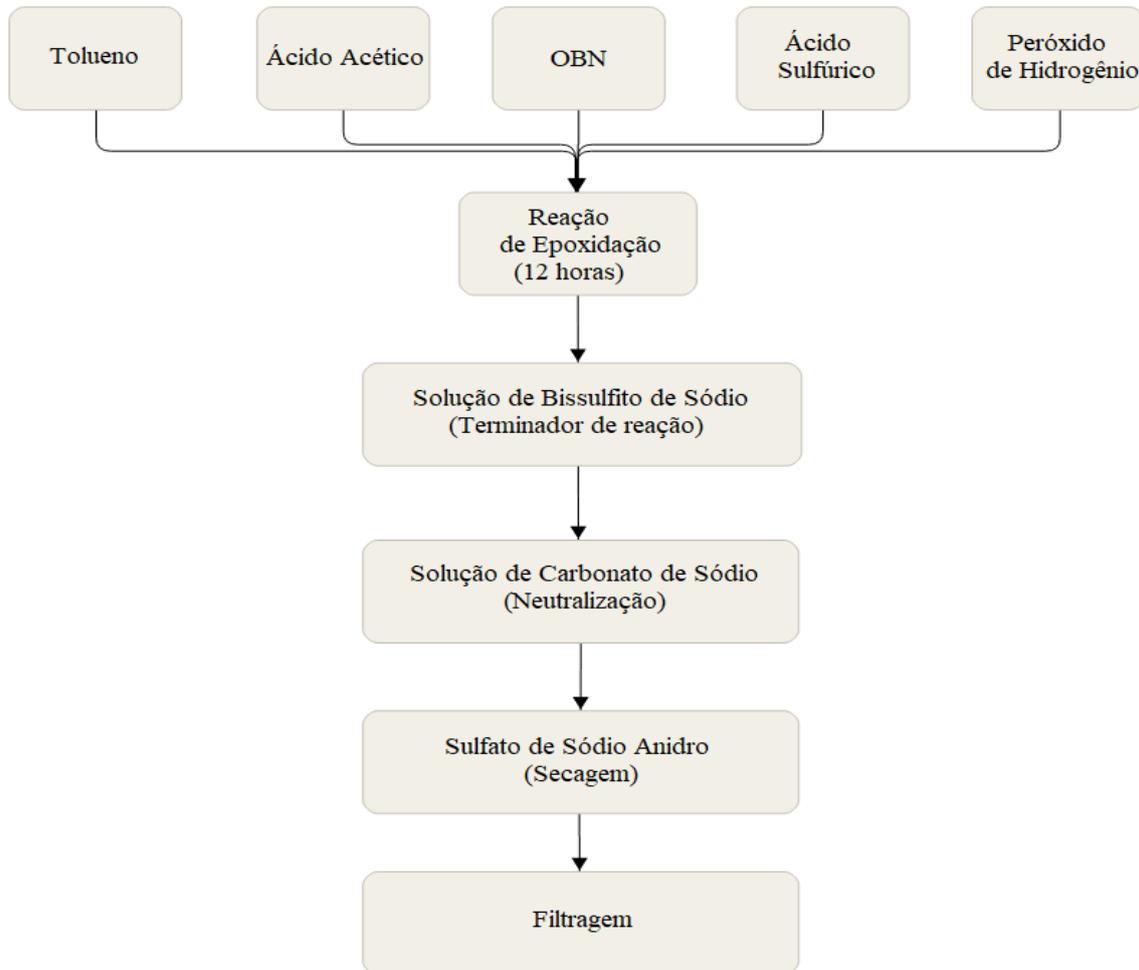
A epoxidação do óleo de buriti foi realizada no Laboratório de Química Geral e Inorgânica da Faculdade de Engenharia de Materiais da UNIFESSPA, através de adaptação das metodologias empregadas por Neta (2011) e Monteavaro *et al.*(2005).

Foi utilizado um sistema contendo balão de uma boca esmerilhada conectado à um condensador de refluxo e imerso em banho-maria para promover o aquecimento da mistura (Figura 10). Ao balão foram adicionados 50 gramas de óleo de buriti *in natura*, 93 ml de ácido acético glacial, 100 ml de tolueno e 30 gotas de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi agitada manualmente à 30°C e foram adicionados 53 ml de peróxido de hidrogênio (50% v/v). Em seguida, a temperatura do banho-maria foi elevada para 60°C. Ao término do tempo de reação (720 minutos /12 horas), o aquecimento foi interrompido e 100 ml de solução aquosa de bissulfito de sódio 10% m/v foi adicionada à mistura, assim a mistura foi agitada por período em torno de 20 minutos. Ao fim desta etapa, foram aguardados alguns minutos para que a mistura fosse resfriada. Em seguida, a mistura foi transferida para um balão de separação e a fase orgânica foi lavada com solução aquosa de carbonato de sódio 30% m/v até a neutralização. Então, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, submetida à filtração simples e armazenada em recipiente à temperatura ambiente. Conforme mostrado no fluxograma da Figura 11.

Figura 10 – Sistema utilizado para o processo de epoxidação do OBN.



Fonte: AUTOR (2018).

Figura 11 – Fluxograma de esquematização do procedimento para epoxidação do OBN.

Fonte: AUTOR (2018).

A Tabela 5 mostra a função de cada reagente utilizado no processo de epoxidação do óleo de buriti.

Tabela 5 – Função de cada reagente no sistema reacional.

Reagente	Função no sistema
Óleo de Buriti	Substrato
Ácido Sulfúrico	Catalisador
Peróxido de hidrogênio	Agente oxidante
Tolueno	Solvente
Ácido acético	Reage com H_2O_2 para formar perácido
Bissulfito de sódio	Terminador de reação

Fonte: AUTOR (2018).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI *IN NATURA* E EPOXIDADO

4.2.1 Determinação do índice de iodo

A determinação do índice de iodo dos óleos foi realizada no Laboratório de Química Geral e Inorgânica da Faculdade de Engenharia de Materiais da UNIFESSPA, por meio do método de Hübl.

Para este teste foi preparada uma solução de iodo, assim fez-se necessário, primeiramente, a preparação de uma solução alcóolica de iodo 5% (álcool 95%) e uma solução alcóolica de cloreto de mercúrio II 6% (álcool 95%), ambas foram misturadas em volumes iguais e armazenada em frasco âmbar. A partir disso foi aguardado um período de 12 horas para a solução ser usada para a realização do teste.

Foram pesados aproximadamente 0,25 gramas das amostras em erlenmeyer, adicionados 10 ml de clorofórmio e 20 ml da solução de iodo. Os erlenmeyers foram tapados e deixados em repouso durante 2 horas ao abrigo de luz. Após as 2 horas, foram adicionadas 10 ml de solução de iodeto de potássio 15% preparada recentemente e 100 ml de água destilada. Foi montado um sistema com bureta e suporte universal para realizar a titulação, onde foram titulados o excesso de iodo com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, adicionou-se 1 ml de solução de amido a 0,5%, como indicador. A adição de tiosulfato de sódio continuou até o desaparecimento da cor azul da solução contendo as amostras. Para o branco foi seguido o mesmo procedimento, sem a presença de óleo. Conforme é mostrado no fluxograma da Figura 12.

O índice de iodo foi calculado através da equação 1.

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{1,27 \times (V_b - V_t) \times C_t}{M_a} \quad (1)$$

Onde:

V_b – Volume de tiosulfato de sódio necessário para titular o “branco” (ml);

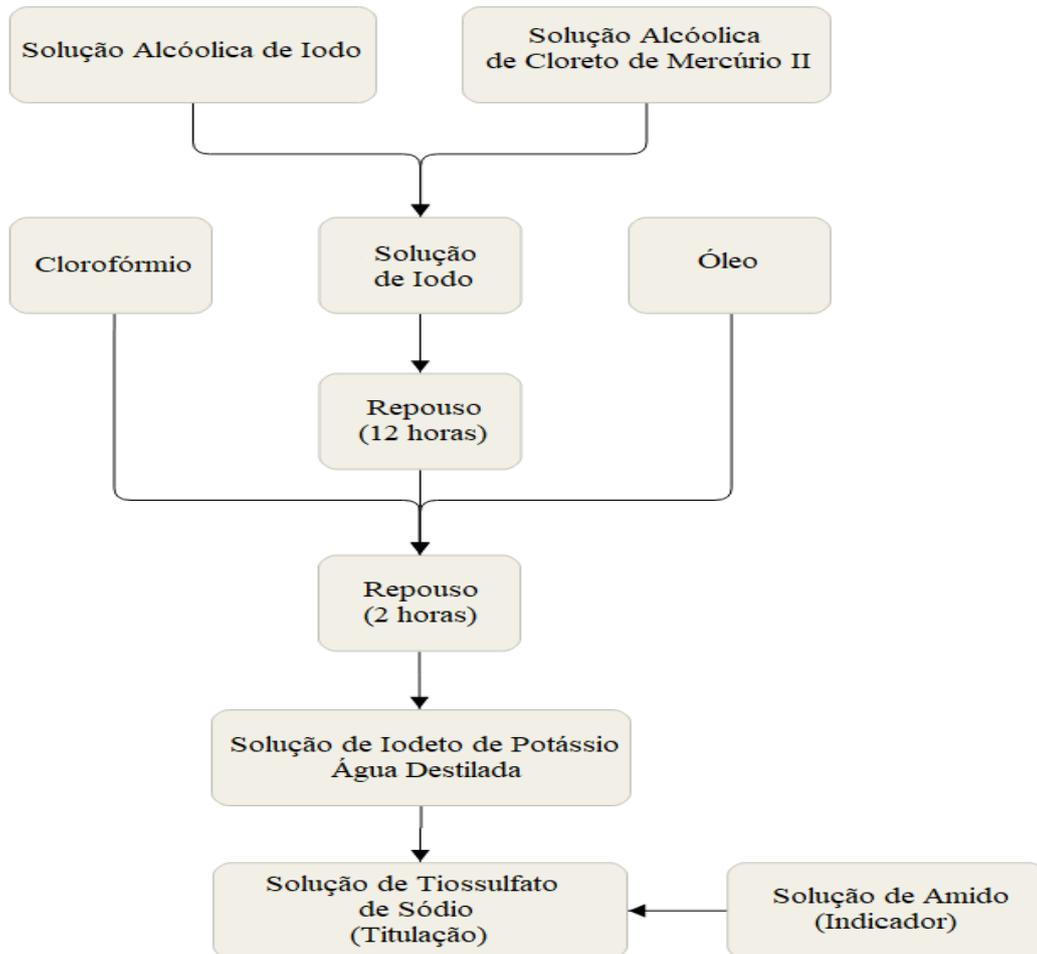
V_t – Volume de tiosulfato de sódio necessário para titular a amostra (ml);

C_t – Concentração de tiosulfato de sódio (N);

M_a – massa da amostra utilizada no teste (g).

1,27 – Fator proveniente dos valores de k (2 elétrons transferidos) e MI_2 (253,81g/mol).

Figura 12 – Fluxograma de esquematização do procedimento para determinação de índice de iodo.



Fonte: AUTOR (2018).

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de IV, dos óleos de buriti em estado natural e modificado, foram obtidos por meio de um Espectrofotômetro no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Modelo: Cary 630, da marca Agilent Technologies, com o acessório ATR de diamante) do Laboratório de Análises Químicas da Faculdade de Química da UNIFESSPA. Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} .

4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Solidificação e Tratamentos Térmicos da Faculdade de Engenharia de Materiais da UNIFESSPA.

A têmpera foi realizada nas amostras do aço SAE 1045 como recebido pelo fornecedor (Favorit Aços Especiais), e consistiu no aquecimento das amostras em forno mufla (Modelo: LF9612, da marca Jung) à 845°C durante 20 minutos para sua austenitização. Em seguida foram resfriadas bruscamente em três fluidos de resfriamento distintos: óleo de buriti *in natura*, óleo de buriti modificado quimicamente através de epoxidação e água à temperatura ambiente para efeito de comparação.

Logo após a têmpera, as amostras foram submetidas ao revenimento em forno mufla (Modelo: KK250, da marca Linn Elektro Therm) à 150°C por 2 horas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO SAE 1045 ANTES E APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

4.4.1 Ensaio de dureza

As medidas de dureza HRC das amostras de aço SAE 1045 antes e após tratamento térmico foram feitas no Laboratório de Ensaios Destrutivos da Faculdade de Engenharia de Materiais da UNIFESSPA, fazendo uso de um durômetro eletrônico de bancada (Marca: Pantec) com penetrador de diamante (Figura 13), utilizando uma pré-carga de 10 kgf e carga suplementar de 150 kgf.

Figura 13 – Durômetro eletrônico utilizado para os ensaios de dureza HRC.



Fonte: AUTOR (2018).

4.4.2 Caracterização microestrutural

As amostras de aço SAE 1045 foram preparadas no Laboratório de Metalografia/Preparação de amostras da Faculdade de Engenharia de Materiais da UNIFESSPA.

O aço foi cortado com o auxílio de uma máquina “*cut-off*” e disco para corte de aço. Após os tratamentos térmicos e os ensaios de dureza, as amostras foram embutidas e submetidas ao lixamento, utilizando lixas d’água em malha crescente na seguinte sequência de granulometria 80, 120, 150, 220, 320, 400, 600, 1200 e 1500. Para melhorar o acabamento da superfície, as amostras foram polidas em politriz metalográfica usando pano para polimento e alumina. O ataque químico foi realizado utilizando solução de Nital 2%. A Figura 14 mostra algumas amostras após metalografia e ataque químico.

Figura 14 – Algumas amostras após ataque químico em Nital 2%.



Fonte: AUTOR (2018).

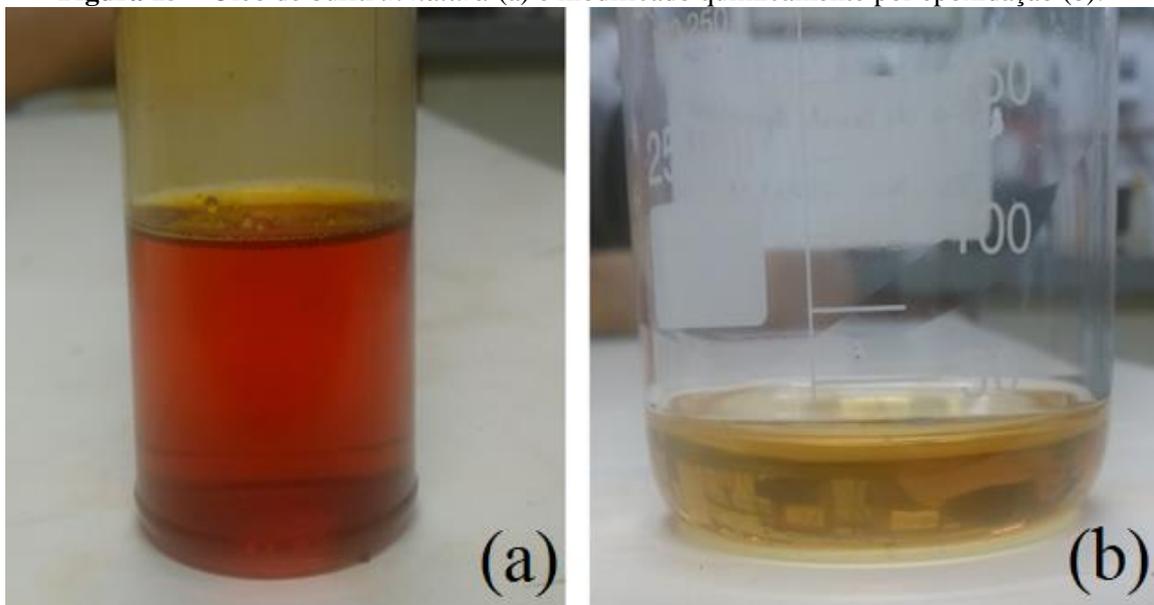
As análises das amostras utilizando microscópio foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Faculdade de Engenharia de Materiais da UNIFESSPA, com o microscópio do modelo BX51TRF da marca Olympus; e no Laboratório de Petrologia da Faculdade de Geologia da UNIFESSPA, com microscópio óptico Zeiss Axioskop 40.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL

A epoxidação do OBN ocorreu como esperado e foram obtidos resultados satisfatórios. A Figura 15 mostra o aspecto do óleo de buriti *in natura* e após o processo de epoxidação.

Figura 15 – Óleo de buriti *in natura* (a) e modificado quimicamente por epoxidação (b).



Fonte: AUTOR (2018).

Através de uma análise visual é notável mudança de coloração do OBN após ser submetido à alteração química, e ainda que o óleo de buriti epoxidado apresentou maior viscosidade quando comparado ao OBN. Este aumento da viscosidade do OBE pode ser explicado pela presença dos grupos epóxidos formados durante a modificação química. Estes grupos são estruturas mais polares e que promovem uma interação intermolecular mais forte, causando dificuldade na movimentação entre as ligações das moléculas, além do maior peso molecular do óleo epoxidado. Estes resultados corroboram com os estudos prévios descritos na literatura (ADHVARYU; ERHAN, 2002; BELINATO, 2010; DOLL; SHARMA; ERHAN, 2008; CAMPANELLA et al., 2010; OTERO, 2014).

A confirmação da epoxidação foi feita através da caracterização do OBN e do OBE através de índice de iodo e espectroscopia de infravermelho, os resultados foram discutidos no tópico 5.2.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE BURITI IN NATURA E EPOXIDADO

5.2.1 Determinação do índice de iodo

Na determinação do índice de iodo do OBN o resultado obtido foi 71,24, conforme Distrion (2018) e Arrudas *et al.* (2014), e ainda com o perfil de ácidos graxos presentes na Tabela 3, visto que quanto maior é o índice de iodo, maior é o número de insaturações, e que o AG predominante no OBN é o ácido oleico, o qual é constituído por altos níveis de mono insaturação na cadeia carbônica (KOMATSU, 2009; REDA, 2004).

É notável também que o índice de iodo obtido para o OBN é superior ao apresentado pelo óleo de outros frutos oleaginosos da Amazônia cujo AG predominante também é o ácido oleico, como o babaçu (16,83 $gI_2/100g$), cupuaçu (43,4 $gI_2/100g$), e açaí (70 $gI_2/100g$) (PESCE, 2009).

O índice de iodo obtido para o OBE foi de 15,35, valor muito inferior ao índice de iodo do OBN, conforme esperado. Essa redução nos valores de índice de iodo indica uma menor quantidade de insaturações presentes na cadeia química do OBE, devido uma maior conversão de duplas ligações presentes no óleo vegetal em anéis oxirânicos e/ou grupamentos hidroxila. Este resultado indica que o processo de epoxidação foi eficiente, e ainda revela a quantidade remanescente de duplas ligações após a reação (BOCK *et al.*, 2014; OTERO, 2014).

5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de IV com as bandas de absorção obtidas para o óleo em seu estado natural e modificado quimicamente estão apresentados nas Figuras 16 e 17, respectivamente. Os principais grupos funcionais e ligações presentes nas moléculas do OBN e do OBE estão listados na Tabela 6.

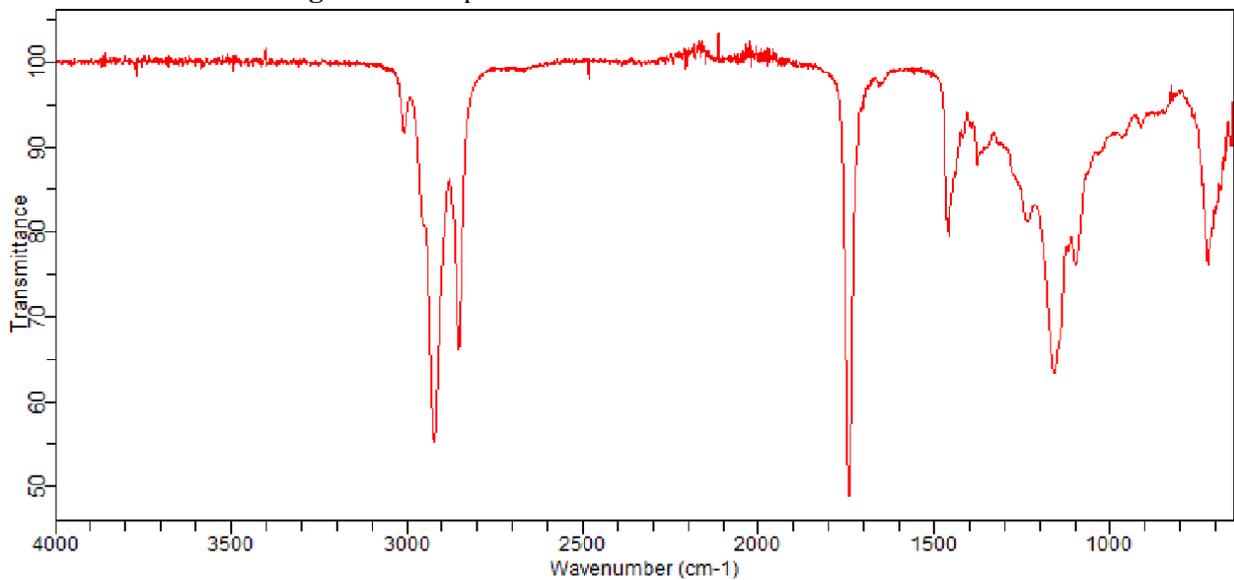
Neta (2011) e Bock *et al.* (2014) obtiveram espectros no IV para a análise do óleo de *Mabea fistulifera Mart.* e do óleo de girassol, respectivamente, com bandas de absorção similares, tanto para os óleos em seu estado natural quanto epoxidado.

Tabela 6 – Principais bandas de absorção observadas nos espectros no infravermelho do OBN e do OBE.

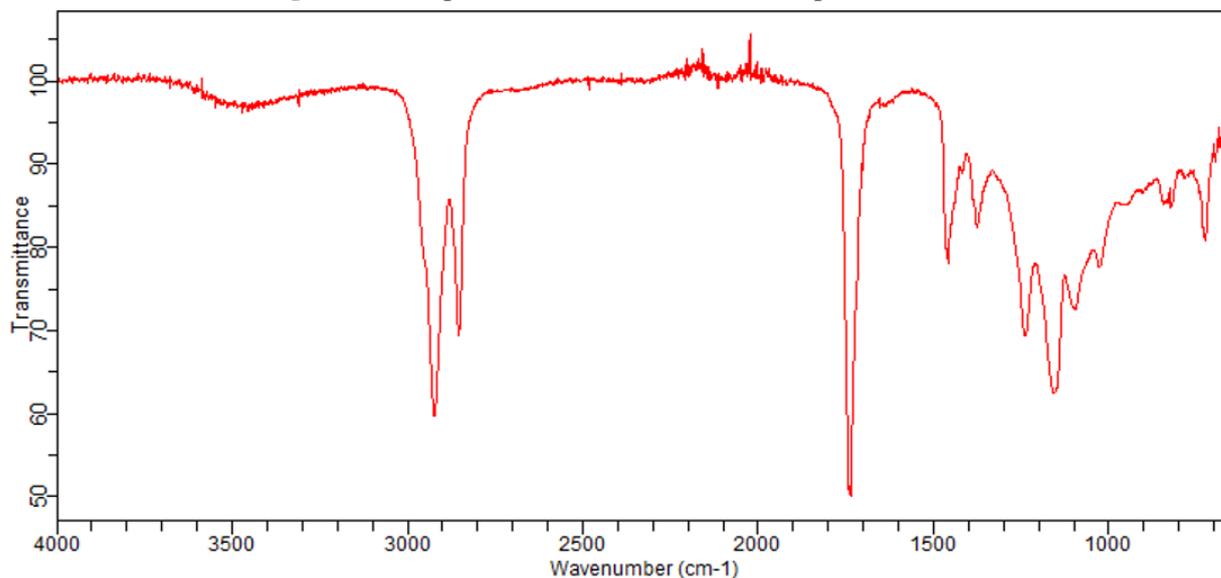
Absorção (cm^{-1})	Atribuição
3400 – 3600	$\delta(\text{O-H})$
3000	$\nu(\text{C-H})$ de carbono sp^2
2850 e 2930	$\nu(\text{C-H})$ de carbono sp^3
1750	$\nu(\text{C=O})$ de éster
1650	$\nu(\text{C=C})$
1450	$\delta(\text{CH}_2)$
1250	$\delta(\text{C-O})$
1170	$\nu(\text{C-O})$ de éster
850	Anel oxirano
720	$\delta -(\text{CH}_2)_n-$ (para $n > 3$)

Fonte: AUTOR (2018).

Figura 16 – Espectro no IV do óleo de buriti *in natura*.



Fonte: AUTOR (2018)

Figura 17 – Espectro no IV do óleo de buriti epoxidado.

Fonte: AUTOR (2018).

Em comparação ao espectro do OBN, é notável que o espectro do OBE apresentou redução da absorção associada aos grupos funcionais CH_2 em torno de 720 cm^{-1} ; pequena redução da absorção da banda de fraca intensidade observada em torno de 1650 cm^{-1} referente às ligações $C=C$; e da banda atribuída às ligações $C-H\text{ sp}^3$ em 2850 e 2930 cm^{-1} . Além disso, observa-se que houve aumento da absorção atribuída às ligações $C-O$ em 1250 cm^{-1} ; ausência da banda de absorção associada às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados a carbono sp^2 em torno de 3000 cm^{-1} ; e o surgimento das bandas em torno de 850 cm^{-1} . Não foram perceptíveis alterações significativas da absorção referente às vibrações de deformação axial de duplas ligações entre C e O em 1750 cm^{-1} ; nem em torno de 1450 cm^{-1} , cuja região do espectro corresponde a absorção dos grupos funcionais CH_2 ; e também da absorção associada às vibrações atribuídas às ligações $C-O$ em 1170 cm^{-1} .

Entretanto, as principais bandas que caracterizam a ocorrência da reação de epoxidação são as bandas características de insaturação no espectro do OBE, como: a ausência das vibrações de deformação axial $C-H$, e a pequena redução da banda de fraca intensidade referente às ligações $C=C$, que evidencia o rompimento das ligações duplas dos óleos (BOCK *et al.*, 2014; NETA, 2011).

Segundo Bock *et al.* (2014) e Neta (2011), o surgimento das bandas em torno de 850 cm^{-1} no espectro de IV do OBE podem ser atribuídas às vibrações de deformações axiais assimétrica de anéis oxiranos da molécula epoxidada, onde a ligação $C-C$ contrai na medida em que há estiramento da ligação $C-O$, indicando a possível formação de epóxidos.

É notável que no espectro no IV do OBE há início do surgimento de uma banda entre 3400 e 3600 cm^{-1} , essa região no espectro indica a presença de hidroxilas, o que não é observado no espectro no IV do OBN. Este fato evidencia que possa ter ocorrido uma baixa conversão de ligações duplas presentes na cadeia carbônica do óleo *in natura* em grupamentos hidroxilas. Tal fenômeno também foi observado por Neta (2011), para reações de epoxidação do óleo de *Mabea fistulifera Mart.* ocorridas em tempos inferiores a 360 minutos (6 horas), porém para tempos de reações superiores esta banda de absorção tornou-se mais evidente, indicando a ocorrência da reação de hidroxilação *in situ*. Partindo desse pressuposto, pode ser sugerido que um tempo de reação superior promovesse uma maior conversão de duplas ligações em hidroxilas, aumentando a eficiência do processo.

Tais resultados estão de acordo com o obtido na determinação do índice de iodo para o OBN e OBE, visto que o OBE apresentou menor índice de iodo indicando a conversão das duplas ligações presentes no OBN em grupos epóxidos e hidroxilas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO SAE 1045 ANTES E APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

5.3.1 Dureza

Através de ensaios de dureza foram obtidos os resultados apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Dureza HRC conforme tratamento térmico e fluido de resfriamento.

Tratamento Térmico	Fluido	Dureza HRC	Desvio Padrão
Têmpera	Água	53,4	2,08
	OBN	52,7	2,79
	OBE	32,8	2,19
Revenimento	Água	51,6	2,07
	OBN	27,8	1,54
	OBE	29,8	0,88

Fonte: AUTOR (2018).

Através da análise dos dados apresentados na Tabela 7, constatou-se que a dureza promovida nas amostras do aço SAE 1045 pelo resfriamento em OBN foi equivalente à dureza das amostras resfriadas em água, com redução em torno de 1,31%. As amostras

resfriadas em OBE apresentaram a menor dureza, aproximadamente 40% menor que a obtida nas amostras resfriadas nos demais fluidos utilizados.

A dureza obtida para a têmpera em água e em OBN está em conformidade com a faixa de dureza descrita pelo fornecedor, que está entre 50 e 55 HRC; e com a dureza obtida por alguns autores, como Silva *et al* (2016) na têmpera do aço SAE 1045 em água (53 HRC); e Martins (2002) na têmpera do aço ABNT 1045 com resfriamento em jatos de água no aparato Jominy (55,18 HRC).

No caso das amostras resfriadas em OBN, a dureza obtida está de acordo com o resultado encontrado por alguns autores que utilizaram óleo vegetal como meio de resfriamento de tratamento térmico de têmpera, como Belinato (2010), que obteve dureza média de $50,9 \pm 1,3$ HRC em aço AISI 1045 temperado em óleo de soja contendo 5% de aditivo antioxidante; e Otero (2014), que realizou têmpera no aço SAE 1045 em óleo de soja e obteve dureza HRC média de 51,23.

A menor dureza proporcionada pelo OBE, em relação aos outros fluidos, pode ser atribuída à uma baixa taxa de resfriamento, que se deve provavelmente à maior viscosidade do OBE, pois o aumento da viscosidade dificulta a dissipação de calor através da peça metálica, promovendo uma menor severidade de têmpera. Fernandes e Prabhu (2008), Otero (2014) e Otero et al. (2011), mencionam que no caso do tratamento térmico de têmpera, a transferência de calor está exponencialmente relacionada com a viscosidade do meio de resfriamento. Bashford e Mills (1984), Farah (2002) e Komatsu (2009) relacionam a viscosidade com a molhabilidade do fluido e o ângulo de contato, que seria uma medida quantitativa de habilidade do fluido para molhar a superfície do aço e, portanto, está relacionado com a capacidade de extração de calor do fluido. Desse modo, quanto maior for o ângulo de contato entre o fluido de resfriamento e a superfície da peça metálica, maior será a eficiência do molhamento da superfície. Devido ao fato de um aumento da viscosidade proporcionar uma redução do ângulo de contato, há aumento na tensão superficial e, conseqüentemente, diminuição da taxa de resfriamento.

Uma proposta para reduzir a viscosidade e tornar o OBE mais eficiente, como fluido de resfriamento para o tratamento térmico de têmpera, pode ser o uso de formulações de OBE com adição de éster metílico de ácido graxo obtido por transesterificação do OBN, conforme apresentado nas publicações de Otero (2014) e Canale, Moro e Otero (2013). Otero (2014) propôs em sua tese a redução da viscosidade do óleo de soja epoxidado (ESBO) através de formulações com adição de éster metílico de ácido graxo (FAME), que se mostraram

eficientes para a utilização como fluidos de resfriamento do aço SAE 1045 e SAE 4140, promovendo dureza mínima e microestruturas comparáveis às aquelas promovidas pelos fluidos minerais, além de apresentarem maior estabilidade termo-oxidativa que o óleo de soja estudado. Canale Moro e Otero (2013) concluíram em seus estudos que a dureza promovida pelas formulações de ESBO e FAME evidencia a possibilidade da utilização destas formulações como fluidos de têmpera, visto que proporcionaram ao aço SAE 1045 dureza comparável à apresentada pelas peças resfriadas em óleo mineral.

O comportamento geral, no revenimento, é a redução da dureza, resistência mecânica e aumento da ductilidade (CALLISTER, 2000; CHIAVERINI, 2008; COLPAERT, 2008). Quanto aos resultados do revenimento, é observado que houve diminuição da dureza das amostras temperadas em água em torno de 13,37%.

O revenimento das amostras resfriadas em óleo, tanto OBN quanto OBE, também proporcionou uma redução na dureza do aço apresentando valores em patamar semelhante, sendo esta redução mais evidente nas amostras resfriadas em OBN (47,25%), indicando que houve um grande alívio de tensões, conferindo aumento significativo da ductilidade e elasticidade do aço.

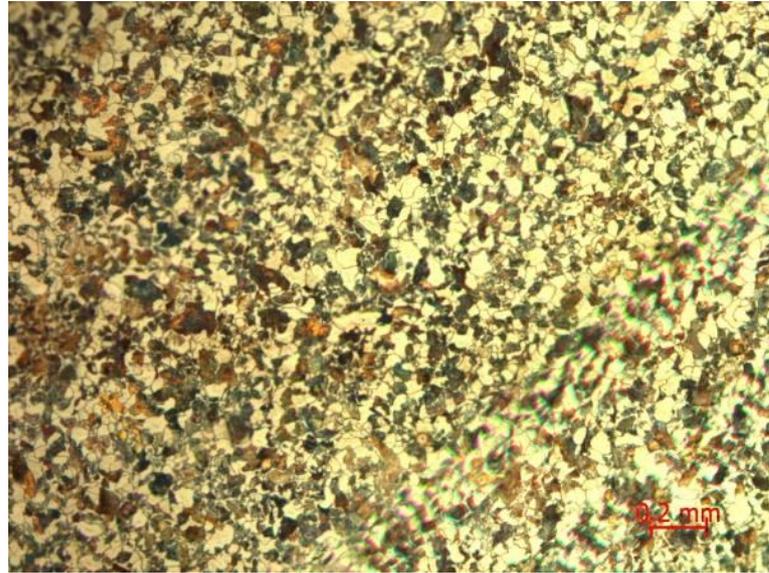
Houve pequena diferença de dureza das amostras revenidas em relação às temperadas em água e em OBE, isto pode ser explicado pelo fato de que o revenimento entre 100 e 250°C é chamado de 1º estágio de revenido, marcado pelo início da redução da dureza Rockwell (CHIAVERINI, 2008).

5.3.2 Análise microestrutural

As micrografias das amostras do aço SAE 1045 sem tratamento e após tratamento térmico de têmpera e revenido, para cada meio de resfriamento estão apresentadas nas Figuras 19 a 25.

Na Figura 19 é mostrada a micrografia do aço SAE 1045 sem tratamento, na qual é vista a microestrutura característica de aço hipoeutetóide, com grãos equiaxiais da matriz ferrítica (parte clara) e a perlita (parte escura).

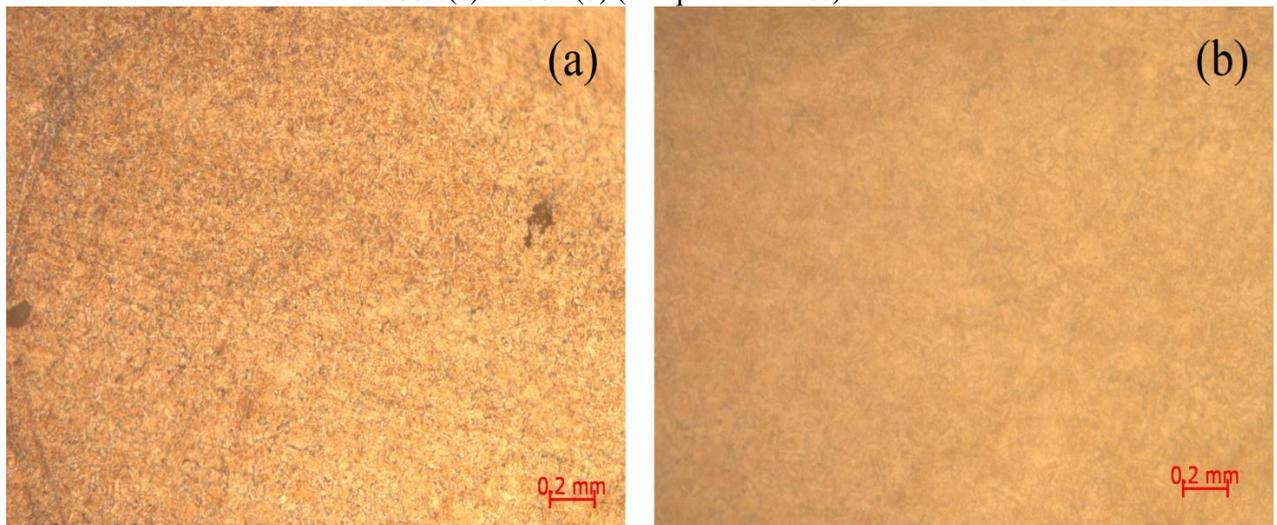
Figura 18 – Micrografia do aço SAE 1045 sem tratamento, com ampliação de 200x (Ataque: Nital 2%).



Fonte: AUTOR (2018).

A micrografia do aço resfriado em água (Figura 20) apresentou microestrutura martensítica, provavelmente com a morfologia em placas devido ao teor de carbono (Figura 5). Na Figura 21, onde é mostrada a microestrutura após revenido, contendo martensita revenida.

Figura 19 – Micrografia do aço 1045 submetido à têmpera e resfriado em água, com ampliação de 200x (a) e 400x (b) (Ataque: Nital 2%).



Fonte: AUTOR (2018).

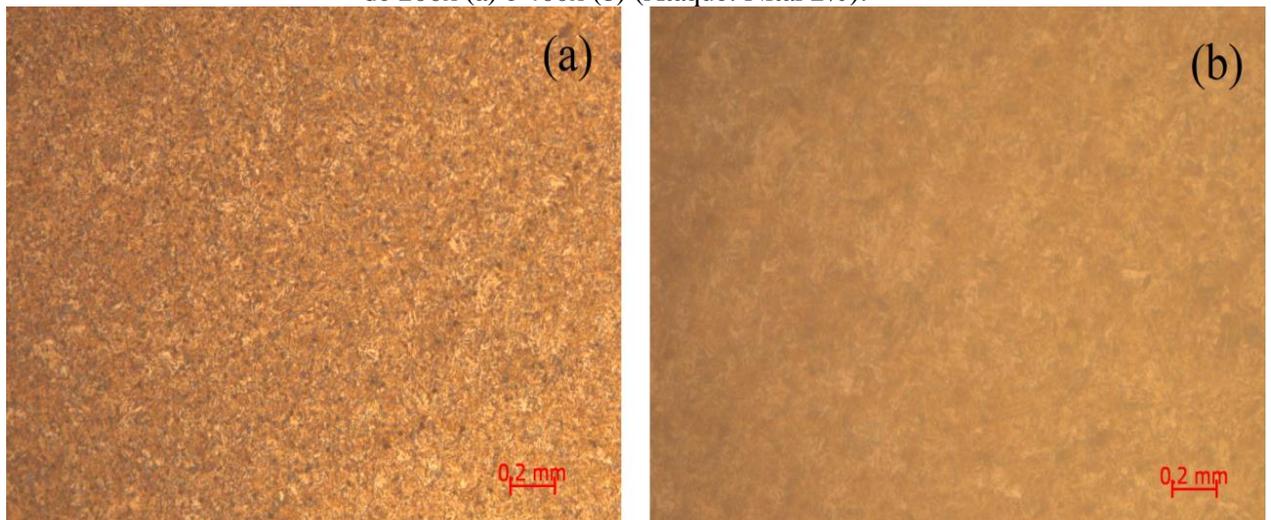
Figura 20 – Micrografia do aço SAE 1045 temperado em água e revenido, com ampliação de 200x (Ataque: Nital 2%).



Fonte: AUTOR (2018).

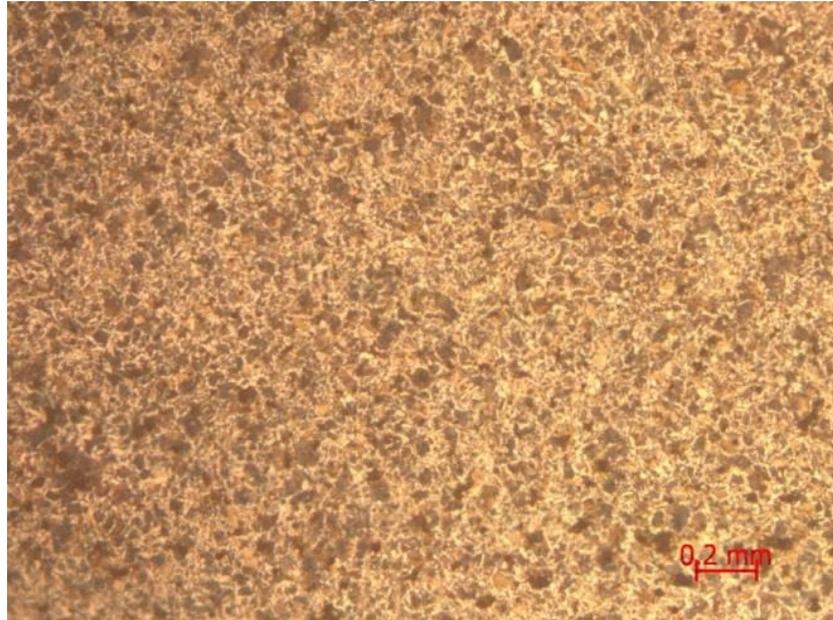
A Figura 22 apresenta a análise microestrutural realizada na superfície da amostra de aço SAE 1045 tratado com OBN. A microestrutura apresenta martensita. No revenido (Figura 23), também é observada a presença de perlita (parte escura), ferrita (parte clara), e martensita revenida.

Figura 21 – Micrografia do aço SAE 1045 submetido à têmpera e resfriado em OBN, com ampliação de 200x (a) e 400x (b) (Ataque: Nital 2%).



Fonte: AUTOR (2018).

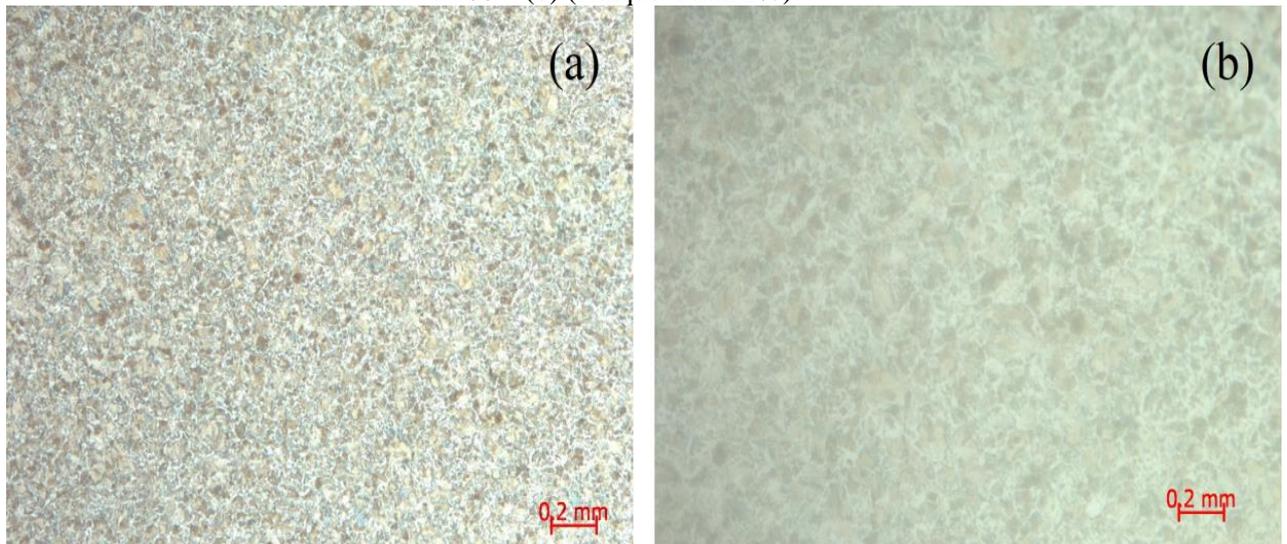
Figura 22 – Micrografia do aço SAE 1045 temperado em OBN e revenido, com ampliação de 200x (Ataque: Nital 2%).



Fonte: AUTOR (2018).

A micrografia do aço SAE 1045 resfriado em OBE é mostrada na Figura 24, e apresenta microestrutura predominantemente ferrítica, com presença de martensita, e provavelmente perlita. Na Figura 25, que apresenta o revenido após resfriamento em OBE.

Figura 23 – Micrografia do aço SAE 1045 submetido à têmpera em OBE, com ampliação de 200x (a) e 400 x (b) (Ataque: Nital 2%).



Fonte: AUTOR (2018).

Figura 24 – Micrografia do aço SAE 1045 temperado em OBE e revenido, com ampliação de 200x (Ataque: Nital 2%).



Fonte: AUTOR (2018).

Através dos resultados obtidos foi observado que a dureza do aço está relacionada com a microestrutura resultante do resfriamento proporcionado por cada meio utilizado. Para as amostras resfriadas em água, a microestrutura obtida após resfriamento está de acordo com a dureza obtida, visto que se trata de martensita.

No caso das amostras resfriadas em OBN, foi obtida dureza comparável à obtida pelas amostras resfriadas em água, isso pode ser explicado pelo fato de as amostras resfriadas em OBN também apresentarem microestrutura martensítica após o resfriamento. E ainda pode-se sugerir que a drástica redução na dureza das amostras revenidas após resfriamento em OBN, pode ter ocorrido em virtude de o revenimento ter propiciado a ocorrência de difusão do C na estrutura do aço, indicando que houve reajustamentos internos provocando grande alívio de tensões da estrutura, reduzindo sua dureza; e/ou pode ter ocorrido decomposição de algum microconstituente durante o revenimento, provocando a redução de dureza.

Quanto às amostras resfriadas em OBE, é notável que apresentaram microestrutura diferente da obtida no resfriamento dos demais fluidos utilizados. A menor dureza apresentada por estas amostras pode ter ocorrido em virtude de uma baixa severidade de têmpera proporcionada pelo fluido de resfriamento devido à sua viscosidade elevada, apresentando taxa de resfriamento insuficiente para a formação de uma microestrutura totalmente constituída de martensita; desse modo apresentando na microestrutura final outras fases, como a ferrita e possivelmente perlita, que podem ter provocado a redução da dureza destas amostras.

Levando-se em consideração a dureza apresentada na Tabela 7 e as microestruturas das Figuras 20 e 22, pode-se sugerir que dentre os óleos estudados o OBN mostrou maior capacidade de extração de calor das peças metálicas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por conseguinte, mediante análise dos resultados obtidos, a modificação química do OBN por epoxidação foi efetiva, sendo comprovada visualmente pelo aumento da viscosidade do óleo; por determinação de índice de iodo, onde foi observada a redução do índice de iodo do OBE em comparação ao OBN, comprovando o consumo das ligações duplas presentes na cadeia carbônica do óleo vegetal *in natura* durante o processo de epoxidação; e por espectroscopia de infravermelho, onde o espectro obtido para o OBE comprovou a conversão das insaturações em anéis oxirânicos e/ou grupamentos hidroxila através da redução da banda de absorção correspondente às ligações duplas entre carbonos, pelo surgimento de bandas de absorção características da presença de grupos epóxidos, e pelo início do aparecimento da banda referente às hidroxilas.

A resposta dos óleos utilizados, ao endurecimento das amostras de aço, foi inferior aos resultados obtidos na têmpera em água. Entretanto, dentre os óleos utilizados, o OBN foi o que mostrou a maior capacidade de extração de calor das peças metálicas, alcançando uma boa resposta como meio de resfriamento, considerando que não houve adição de nenhum aditivo que aumentasse a potencialidade deste óleo como fluido de resfriamento em tratamento térmico de têmpera, no que diz respeito à estabilidade termo-oxidativa, por exemplo. O efeito do resfriamento em OBN foi positivo no que se refere à dureza e microestrutura, visto que foi atingida média de dureza HRC bem próxima à obtida em resfriamento em água e microestrutura martensítica, assim esse comparativo revela a eficiência do óleo de buriti no tratamento de têmpera do aço SAE 1045. Entretanto foram obtidos valores mais baixos para as amostras resfriadas em OBE, indicando que a viscosidade mais elevada do OBE foi um obstáculo a sua utilização como um óleo de resfriamento, visto que a baixa severidade de têmpera foi insuficiente para a formação de uma microestrutura totalmente constituída de martensita.

Com os ensaios realizados pode-se concluir que a utilização do óleo de buriti *in natura* como fluido de resfriamento em tratamento térmico de têmpera é aplicável. A inserção do óleo de buriti como fluido de resfriamento de têmpera de aços se apresenta como uma contribuição sustentável, pois sendo de origem vegetal, não compromete o meio ambiente, é biodegradável, e de fonte renovável.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise da influência da viscosidade do óleo de buriti *in natura* e modificado por epoxidação no tratamento térmico de têmpera no aço SAE 1045.
- Caracterização do OBN e do OBE quanto à estabilidade termo-oxidativa, através de calorimetria exploratória diferencial com pressão, para determinação do tempo e temperatura inicial de oxidação.
- Determinação do índice de viscosidade do OBE.
- Avaliação do desempenho de têmpera do OBN e do OBE por intermédio de curvas de resfriamento.
- Determinação da severidade de têmpera para resfriamento do aço SAE 1045 em OBN e OBE.
- Resfriamento do metal em OBN e OBE em diferentes temperaturas de banho, para análise da influência da temperatura do meio na taxa de resfriamento do aço SAE 1045.
- Desempenho em resfriamento dos diferentes fluidos de têmpera através de seus respectivos coeficientes de transferência de calor.
- Estudo de formulações de OBE com adição de éster metílico de ácido graxo de OBN como fluidos de resfriamento de tratamento térmico de têmpera.
- Estudo comparativo entre o desempenho de têmpera do OBN e OBE, e óleos minerais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. *Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. Industrial crops and products*, v. 15, n. 3, p. 247-254, 2002.

ALBUQUERQUE, M. L. S. et al. *Characterization of Buriti (Mauritia flexuosa L.) oil by absorption and emission spectroscopies. Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v. 16, n. 6A, p. 1113-1117, 2005.

ARRUDAS, S. R. et al. Propriedades Físico-químicas do óleo de buriti *Mauritia flexuosa L.*f provenientes do Norte de Minas Gerais. In: Fórum de Ensino Pesquisa e Extensão da Universidade Estadual de Montes Claros, 8., 2014, Montes Claros. **Anais...** Montes Claros: 2014.

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

BELINATO, G. **Estudo da oxidação dos óleos de soja e dendê aditivados com antioxidantes para uso em tratamentos térmicos de têmpera.** 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

BOCK, F. C. et al. Epoxidação de óleos de soja, girassol e mamona e avaliação quimiométrica por PCA e HCA. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, v. 4, n. 3, p. 77-89, 2014.

BOVI, G. G. **Óleo de buriti (Mauritia flexuosa L.) nanoemulsionado: produção por método de baixa energia, caracterização físico-química das dispersões e incorporação em bebida isotônica.** 2015. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

BRENNAN, R. J.; FAULKNER, C. H. *A new quenching alternative. Proceedings of the Second International Conference on Quenching and the Control of Distortion.* p. 423-428, 1996.

BUERGER, G. R. et al. **Estudo do tratamento térmico sobre a conformação do aço 1045.** 2009. 13 f. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2009.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução.** 5. ed. São Paulo: LTC, 2000.

CAMPANELLA, A. et al. *Lubricants from chemically modified vegetable oils.* **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 245-254, 2010.

CAMPANELLA, A.; FONTANINI, C; BALTANAS, M. *High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ.* **The Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 3, p. 466-475, 2008.

CANALE, L. C. F. et al. *Oxidation of vegetable oils and its impact in quenching performance.* **Int. J. Materials and Product Technology**, v. 24, n. 1-4, p. 101-125, 2005.

CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E.; CANALE, A. C. Polímeros de têmpera à base de PAG. **Pesquisa e Tecnologia Minerva**, v. 3, n. 2, p. 209-214, 2009.

CANALE, L. C. F.; MORO, G.; OTERO, R. S. Estudo das relações viscosidade-temperatura e características de resfriamento de biofluidos à base de óleos vegetais. In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 21., 2013, São Carlos. **Anais...** São Carlos: 2013.

CANDIDO, T. L. N.; SILVA, M. R. *Comparison of the physicochemical profiles of buriti from the Brazilian Cerrado and the Amazon region.* **Food Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 78-82, 2017.

CERIANI, R. et al. *Densities and viscosities of vegetable oils of nutritional value*. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 8, p. 1846-1853, 2008.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. São Paulo: ABM, 2008.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica- Materiais de construção mecânica**. São Paulo: McGraw-Hill, 1986.

COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. São Paulo: Blucher, 2008.

COSTA, A. P. O. **Estudo do comportamento cinético e mecânico-dinâmico de resinas epóxi a base de óleo de soja epoxidado**. 2001. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

DISTRION. **Óleo de Buriti**. Disponível em: <<http://www.distrion.com.br/amazonia/buriti.html>>. Acesso em: 19 de janeiro de 2018.

DOLL, K. M.; SHARMA, B. K.; ERHAN, S. Z. *Friction reducing properties and stability of epoxidized oleochemicals*. **Clean-Soil Air Water**, v. 36, n. 8, p 700-705, 2008.

EMBRAPA. **Buriti (Mauritia flexuosa L.)**. Centro de Pesquisa Agroflorestal de Rondônia. Porto Velho, 2005.

FARAH, A. F. **Caracterização de óleos vegetais como alternativa para meios de resfriamento utilizados no tratamento térmico de têmpera**. 2002. 159 f. Tese (Doutorado) – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IFSC e IQSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FAVALESSA, D. et al. Tratamentos térmicos: Efeito da velocidade de resfriamento sobre as microestruturas dos aços ABNT 1045. **Revista Educação e Tecnologia**, Aracruz, n. 2, out. 2006.

FAVORIT. **Aços Especiais. Aços de construção mecânica – Aço SAE 1045.** 2018. Disponível em: <http://www.favorit.com.br/sites/default/files/tabelas/acos_para_construcao_mecanica.html>. Acesso em: 19 de janeiro de 2018.

FERNANDES, O.; PRABHU, K. N. *Comparative study of heat transfer and wetting behaviour of conventional and bioquenchant for industrial heat treatment.* **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 51, n. 3, p. 526-538, 2008.

FRANÇA, L. F. et al. *Supercritical extraction of carotenoids and lipids from buriti(Mauritia flexuosa), a fruit from the Amazon region.* **Journal of supercritical Fluids**, v.14,n. 3, p.247-256,1999.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais.** Rio de Janeiro: LTC, 2000

GAUBEUR, I; GUEKEZIAN, M; BONETTO, N. C. F. **Laboratório de química analítica quantitativa.** 2004. 121 f. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2004.

GUNSTONE, F. *Bailey's industrial oil and fat products.* 6 ed. New Jersey: John Wiley, 2005.

HERNANDEZ, N. L. Parada. **Síntese de biopolímeros a partir de óleo de mamona para aplicações médicas.** 2015. 129 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

HONARY, L. A. T. *Performance of vegetable oils as a heat treat quenchant. Proceedings of the Second Internacional Conference on Quenching and the Control of Distortion.* p. 595-606, 1996.

IMIANOWSKY, G.W.; WALENDOWSKY, M. A. **Os principais aços carbono utilizados na construção civil – The main carbono steels used in civil construction.** Brusque, 2015.

KNOLL, P. K. **Utilização de solução polimérica em substituição ao óleo como meio de resfriamento no tratamento térmico de têmpera de barras de aço.** 2009. 56 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

KÖCKRITZ, A.; MARTIN, A. *Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils.* **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.110, n.9, p. 812-824, 2008.

KOMATSU, D. **Estudo do comportamento do óleo de soja como fluido de têmpera na presença de aditivos anticorrosivos.** 2009. 155 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

LATHI, P.; MATTIASON, B. *Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil.* **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, n. 3-4, p. 207-212, 2007.

LLIGADAS, G. et al. *Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources.* **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.44, n.1, p. 634-645, 2006.

MARIN, E. P. **Espectroscopia de infravermelho e suas aplicações.** 2013. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2013.

MARTINS, M. **Temperabilidade Jominy e influência do revenido sobre a dureza – Um estudo em aços estruturais nacionais.** 2002. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MONTEAVARO, L. L. et al. *Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization.* **J Am Oil Chem Soc.**, v. 82, p. 365–371, 2005.

MORAIS, L. A. **Estudo das condições de têmpera e revenido nas propriedades mecânicas de aço**. 2014. 25 f. Projeto de Pesquisa - Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo, Sorocaba, 2014.

MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia de Óleos Vegetais e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

NETA, J. J. S. **Síntese e caracterização de poliuretano à base de óleo de Mabea fistulifera Mart. e sua utilização para remoção de corantes têxteis**. 2011. 104 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

OLIVEIRA, S. I.; PAIVA, J. G. 2013. Comparar o índice de iodo dos óleos da palmeira *Astrocaryum* (Tucuma e Muru-muru) na região leste do município de Lábrea – AM. **Revista de educação, ciência e tecnologia do IFAM**. v. 4, p. 135-137, 2013

OTERO, R. L. S. **Potencialidade do uso de formulações de óleo de soja epoxidado e éster metílico de ácido graxo como fluidos de resfriamento no tratamento térmico de têmpera em aços**. 2014. 254 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

OTERO, R. L. S. et al. *Epoxidized soybean oil: Evaluation of oxidative stabilization and metal quenching/heat transfer performance*. *26th Heat Treating Society Conference Proceedings, ASM International, Materials Park, OH*, p. 266-275, 2011.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PESCE, C. **Oleaginosas da Amazônia**. 2. ed. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, Núcleo de Estudos Agrários e Desenvolvimento Rural, 2009.

PIMENTEL, S. A. et al. Composição de ácidos graxos e tocoferóis em óleos especiais. In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2, 2005, Varginha. **Anais...** Varginha, 2005.

QUINTAS, L. F. S. **Têmpera e revenido**. 2016. 11 f. Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Santa Cecília, Santos, 2016.

REDA, S. Y. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**. 2004. 153 f. Dissertação (Mestrado) – Ciência e tecnologia de alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

RODHE, R. A. **Metalografia: Preparação de amostras**. 2010. 30 f. Laboratório de Ensaios Mecânicos e Materiais, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai, Santo Ângelo, 2010.

ROMAN, O. et al. *Oxidative reactivity of unsaturated fatty acids from sunflower, high oleic sunflower and rapeseed oils subjected to heat treatment, under controlled conditions*. **LWT-Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 49–59, 2013.

SILVA, M. S. **Desenvolvimento de novos biolubrificantes hidráulicos derivados dos óleos de mracujá e de moringa in natura e epoxidados**. 2015. 167 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SILVA, R. P. et al. Têmpera de aço SAE 1045 utilizando diferentes meios de resfriamento. In: Congresso Anual da ABM, 71., 2016, Rio de Janeiro. **Anais...** São Paulo: 2016. p. 1405-1412.

SOARES, E. J. F. Estudo comparativo da vantagem de uma têmpera em óleo de palma sobre a têmpera tradicional em aços. In: Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, 6., 2012, Atibaia. **Anais...** Belém: 2012. p. 81-90.

SOUZA, E. C. **Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera**. 2007. 169 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SOUZA, E. C. et al. Fluidos de têmpera derivados de óleos vegetais como alternativa aos óleos minerais. **Revista I H**, p. 55-59, 2012.

TEIXEIRA, S. **Modifica es catalíticas de óleos vegetais para a produ o de insumos químicos**. 2006. 127 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

TSCHINPTSCHIN, A. P. **Tratamento térmico de aços**. 2014. 51 f. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

WU, X. et al. *The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricante*. **Jornal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 5, p. 561-563, 2000.