

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Helane Lúcia Oliveira de Morais

**ANÁLISE DA VIABILIDADE E DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE
FORMULAÇÕES DE FLUIDO DE CORTE INTEGRAL UTILIZANDO ÓLEOS
VEGETAIS E MINERAIS NO PROCESSO DE RETIFICAÇÃO**

Belo Horizonte

Agosto de 2014

Helane Lúcia Oliveira de Moraes

**ANÁLISE DA VIABILIDADE E DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE
FORMULAÇÕES DE FLUIDO DE CORTE INTEGRAL UTILIZANDO ÓLEOS
VEGETAIS E MINERAIS NO PROCESSO DE RETIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Roberto da Silva - CEFET-MG

Coorientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado - CEFET-MG

Belo Horizonte

Agosto de 2014

Morais, Helane Lúcia Oliveira de.
M827a Análise da viabilidade e das propriedades físico-químicas de formulações de fluído de corte integral utilizando óleos vegetais no processo de retificação / Helane Lúcia Oliveira de Moraes. - 2014. 137 f. : il.; tabs. ; grafs ; fotos. –
Orientador: Leonardo Roberto da Silva.
Co-orientador: Claudinei Rezende Calado.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2014.
Bibliografia.
1. Fluídos de corte. 2. Óleos vegetais - Indústria. 3. Propriedades físico-químicas. 4. Termogravimetria. 5. Recursos naturais renováveis. 6. Retificação. I. Silva, Leonardo Roberto da. II. Calado, Claudinei Rezende. III. Título.

CDD: 621.182



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**"AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE E DAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA DE
FORMULAÇÕES DE FLUÍDO DE CORTE INTEGRAL
UTILIZANDO ÓLEOS VEGETAIS E MINERAIS
NO PROCESSO DE RETIFICAÇÃO"**

Autora: Helene Lúcia Oliveira de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Roberto da Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Leonardo Roberto da Silva

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG (DEMAT)



Prof. Dr. Claudinei Resende Celado

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG (DEQU)



Prof. Dr. Angélica de Melo Ferreira

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG (DEQU)



Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG (DEQU)

Belo Horizonte, 22 de Agosto de 2014.

Às minhas duas jóias Izabelinha e Geovaninha que iluminam minha vida com seu sorriso a cada manhã. A todos que realmente contribuíram para minha vitória.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me dar disposição, saúde, iluminar-me com sua força suprema e fortalecer-me permitindo superar toda dor e obstáculos para realizar este trabalho. A Ele dedico toda honra glória e louvor, pois sempre foi e será a fonte de todo o conhecimento e sabedoria.

A toda a minha família pelo amor, carinho e compreensão pelas horas ausentes em especial as minhas dádivas de Deus Bella e Banna,...

Ao meu orientador, Leonardo Roberto da Silva, pela dedicação, atenção, paciência e acompanhamento constante, onde mesmo diante dos obstáculos encontrados não mediu esforços para que este trabalho fosse realizado.

Ao meu coorientador, Claudinei Rezende Calado, pelo apoio, entusiasmo e incentivo, confiança e ensinamentos transmitidos.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais em especial ao Joel Romano pela ajuda e disposição constante para a viabilização de diversos ensaios, pelo bom humor e brincadeiras enfim pela amizade. Ao Paulo e Bruno pela atenção e brincadeiras. A Ivete pela graciosidade e gentileza constante.

Ao Departamento de Química do CEFET MG, em especial, ao Alisson e Késsia, pela gentileza, atenção e disposição em realizar as análises de TG. Aos bolsistas (Camila, Nathália, Marina, Izabela, Cintia, Felipe), a Luciana, Hugo e Evanilton pela ajuda constante nos ensaios realizados.

As minhas amigas especiais Ana, Jaqueline, Sandra e Liliane pela atenção, amizade, inteligência, paciência, pelas conversas, apoio e conselhos concedidos.

As empresas Chemtura e Miracema-Nuodex por cederem materiais para a realização do trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio a pesquisa e ao CEFET/MG pela bolsa de Mestrado e suporte instrumental.

A todos que, de alguma forma, direta ou indireta, colaboraram na realização deste trabalho e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer meu agradecimento.

RESUMO

A pesquisa incide no estudo comparativo, caracterização e monitoramento de matrizes vegetais de óleo de soja com e sem aditivos como fluido de corte no processo de retificação, visando sua utilização e substituição de óleos minerais parafínicos nas indústrias de metal-mecânica, propiciando benefícios socioeconômicos e ambientais ao país. A investigação preliminar para seleção dos óleos incide nas variáveis: rugosidade, temperatura, formação de fumaça, espuma e odor. Para a caracterização utilizou-se: ponto de fulgor, viscosidade, índice de acidez, refração de iodo e saponificação, corrosão a lâmina de cobre, curva de resfriamento, ângulo de contato e análise termogravimétrica. O desempenho da matriz experimental foi avaliado a partir da retificação de corpos de prova com variação das condições de usinagem (condição 1: 1,2mm/min x 6 ciclos; condição 2: 0,8mm/min x 9 ciclos; condição 3: 1,2mm/min x 36 ciclos de corte) cujo volume removido foi de aproximadamente $27,8 \times 10^4 \text{mm}^3$ durante 600h e $55,7 \times 10^4 \text{mm}^3$, durante 720h, sendo as técnicas avaliadas: rugosidade, desgaste do rebolo, índice de acidez, refração, viscosidade, densidade e Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). E finalmente buscou avaliar o comportamento termoxidativo, mediante análise de Termogravimetria (TG e DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados de caracterização mostram que o fluido Mineral apresenta baixos valores para: ponto de fulgor, viscosidade, densidade, ângulo de contato, pouca capacidade de resfriamento, elevado índice de acidez e corrosividade. Já as matrizes vegetais, de maneira geral apresentam menor índice de acidez, corrosividade, maiores ponto de fulgor, viscosidade, densidade e melhor capacidade de resfriamento. Pelo FTIR observa-se pequenos indícios de oxidação mediante o aumento da área da banda e sua integralização na região entre $806\text{-}1540\text{cm}^{-1}$ (C-H) e $1550\text{-}1860\text{cm}^{-1}$ (C=O). Quanto ao comportamento termoxidativo, percebe-se que o óleo Mineral degrada em temperatura mais baixa e cineticamente mais rápido do que os óleos vegetais indicando maior estabilidade térmica dos óleos vegetais. Quanto a rugosidade, os menores valores obtidos são: para a condição 1 o fluido Mineral e para condição 2 e 3 a matriz Mix 1. Já para o ensaio de desgaste de rebolo o melhor desempenho foi para o Mix 1 nas condições 1 e 3 e do Mineral para condição 2. Estes resultados sinalizam a viabilidade do uso de óleos vegetais como alternativa para a utilização dos óleos minerais, e que suas propriedades podem ser

melhoradas mediante o uso de aditivos. De maneira geral a matriz Mix 1, apresentou melhor desempenho nas variáveis analisadas. Características significativas como menor toxicidade, fontes renováveis e biodegradáveis, vem a somar para sua utilização no processo de retificação, contribuindo assim para uma manufatura ecologicamente correta.

Palavras-chave: Fluido de corte integral. Óleos vegetais. Características físico-química. Comportamento termoxidativo. Formulações renováveis. Processo de retificação. Manufatura ecologicamente correta.

ABSTRACT

The research focuses on comparative characterization study and monitoring of vegetable matrices of soybean oil with and without additives such as cutting fluid in grinding and to its use and replacement of paraffinic mineral oils in metal-mechanical industries, providing socioeconomic and environment benefits to the country. Preliminary investigation for selection of oils focuses on variables: roughness, temperature, formation of smoke, foam and smell. For the characterization was used: flash point, viscosity, acid value, saponification and index refraction, copper strip corrosion, cooling curve, the contact angle and thermal gravimetric analysis. The performance of the experimental matrix was evaluated from the grinding of specimens with varying machining conditions (condition 1: 1,2 mm/min x 6 cycles; condition 2: 0,8 mm/min x 9 cycles; condition 3: 1,2 mm/min x 36 cutting cycles) whose amount removed was approximately $27,8 \times 10^4 \text{mm}^3$ and $55,7 \times 10^4 \text{mm}^3$ during 600h for 720h, and the techniques evaluated: roughness, wheel wear, acid value, refraction, viscosity, density and infrared spectroscopy (FTIR). And finally sought to evaluate the termoxidativo performance by Thermogravimetry analysis (TG and DTG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The results of characterization show that the Mineral fluid presents lower values for: flash point, viscosity, density, contact angle, low cooling capacity, high level of acidity and corrosiveness. Already vegetable matrices, generally have lower acidity index, corrosivity, higher flash point, viscosity, density and better cooling capacity. Observed by FTIR little evidence of rust by increase in the area of the band and in the region between its payment $806-1540 \text{cm}^{-1}$ (CH) and $1550-1860 \text{cm}^{-1}$ (C = O). Regarding termoxidativo behavior, it realizes the Mineral oil degrades at a lower temperature and kinetically faster than vegetable oils indicating greater thermal stability of vegetable oils. Regarding the surface roughness, the lower values are obtained: for condition 1, Mineral fluid and condition 2 and 3 the matrix Mix 1. To the wheel wear the better performance was for Mix 1 conditions 1 and 3 and Mineral to condition 2. These results indicate the feasibility of using vegetable oil as an alternative to the use of mineral oils, and that its properties can be improved by the use of additives. In general, the Mix 1 matrix showed better in variables analyzed. Significant features such as lower toxicity, renewable and biodegradable sources, comes to add to its use in grinding, thus contributing to an environmentally friendly manufacturing.

Keywords: Cutting fluid full. Vegetable oils, Physico-chemical characteristics, Termoxidativo behavior, Formulations renewable, Rectification process, Manufacturing environmentally correct.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos fluidos de corte.	23
Figura 2 - Perfil estrutural de cada classe dos óleos básicos minerais.	27
Figura 3 - Faixa da temperatura de atuação dos aditivos de extrema pressão.....	28
Figura 4 - Maiores produtores de óleos vegetais.....	30
Figura 5 - Produção mundial de óleos vegetais, 2012.....	31
Figura 6 - Produção de oleaginosa em todo o território brasileiro.	31
Figura 7 - Reação de formação da molécula de triglicerídeo.....	32
Figura 8 - Esquema de alinhamento das moléculas de óleos vegetais e minerais ...	33
Figura 9 - Estrutura química geral de triglicerídeo (óleo de milho).....	37
Figura 10 - Etapas da auto-oxidação	39
Figura 11 - Posições na cadeia graxas mais propensas a oxidação.	40
Figura 12 - Lamina do conjunto padrão ASTM D 130.....	52
Figura 13 - Efeito indutivo do oxigênio na carbonila	55
Figura 14 - Frequência de algumas carbonilas.....	55
Figura 15 - Relação entre o molhamento e o ângulo de contato.	58
Figura 16 - Rugosidade média R_a	60
Figura 17 - Estrutura do aditivo de extrema pressão Liovac 90.....	71
Figura 18 - Classificação de éster de ácido fosfórico encontrado no Liovac 200.....	71
Figura 19 - Estrutura do antioxidante Lowinox HD98- LA PW	71
Figura 20 - Estrutura do antioxidante Naugalube 438 – L	71
Figura 21 - Etapas gerais para experimentação: Processos x Ensaios.	74
Figura 22 - Diagrama do teste piloto para escolha da melhor base para o fluido.	75
Figura 23 - Fatores limitantes para escolha do fluido de corte.	76
Figura 24 - Propriedades avaliadas para escolha da matriz.	77
Figura 25 - Monitoramento dos fluidos utilizados no processo de retificação.	79
Figura 26 - Métodos para avaliação da estabilidade térmica oxidativa.	79
Figura 27 - Fitas de cobre após ensaio de corrosividade dos óleos vegetais e mineral.....	84
Figura 28 - Fitas de cobre após ensaio de corrosividade dos óleos aditivados.	89
Figura 29 - Imagens obtidas na análise do ângulo de contato.....	92
Figura 30 - Curva de resfriamento em função da temperatura por tempo para as matrizes e do fluido de corte Mineral.....	95

Figura 31 - Temperatura de aquecimento dos corpos de prova nas condições de usinagem 1, 2 e 3 em cada matriz utilizada.	96
Figura 32 - Monitoramento do índice de acidez para os fluidos no processo de retificação após 600 e 720 horas.	99
Figura 33 - Monitoramento do índice de refração para os fluidos no processo de retificação após 600 e 720 horas.	102
Figura 34 - Viscosidade dos fluidos utilizados em 0 hora e após 600 e 720 horas de uso no processo de retificação.	104
Figura 35 - Densidade dos fluidos utilizados em 0 hora e após 600 e 720 horas de uso no processo de retificação.	106
Figura 36 - Rugosidade (Ra) para as condições de usinagem 1, 2 e 3 durante 600 e 720 horas de uso nas diversas matrizes monitoradas.	108
Figura 37 - Desgaste de Rebolo (DR) para as condições de usinagem 1, 2 e 3 durante 600 e 720 horas uso nas diversas matrizes monitoradas.	111
Figura 38 - Espectros de FTIR do fluido Mineral, Mix 1 e 2, Óleo de Soja e Milho com e sem aditivos, antes de serem utilizados no processo de retificação.	112
Figura 39 - Espectros de FTIR das matrizes, Milho e Milho 5 monitoradas no processo de retificação.	113
Figura 40 - Espectros de FTIR das matrizes monitoradas no processo de retificação.	114
Figura 41 - Perfil termogravimétrico da seleção, aditivação e monitoramento das matrizes utilizadas no processo de retificação.	120
Figura 42 - Curvas DSC T (on set) das matrizes utilizadas no processo de retificação.	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade biodegradada para diferentes tipos de fluidos.	29
Tabela 2 - Composição relativa de diferentes óleos vegetais, após hidrólise.	34
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas de óleos vegetais.	35
Tabela 4 - Principais contaminantes presentes nos fluidos de corte	49
Tabela 5 - Posição espectral e atribuição das bandas investigadas durante processo oxidativo.	56
Tabela 6 - Técnicas para caracterização das análises físico-químicas.	63
Tabela 7- Identificação das amostras aditivadas utilizadas na pesquisa.	72
Tabela 8 - Condições de usinagem utilizadas	73
Tabela 9 - Composição química do aço ABNT 4340 em %.	73
Tabela 10 - Critérios estabelecidos para propriedades avaliadas no processo.	76
Tabela 11 - Matriz experimental - Incorporação de aditivos	77
Tabela 12 - Propriedades físicas e acabamento superficial avaliados no processo de retificação.	80
Tabela 13 - Caracterização físico-química e rugosidade das matrizes	82
Tabela 14 - Caracterização e rugosidade do óleo de soja e milho aditivados.	86
Tabela 15 - Angulo de contato de fluidos utilizados no processo de retificação	90
Tabela 16 - Comparação entre o tempo de resfriamento das matrizes.	94
Tabela 17 - Temperatura de aquecimento dos corpos de prova nas condições de usinagem 1, 2 e 3 em cada matriz utilizada.	96
Tabela 18 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 3) do Índice de Acidez (% mg.g ⁻¹) dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.	98
Tabela 19 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 3) do índice de refração dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.	101
Tabela 20 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 3) da viscosidade (Cst) a 40°C dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.	103
Tabela 21 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 3) da densidade (g.cm ⁻³) a 25°C dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.	105

Tabela 22 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 24) da rugosidade Ra (μm) dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.	107
Tabela 23 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 8) do desgaste de rebolo parâmetro Rugosidade – Pt (μm) dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.	110
Tabela 24 - Valores da diferença entre as áreas das bandas mencionadas no espectro de infravermelho.....	115
Tabela 25 - Dados termogravimétrico da seleção, aditivção e monitoramento das matrizes utilizadas no processo de retificação.	117
Tabela 26 - Dados calorimétricos dos fluidos vegetais e mineral utilizados no processo de retificação.	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM = American Society for Testing and Materials

DIN = Deutsches Institut für Normung e. V

DSC = Calorimetria exploratória diferencial

cut-off = Comprimento de medição

FTIR = Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

M = Molar

Ra = Rugosidade média

rpm = Rotação por minuto

Rt = Rugosidade máxima

T(on set) = Temperatura inicial de oxidação

TAGS = Triacilgliceróis

TGA = Termogravimetria

USDA = United States Department of Agriculture

π = Ligação pi

σ = Desvio padrão

W/m².K = Condutividade térmica

cSt = Viscosidade centiStokes

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	7
ABSTRACT.....	9
SUMÁRIO	16
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Processos de retificação	22
3.2 Tipos de fluidos de corte	22
3.2.1 Fluidos de corte miscíveis em água – Emulsões	23
3.2.2 Fluidos semissintéticos e sintéticos	24
3.2.3 Fluidos gasosos	25
3.2.4 Fluidos de corte puros – Óleo Integral Mineral	26
3.2.5 Óleos vegetais.....	30
3.2.5.1 Óleo de soja	35
3.2.5.2 Óleo de canola	36
3.2.5.3 Óleo de milho	37
3.3 Estabilidade do óleo vegetal.....	38
3.4 Função do fluido de corte nos processos de usinagem	41
3.5 Produção sustentável na indústria metal-mecânica	42
3.6 Propriedades dos fluidos de corte	43
3.7 Aditivos para fluidos de corte.....	45
3.8 Efeitos dos fluidos de corte ao operador da máquina	47
3.9 Descarte dos fluidos de corte	48
3.10 Técnicas de caracterização	50
3.10.1 Índice de acidez total.....	50
3.10.2 Índice de iodo pelo método de Wijs	50
3.10.3 Índice de saponificação	51
3.10.4 Índice de refração.....	51
3.10.5 Corrosão à lâmina de cobre	52
3.10.6 Viscosidade	52

3.10.7	Análise termogravimétrica (TG)	53
3.10.8	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	53
3.10.9	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	54
3.10.10	Ponto de fulgor	56
3.10.11	Densidade	56
3.10.12	Curva de resfriamento	57
3.10.13	Ângulo de contato	58
3.10.14	Rugosidade	58
3.10.15	Desgaste do rebolo	60
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	62
4.1	Técnicas de caracterização físico-químicas	62
4.1.1	Índice de acidez	63
4.1.2	Índice de iodo	64
4.1.3	Índice de saponificação	64
4.1.4	Índice de refração	65
4.1.5	Densidade a 25°C	66
4.1.6	Ponto de fulgor	66
4.1.7	Viscosidade	66
4.1.8	Corrosão da lamina de cobre	67
4.1.9	Curvas de resfriamento	67
4.1.10	Rugosidade	67
4.1.11	Desgaste do rebolo	68
4.1.12	Análise termogravimétrica (TG)	68
4.1.13	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	69
4.1.14	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	69
4.1.15	Ângulo de contato	70
4.2	Materiais utilizados	70
4.3	Condições de ensaio	72
4.4	Planejamento dos ensaios	74
4.5	Desempenho das matrizes utilizadas no processo de retificação	78
4.6	Estabilidade térmica e oxidativa dos óleos vegetais e mineral	79
4.7	Análise estatística	79
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
5.1	Escolha da melhor matriz para o processo de retificação	80
5.2	Caracterização físico-química dos óleos vegetais e mineral	81
5.3	Caracterização físico-química das matrizes aditivadas	85

5.4	Ângulo de contato	90
5.5	Curva de resfriamento e temperatura de aquecimento	93
5.6	Avaliação do desempenho da melhor matriz no processo de retificação	97
5.6.1	Índice de acidez	97
5.6.2	Índice de refração.....	99
5.6.3	Viscosidade	102
5.6.4	Densidade	104
5.6.5	Rugosidade	106
5.6.6	Desgaste do rebolo	108
5.6.7	Espectroscopia de infravermelho – FTIR.....	111
5.7	Avaliação da estabilidade termo oxidativa	116
5.7.1	Termogravimetria - TG/DTG	116
5.7.2	Calorimetria exploratória diferencial – DSC	121
6.	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

1. INTRODUÇÃO

O grande volume de fluidos de corte de origem mineral consumidos nas indústrias de processamento metal-mecânica acarreta um grande prejuízo ambiental em função do elevado potencial tóxico e da sua baixa biodegradabilidade. Dentre as principais doenças originadas pelo contato prolongado dos fluidos de corte constituídos por base mineral, estão os problemas respiratórios, epidemiológicos que afetam a saúde dos operadores, além da contaminação do meio ambiente devido à disposição incorreta e às vezes prematura destes fluidos (OLIVEIRA; ALVES, 2006).

A necessidade cada vez maior de uma técnica de produção não agressiva ao meio ambiente e de um produto que apresente facilidade para sua disposição final tem justificado a demanda por uma alternativa ao processo de usinagem com fluidos de corte (SAHM; SCHNEIDER, 1996; DUNLAP, 1997; KLOCKE et al., 1998; MACHADO; DINIZ, 2000; SILVA et al., 2007).

Em 2009, estimou-se que cerca de 39 milhões de toneladas de fluidos de corte foram utilizadas em máquinas ferramentas ao redor do planeta. Além disso, prevê-se um aumento projetado de 1,2% para esta década. Deste montante, aproximadamente, 85% são óleos derivado de petróleo. Pode-se afirmar que o consumo de água potável pelas indústrias de usinagem é excessivo e muitas empresas não realizam o descarte de maneira adequada, causando danos ao meio ambiente, muitas vezes, de maneiras irreparáveis (PUSAVEC, et al., 2010).

A tendência mundial é produzir peças cada vez mais sofisticadas, com elevado grau de tolerância geométrica, dimensional e acabamento superficial, com baixo custo e sem poluir o meio ambiente. O uso de fluidos de corte no processo de retificação tem como principais objetivos lubrificar e refrigerar a zona de corte, remover os cavacos da região, limpar a superfície do rebolo e minimizar a corrosão da máquina e seus componentes. Os fluidos de corte são aplicados na zona de retificação para diminuir a geração de calor (SILVA et al., 2007).

Denominam-se óleos básicos minerais, os óleos oriundos da indústria petrolífera obtidos por destilação do petróleo seguida das etapas de refino, de forma que suas propriedades dependem substancialmente da natureza do óleo cru (parafínico ou naftênico, dependendo da classe de hidrocarboneto predominante) (CARRETEIRO; MOURA, 1998).

A sua inerente toxicidade e a natureza não bioestável, tornam os óleos de base mineral uma constante ameaça ecológica ao solo e as grandes reservas e mananciais (PUSAVEC et al., 2010).

Óleos de base sintética possuem baixa capacidade de lubrificação e uma maior capacidade de refrigeração que as demais bases. Por não serem biodegradáveis, seu uso deve ser considerado de elevado risco ao meio ambiente, uma vez que as empresas que não apresentam sistemas de gerenciamento eficazes, não proporcionam o descarte correto desses componentes (GONZÁLEZ, 2011 apud GONÇALVES, 2013).

Existe uma demanda crescente para o desenvolvimento de fluidos de corte ambientalmente amigável tendo como base diversos óleos vegetais, por se tratarem de matrizes obtidas de fonte renovável. A maioria dos trabalhos publicados mencionam o óleo de soja, milho e de mamona como possíveis candidatos. Há um enorme potencial para a utilização de óleos vegetais como fluidos de corte no setor de fabricação (SINGH, 2006). No entanto, poucos estudos referentes ao comportamento reológico e tribológico de óleos vegetais têm sido reportados na literatura (SANTOS et al., 2005; ENCINAR et al., 2002; GONÇALVES, 2013).

Os óleos vegetais são de particular interesse para o Brasil, onde existe uma grande diversidade de óleos vegetais, sendo o nosso país um dos maiores produtores mundiais desse tipo de óleo, principalmente o de soja. A característica de biodegradabilidade, alto ponto de fulgor (>300°C) e a possibilidade de se aumentar o tempo de vida útil, são os pontos mais relevantes que podem ser abordados para o utilização do óleo de soja para esta aplicação (FOFANA et al., 2010).

Todas as considerações relativas às análises das aplicações dos óleos de base mineral, vegetal e sintética nos processos de usinagem, devem salientar e viabilizar os fatores econômicos, técnicos e ambientais, sendo estes os pilares da manufatura sustentável.

1.1 Justificativa da pesquisa

A fim de minimizar os impactos causados ao meio ambiente pelo uso de produtos e subprodutos derivados do petróleo, tem-se aumentado atualmente o número de pesquisas que empregam produtos alternativos a fim de reduzir esta dependência.

O Brasil já tem participado desse esforço mundial, sobretudo na geração de energia. No entanto, observa-se o aumento nas necessidades do uso de óleos industriais, e o consumo de óleos minerais, devido principalmente, a falta de investimento no setor. Este panorama incentiva a importação de bases minerais para óleos industriais.

Uma boa opção para reverter esta tendência é a substituição da base mineral por bases vegetais. Com o advento de novas tecnologias sustentáveis a utilização de bases vegetais para óleos industriais traz muitos benefícios ao país com o desenvolvimento de tecnologias próprias, esta situação agrega valor a produtos típicos nacionais, em uma perspectiva sustentável. O uso de bases vegetais pode gerar empregos em todos os níveis sociais da população, promover o desenvolvimento no interior do Brasil e melhor distribuição de renda.

Em se tratando do meio ambiente os ganhos são extremamente positivos com o uso de bases vegetais, por se tratar de recursos renováveis, menos tóxicos, e biodegradáveis. Já em relação a manipulação do produto observa-se melhorias principalmente por se tratar de um produto menos tóxicos.

Diante deste quadro, faz-se necessário o estudo das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos óleos vegetais, bem como sua incorporação aos óleos minerais a fim de obter um produto que atenda as variáveis relacionadas ao processo de retificação e que seja amigável ambientalmente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo principal investigar as propriedades físico-químicas, a estabilidade térmica e oxidativa de óleos vegetais visando desenvolver formulações de fluido de corte obtido de fontes renováveis a ser utilizado no processo de retificação, sendo seu desempenho avaliado mediante comparação com um fluido de corte comercial integral de origem mineral parafínico.

2.2 Objetivos Específico

- Selecionar e caracterizar diversos óleos vegetais e minerais mediante ensaios físico-químicos.
- Comparar os resultados das análises físico-químicas verificando a similaridade dos resultados obtidos entre os óleos vegetais e do óleo mineral parafínico comercial.
- Otimizar o desempenho e estabilidade dos óleos vegetais por meio de aditivação.
- Avaliar o desempenho da matriz experimental no processo de retificação por meio da inspeção da rugosidade, desgaste do rebolo, índice de acidez, índice de refração, densidade, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e viscosidade como fatores de resposta.
- Investigar o comportamento térmico e a estabilidade oxidativa através da Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das melhores formulações.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos de retificação

A usinagem é o processo no qual uma ferramenta de corte remove material a partir da superfície de um corpo menos resistente, por meio da aplicação de força e movimento (AGGARWAL et al., 2008). Dentre as operações de usinagem a retificação é um dos métodos mais tradicionais e importantes por conferir à peça a qualidade superficial e dimensional adequada, os quais, de acordo com Bianchi et al. (2011), são fatores de extrema importância quanto ao desempenho gerado pelo processo. O processo de retificação é normalmente utilizado como operação final da linha de produção de componentes de alta precisão, o que torna esta operação, segundo Xião et al. (1992) o mais oneroso de todo processo de fabricação.

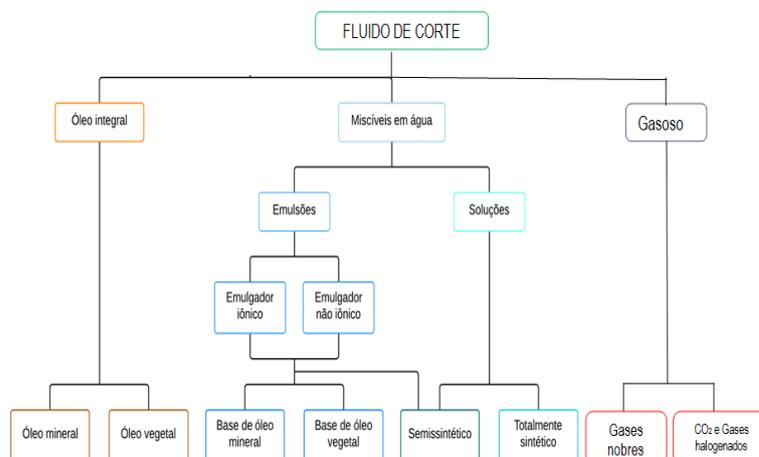
De acordo Webster et al. (2002), a considerável demanda pela aplicação de fluidos de corte nas operações de retificação é atribuída à necessidade de qualidade superficial e manutenção da vida útil da ferramenta.

De uma maneira geral as operações de acabamento representam uma fase crítica e cara dos processos de produção, pois requerem um trabalho intenso e preciso por parte de seus operadores. Estima-se que estas operações representam cerca de 15% do custo total de fabricação e qualquer falha durante esta etapa pode comprometer a qualidade da peça (GORANA et al., 2004).

3.2 Tipos de fluidos de corte

Segundo Runge e Duarte (1990); Hilsdorf et al. (2004), os fluidos de corte são formulados a partir de diferentes fluidos básicos, podendo ser dividido em três tipos, os oleosos, aquosos e gasosos de acordo com a Figura 1.

Figura 1 – Classificação dos fluidos de corte.



Fonte: adaptado GOMES; VASCONCELOS, 2005.

Nota-se a inexistência de um fluido com características universais, que atenda a todas as exigências no processo, o usuário deve se orientar para saber qual característica lhe proporcionará o melhor custo/benefício para suas condições de trabalho (LI, 2003). Vale ressaltar que no desenvolvimento de fluidos de corte, a melhoria de certas qualidades pode ser conseguida com a utilização de aditivos, no entanto, observa-se que estes poderão influenciar em perdas de outras propriedades como adesividade, corrosão, viscosidade dentre outras (OZCELIK et al., 2013).

3.2.1 Fluidos de corte miscíveis em água – Emulsões

Segundo Wei et al. (2003), emulsão caracteriza-se pela mistura de dois líquidos imiscíveis: um de estrutura polar (água) com outro apolar (óleo), promovida por intermédio de surfactantes tensoativos (emulsificantes) e aditivos. Possuindo esta composição, os fluidos de corte também são conhecidos como óleos solúveis. Embora seja empregado o termo “óleo solúvel”, este tipo de óleo não se dissolve na água, mas forma uma emulsão (SKOLD; MISRA, 2000).

Segundo El Baradie (1996a), óleos emulsionáveis são chamados de óleo solúvel, emulsão ou fluidos emulsionáveis. Uma emulsão é uma suspensão com gotículas de óleo em água que se mantém dissolvidas por um agente emulsificante e mantém as partículas dispersas em água por um longo período de tempo. Óleos emulsionáveis combinam as propriedades de lubrificação e prevenção de ferrugem com excelentes propriedades de resfriamento (MUNIZ, 2008). Emulsões, com suas

propriedades de lubrificação e refrigeração, são mais efetivamente utilizadas para operações de corte de metal com altas velocidade de corte e baixa pressão acompanhada de geração considerável de calor (GONÇALVES, 2008).

As propriedades físico-químicas das emulsões podem ser melhoradas, segundo Maia et al. (2007), pela seleção criteriosa dos aditivos, tais como biocidas, antiespumantes, emuladores, anticorrosivos dentre outros. Contudo, as características lubrificantes e refrigerantes também podem ser alteradas por meio de da concentração de água, que vai depender das necessidades do processo.

3.2.2 Fluidos semissintéticos e sintéticos

Fluidos semissintéticos são fluidos que contêm uma pequena quantidade de óleo mineral. São usados misturados em água, na qual formam emulsões muito finas (microemulsão). Um termo mais apropriado para este tipo de fluido de corte seria óleo solúvel com baixo teor de óleo mineral (GONÇALVES, 2008).

El Baradie (1996b) cita que fluidos semissintéticos combinam algumas das melhores qualidades de fluidos químicos e óleos emulsionáveis. As vantagens e limitações são semelhantes aos descritos para fluidos sintéticos, exceto que os fluidos semissintéticos têm melhor propriedades lubrificantes do que os fluidos sintéticos e apresentam melhor controle a ferrugem do que os óleos emulsionáveis.

Os fluidos sintéticos não são derivados do petróleo, mas produzidos em laboratório a partir de óleos vegetais (base éster) e de óleos minerais (base polimérica). São resultados da reação entre óleo vegetal, álcool e um ácido formando o éster (KREVALIS, et al., 1994; RUDNICK; SCHUBKIN, 1999). Os fluidos sintéticos são chamados de refrigerantes químicos ou soluções verdadeiras e apresentam boas propriedades refrigerantes e proteção anticorrosivas e alto poder de remoção de calor (GONÇALVES, 2008).

Segundo Sales (1999) os fluidos sintéticos são constituídos por substâncias químicas que formam uma solução com água. Consistem de sais orgânicos e inorgânicos, aditivos de lubricidade, biocidas e inibidores de corrosão entre outros adicionados à água. Apresentam uma vida útil maior uma vez que são menos propensos a sofrerem mudanças provocadas por bactérias e reduzindo assim o número de trocas da máquina. Formam soluções transparentes, resultando em boa visibilidade do processo de corte. Possuem agentes umectantes que melhoram

bastante as propriedades refrigerantes da solução e são estáveis mesmo em água dura.

De acordo com Rudnick e Schubkin (1999) o fato de o fluido sintético ser composto por moléculas que são uniformes no peso e na forma faz com que sua temperatura de vaporização seja muito mais elevada (mais de 300°C) quando comparada com a do fluido de corte convencional, onde a temperatura de evaporação começa em torno de 150°C. Sendo assim os fluidos sintéticos apresentam resistência superior, quando comparado aos óleos de base mineral. A capacidade de lubrificação dos óleos sintéticos de base de polímeros se dá pelo diâmetro uniforme dos polímeros do óleo, que permite que deslizem mais facilmente uns sobre os outros.

No entanto, existem várias pesquisas que comprovam que os fluidos sintéticos de base polimérica agredem diretamente a estrutura da máquina-ferramenta e são nocivos ao operador (EISENTRAEGER et al., 2002). Em função da sua complexidade química são considerados mais poluentes, tóxicos ao operador de máquina e seus resíduos são de difícil tratamento (GOMES; VASCONCELOS, 2005).

3.2.3 Fluidos gasosos

Para El Baradie (1996a) os fluidos gasosos apresentam vantagens quando a penetração de fluidos de corte nas operações é um problema, sendo a usinagem a seco a melhor opção. Porém os gases tem baixa capacidade de refrigeração quando comparados a líquidos. Gases como argônio, hélio, nitrogênio e alguns gases halogenados são utilizados para prevenir a oxidação de peças, mas os altos custos destes gases tornam o processo inviável economicamente. Como consequência, são utilizados em lugares onde não seja possível a aplicação dos lubrificantes líquidos convencionais (HILSDORF et al., 2004).

Conforme Silva, Bianchi e Oliveira (2005) apud Gonçalves (2008), substâncias como CO₂, gasoso à temperatura e pressão ambiente, podem ser comprimidos e injetados na região de corte promovendo sua refrigeração, entretanto, grandes variações de temperatura devem ser evitados, visando impedir distorções nas peças, surgimento de tensões residuais e etc.

Observa-se uma tendência com o objetivo de reduzir ou até mesmo eliminar totalmente a dependência dos fluidos de corte podendo ser considerado como uma alternativa “limpa” para os fluidos de corte convencionais (GONÇALVES, 2008).

3.2.4 Fluidos de corte puros – Óleo Integral Mineral

São fluidos de corte que não apresenta afinidade com a água. Podem ser chamados também de fluidos integrais. São encontrados numa variedade muito grande em relação a sua viscosidade e níveis de aditivação. São compostos capazes de formar películas oleosas, lubrificantes e aderentes. Em geral, apresentam-se de origem mineral, vegetal ou sintética e podem ser utilizados no estado puro ou aditivado (RUNGE; DUARTE, 1990).

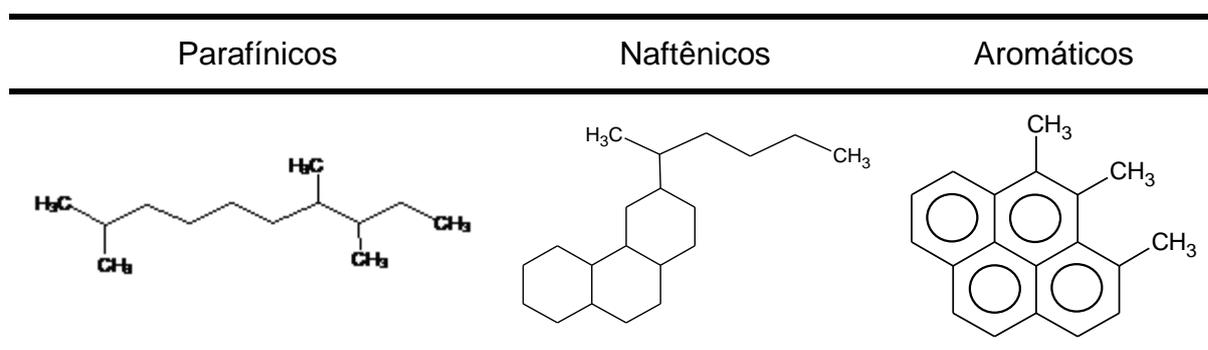
A maioria dos óleos minerais é base parafínica (derivam do refinamento do petróleo cru com alto teor de parafinas, compostos aromáticos policíclicos) e, caso essas estruturas não sejam destruídas durante o processo de formação do óleo por meio de forte hidrogenação, podem causar danos à saúde, como câncer e dermatites (BALTANÁS et al., 2010). Esses óleos apresentam excelentes propriedades lubrificantes, boas propriedades anticorrosivas, longa vida útil, porém tem menor poder refrigerante, quando comparado aos fluidos solúveis em água (EL BARADIE, 1996a). Os fluidos integrais são preferencialmente empregados em operações que necessitam de boa capacidade lubrificante, e são basicamente compostos por óleos minerais, agentes antioxidante, agentes de extrema pressão e agentes de oleosidade (LI, 2003).

Para Gomes et al. (2009), o aspecto lubrificante do óleo mineral proporciona menores forças de corte no processo de retificação, fazendo com que o coeficiente de atrito seja reduzido. Este aspecto contribui para o aumento da vida útil da ferramenta, melhor acabamento e integridade da superfície usinada. De acordo com Runge e Duarte (1990), o fluido integral é utilizado conforme indicação do fabricante, não requerendo alterações em sua composição. Entretanto, estes óleos se diferenciam pelo tipo de aplicação específica, já que podem ser encontrados em uma ampla gama de viscosidade e aditivação.

Os óleos brutos naturais são misturas extremamente complexas constituídas predominantemente por hidrocarbonetos, e menores frações de compostos orgânicos nitrogenados, sulfurados oxigenados e metais na sua constituição (LAWAL et al., 2012). Denominam-se óleos básicos minerais os óleos oriundos da

indústria petrolífera obtidos por destilação do petróleo seguida das etapas de refino, de forma que suas propriedades dependem substancialmente da natureza do óleo cru (CARRETEIRO; MOURA, 1998). Em geral, os óleos básicos minerais constituem a matéria-prima fundamental para a produção de vários tipos de produtos lubrificantes, tais como: lubrificantes automotivos, lubrificantes para sistemas hidráulicos, óleos de turbina, lubrificantes para mancais e compressores, óleos isolantes, fluidos de corte e graxas lubrificantes (AGGARWAL et al., 2008). Segundo Muniz (2008), os óleos básicos minerais são os mais empregados na formulação de óleos lubrificantes e podem ser divididos em três classes, conforme demonstrado na Figura 2.

Figura 2 – Perfil estrutural de cada classe dos óleos básicos minerais.



Fonte: adaptado RUDNICK; SCHUBKIN, 1999.

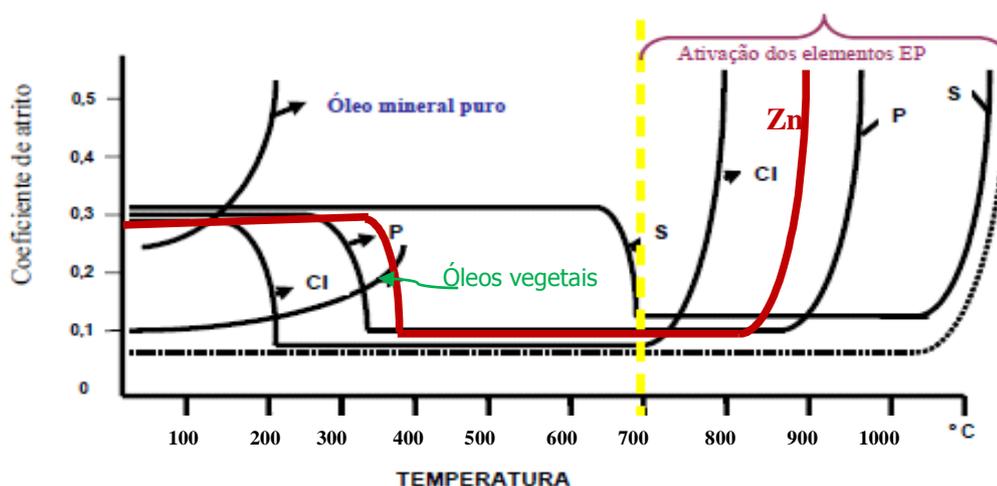
Os óleos minerais parafínicos são constituídos predominantemente de alcanos e os minerais naftênicos prevalecem os compostos cíclicos não aromáticos (cicloalcanos), já os óleos minerais aromáticos apresentam-se majoritariamente compostos aromáticos (GORANA et al., 2004). A concentração destes hidrocarbonetos nos óleos minerais irá direcionar o tipo de fluido de corte a ser utilizado. Para as operações de corte geralmente utiliza-se os óleos com alto teor de compostos parafínicos e menor teor de aromáticos.

Os fluidos de corte de base mineral são classificados em ativos e inativos. Estes dois termos referem-se meramente ao efeito do material sobre o cobre – um óleo “ativo” manchará o cobre, pois contém pequena quantidade de enxofre em estado “livre” ou dissolvido, enquanto que um óleo “inativo” não manchará o cobre, pois o enxofre é inteiramente combinado com compostos orgânicos (GONÇALVES, 2013). Os ativos contêm aproximadamente 2% de enxofre e apresentam bom desempenho de lubrificação, causando redução de atrito na área de escoamento. A classe de

óleos inativos é aquela com baixa capacidade de lubrificação. Neste caso são acrescentados aditivos com o objetivo de aumentar esta propriedade em distintas temperaturas.

Os óleos minerais são aditivados com substância que apresentam enxofre (S), fósforo (P), cloro (Cl), chumbo (Pb) e zinco (Zn). Estes aditivos são chamados de extrema pressão (EP) e atuam quando ocorre a sobrecarga, devido ao rompimento do filme lubrificante. O calor gerado provoca reação química, formando composto sólido lubrificante (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005). A Figura 3 mostra o desempenho em processo dos aditivos lubrificante (SOUZA, 2008).

Figura 3 - Faixa da temperatura de atuação dos aditivos de extrema pressão



Fonte: adaptado GONÇALVES, 2013.

O poder de lubrificação do óleo de base mineral se perde por volta de 150° (sendo o mesmo comportamento observado em óleos vegetais). O cloro atua como aditivo imediato, seguido do fósforo, que possui melhor comportamento de lubrificidade em temperaturas por volta de 300°C. O melhor desempenho para o zinco está em torno de 400°C. O enxofre (S) apresenta seu melhor comportamento de lubrificidade por volta de 700°C. Os elementos zinco (Zn) e fósforo (P) são adicionados juntamente e formam um composto ditiofosfato de zinco (ZDDTP) o qual age como lubrificante e anti-oxidante (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005). Sais de potássio são responsáveis por formar um sabão protegido sobre a face da ferramenta de corte. O cálcio (Ca) também é utilizado como aditivo formado, com o enxofre (S), os sulfonatos. Seu mecanismo consiste na formação de películas adsorvidas sobre a superfície metálica, sendo mais resistentes do que as formadas pela matéria graxa

(óleo), constituindo assim, uma barreira comparável às constituídas pelos aditivos EP convencionais (RUNGE; DUARTE, 1990; GONÇALVES, 2013). É importante salientar que os aditivos de extrema pressão também estão presentes na formulação de fluidos que utilizam o óleo de base vegetal, como também para produtos de origem sintética.

A importância econômica do óleo mineral pode ser encontrada por sua variedade de produtos possíveis obtidos a partir de petróleo bruto e refinado. A preocupação em preservar o meio ambiente levanta questões que dizem respeito aos efeitos em longo prazo do uso, derrames acidentais e eliminação intencional de produtos industriais, tais como óleos minerais, aumentando em demasia a necessidade quanto ao uso de produtos mais ecológicos (GOMES; VASCONCELOS, 2005). A Tabela 1 mostra os valores do teste de biodegradabilidade para óleos comerciais.

Tabela 1 – Quantidade biodegradada para diferentes tipos de fluidos.

Tipo de óleo	Quantidade biodegradada (% v.v⁻¹)
Óleo mineral	15 -35
Óleo altamente refinado (base mineral)	25 – 45
Óleo vegetal natural	70 – 100
Polialfaoleofinas (PAO)	5 – 30
Poli éter	0 – 25
Poliisobutileno (PIB)	0 – 25
Ftalato e éster trimeliato	5 – 80
Polióis e diésteres	55 – 100

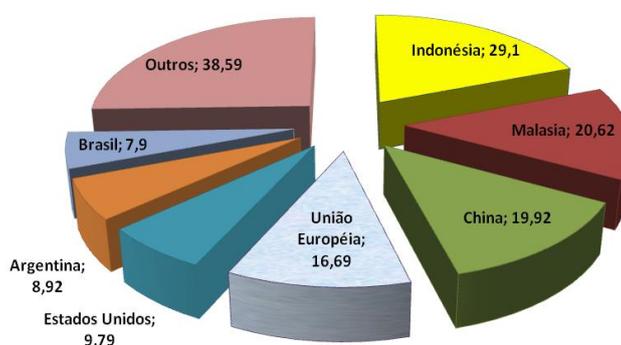
Fonte: adaptado BELINATO, 2010.

Segundo Aluyor et al. (2009), o fato dos óleos minerais apresentarem reduzida biodegradabilidade e necessitarem de processos caros e dispendiosos para sua remediação, torna-se necessário o desenvolvimento de óleos atrativos ecologicamente, sendo os óleos vegetais uma boa opção. Para um material para atuar como um lubrificante é necessário, segundo Politi et al. (2013), que apresente propriedades físico-químicas muito bem definidas, tais como viscosidade cinemática, índice de viscosidade, ponto de fulgor, índice de acidez, densidade e estabilidade oxidativa.

3.2.5 Óleos vegetais

Os óleos vegetais são obtidos de sementes oleaginosas que contenham fruto ou nozes e que possam ser extraídos por métodos que envolva pressão, extração por solventes ou a combinação dos mesmos. Estes óleos são submetidos a uma série de tratamentos físico e químico para seu refino (ALUYOR et al., 2009). Em geral, os óleos vegetais são substitutos para os óleos à base de petróleo por serem ambientalmente amigáveis, renováveis, menos tóxicos e facilmente biodegradáveis (NORRBY, 2003; MATTHEW et al., 2007). A produção de óleos vegetais na União Europeia foi estimada em 28,9 milhões de toneladas em 2012, dos quais 72% correspondem ao de canola. O consumo desse óleo para produção de biodiesel alcançou 6,9 milhões de toneladas contra apenas 2,7 milhões de toneladas para uso alimentar (USDA, 2012). A Figura 4 exibe a produção mundial de óleos vegetais, organizada em países produtores.

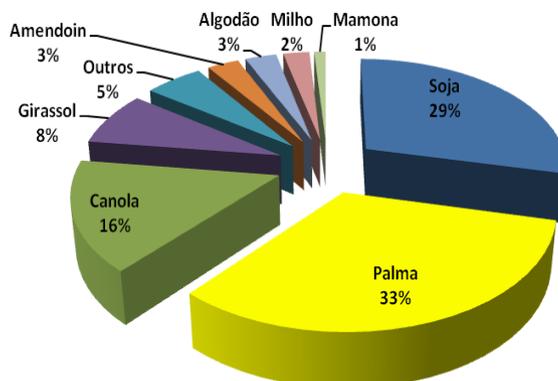
Figura 4 - Maiores produtores de óleos vegetais.



Fonte: adaptado de USDA, 2012.

Diversas são as oleaginosas que são usadas para o atendimento da demanda de óleos vegetais, mas apenas três respondem pelo equivalente a 77% do consumo. O óleo de palma, ou óleo de dendê, é o mais consumido com a representação de 33%, onde a produção está concentrada na Malásia e na Indonésia, dos quais respondem por 87% da oferta mundial. O óleo de soja é o segundo mais importante com 29%, sendo os Estados Unidos o maior produtor do grão, seguido pelo Brasil e pela Argentina. O uso de óleo de canola responde por 16% do total mundial e a União Europeia é a principal ofertante, seguida pela China e Canadá, conforme Figura 5 (USDA, 2012).

Figura 5 - Produção mundial de óleos vegetais, 2012.



Fonte: adaptado pelo autor com base em: USDA 2012.

¹ Outros óleos vegetais compreendem os de oliva, palmiste e de coco.

O Brasil é o país com maior capacidade de expansão de sua produção de oleaginosa para a produção de agroenergia em todo seu território, devido às condições climáticas e solo fértil, sem afetar a produção de alimentos e o desmatamento das áreas florestais, conforme representado na Figura 6 (TOMAS et al., 2012).

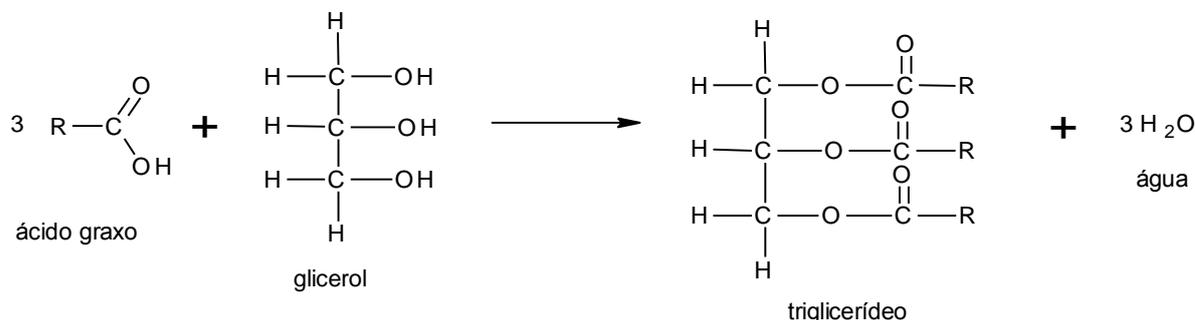
Figura 6 - Produção de oleaginosa em todo o território brasileiro.



Fonte: adaptado FERRÉS, 2003; TOMAS et al., 2012.

Óleos vegetais são compostos constituídos basicamente de triglicerídeos, obtidos pela reação entre três moléculas de ácidos graxos de cadeia longa com os grupos de hidroxilas do glicerol, tendo como produto o éster, como mostra a Figura 7 (FOX; STACHOWIAK, 2007).

Figura 7 – Reação de formação da molécula de triglicerídeo.



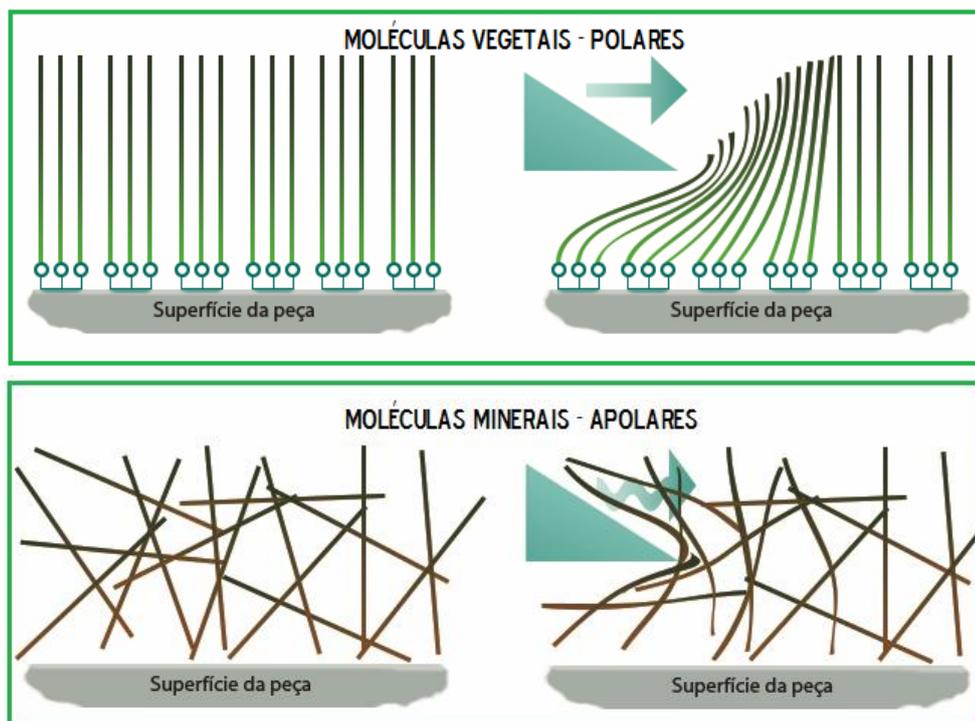
Fonte: adaptado FOGAÇA, 2013.

Os óleos vegetais naturais diferem no comprimento da cadeia e no número de ligações duplas. A composição de alguns ácidos graxos é determinada pela posição das insaturações na cadeia carbônica (MONGKOLWONGROJN; ARUNMENTTA, 2002). De acordo com Meleque et al. (2003), as propriedades físicas e químicas de um óleo vegetal estão relacionadas principalmente com o comprimento da cadeia carbônica e ao seu grau de insaturação, são insolúveis em água a temperatura ambiente e possuem consistência de líquido a sólido. Apresentam cadeias longas e insaturadas e podem ser neutralizados por ação de uma base forte, como o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio (MELO, 2010; MATOS, 2011). Os ácidos graxos são constituintes dos óleos e gorduras de reserva energética na forma de mono, di e triglicerídios. Uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. A principal consequência disso é que o produto torna-se mais ácido. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais (ALVES; OLIVEIRA, 2008).

A polaridade das moléculas de óleos provoca uma grande afinidade química com a superfície metálica, tendo como resultado a produção de filmes moleculares lubrificantes orientados, alinhados densos e homogêneos, perpendiculares à superfície do metal, que tendem a inibir o contato metal com metal, propiciando assim melhoria na propriedade antidesgaste (FUKE, 1963; HUSNAWAN et al., 2004; WOODS, 2005; KURODA, 2006; MATTEW et al., 2007; BIRESAW; MITTAL, 2011). Observa-se, assim, que os óleos de base vegetal são mais lubrificantes que os óleos minerais, o que lhes permite a utilização como lubrificante hidrodinâmico. A Figura 8

representa de maneira geral o alinhamento das moléculas de óleos vegetais e minerais.

Figura 8 – Esquema de alinhamento das moléculas de óleos vegetais e minerais



Fonte: adaptado WOODS, 2005.

Como as moléculas dos óleos vegetais são pouco polares, estas tendem a se alinhar na superfície metálica das peças devido à interação eletrostática e assim formam um filme lubrificante que tem capacidade de suportar tensões substanciais, facilitando a usinagem e, conseqüentemente, aumentando a vida das ferramentas utilizadas nas operações (WOODS, 2005; KURODA, 2006). Acredita-se, assim, que os triglicerídeos são substâncias essenciais no que se refere à capacidade de lubrificação (HELENA et al., 2001; MALEQUE et al., 2003). Desta forma, os óleos vegetais também possuem considerável capacidade lubrificante e podem ser combinados com aditivos de modo a conferir certas características necessárias para um bom fluido lubrificante (CARDOSO, 2012).

Somada aos novos métodos de cultivo, processos modernos de refino, é possível adaptar as propriedades dos óleos vegetais de forma a reduzir uma série de problemas como, resinificação, elevada viscosidade, desenvolvimento de acidez,

dentre outros (WOODS, 2005; KURODA, 2006). A reduzida estabilidade oxidativa dos óleos vegetais ocorre devido a existência de insaturações em sua cadeia principal da molécula do óleo. Formas de evitar e diminuir a velocidade destas reações químicas pode ser apresentado por meio de mudanças na estrutura dos óleos mediante a aplicação de bases semissintéticas, sintéticas e aditivação (JOSEPH et al., 2007).

A maioria dos óleos à base de plantas contem de quatro até doze diferentes ácidos graxos. A Tabela 2 mostra a estrutura de ácidos graxos de diferentes óleos vegetais. As proporções de ácidos graxos dependem não só do tipo de planta, mas também do clima, do tempo e dos nutrientes disponíveis do solo.

Tabela 2 – Composição relativa de diferentes óleos vegetais, após hidrólise.

Ácido Graxos	Soja	Milho	Canola
C14:0 – Ácido mirístico	-	-	< 0,2
C16:0 – Ácido palmístico	11,0	11,0	9,8
C16:1 – Ácido palmitoleico*	10,4	-	-
C18:0 – Ácido esteárico	4,3	1,7	1,6
C18:1 – Ácido oleico*	24,4	25,8	18,4
C18:2 – Ácido linoléico*	51,6	59,8	16,8
C18:3 – Ácido linolênico*	7,7	1,1	6,5

*Ácidos graxos insaturados - Fonte: adaptado SHASHIDHARA; JAYARAM, 2010.

Observa-se que as estruturas dos triglicerídeos proporcionam qualidades desejáveis para lubrificação. Os triglicerídeos encontrados nos óleos vegetais proporcionam filmes de alta resistência e lubrifica fortemente com as superfícies metálicas, reduzindo o atrito e o desgaste (NORRBY, 2003). Souza (2007) considera também uma boa opção a utilização de óleos de base vegetal, pois além de serem considerados como recursos obtidos a partir de fontes renováveis, garantem maior poder de lubrificação. Suas moléculas longas, e de natureza dipolar (possuem cargas elétricas opostas) se aderem a interfaces de contato.

Segundo Alves e Oliveira (2006), a viabilidade do uso de fluido de corte de base vegetal devem apresentar os seguintes requisitos: ser um óleo vegetal nacional, fácil cultivo e sazonalidade, boa capacidade lubrificante e fácil controle de

oxidação. A Tabela 3 mostra as propriedades físico-químicas diferentes óleos vegetais.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas de óleos vegetais.

Propriedades	Soja	Milho	Canola
Viscosidade Cinemática a 40° (cSt)	29,5	32,3	35,6
Índice de viscosidade	219	206	216
Ponto de fulgor (°C)	338	329	304
Índice de saponificação (mg KOHg ⁻¹)	189	189	180
Índice de Acidez total (mg KOHg ⁻¹)	0,20	0,22	0,55
Índice de Iodo (gl ₂ .g ⁻¹)	144	122	104

Fonte: adaptado de ALBUQUERQUE, 2006; SHASHIDHARA; JAYARAM, 2010; SILVA et al., 2012.

Os valores estabelecidos para os óleos vegetais apresentados na Tabela 3, e sinaliza que estes podem apresentar desempenho considerável para a sua utilização em formulações de matriz experimental do fluido de corte. Em busca de técnicas de produção menos agressivas ao meio ambiente e ao operador, o uso de óleos vegetais no processo de usinagem constitui uma alternativa viável (LOVELL, 2006). Eles apresentam bom contato para lubrificação, alta viscosidade, alto ponto de fulgor e baixa volatilidade (BALTANÁS et al., 2010). Além disso, o Brasil é um dos maiores produtores deste tipo de óleo, principalmente o de soja, o que favorece ainda mais a sua utilização (FOFANA et al., 2010). Devido às vantagens de serem de fonte renovável, é crescente o estudo para o desenvolvimento de fluidos de corte ambientalmente amigável tendo como base diversos óleos vegetais (SINGH et al., 2006). Shashidhara e Jayaram (2010) ainda em seus estudos revelam que os óleos de soja e milho apresentam características satisfatórias como fluidos lubrificantes.

3.2.5.1 Óleo de soja

A soja (*Glycine max*) é um produto agrícola de grande interesse mundial devido ser empregado na alimentação humana e animal e ao seu valor econômico nos mercados nacional e internacional (OZCELIK, et al., 2013). O Brasil figura entre os maiores produtores de soja do mundo, sendo a leguminosa cultivada em várias

regiões do país. Esse óleo tem sido utilizado também na produção de biocombustível e apresenta boas propriedades lubrificantes (BELINATO, 2010).

O óleo de soja é obtido dos grãos da soja e seu emprego apresenta muitas vantagens devido ao alto conteúdo de ácidos graxos essenciais; formação de cristais, que são facilmente filtráveis quando o óleo é hidrogenado e fracionado; alto índice de iodo, que permite a sua hidrogenação produzindo grande variedade de gorduras plásticas e refino com baixas perdas (SILVA; GIOIELLI, 2006).

O perfil lipídico do óleo de soja apresenta em média 15% de gordura saturada, 54% de ácido linolênico, 8% de ácido α -linolênico (ω 3) e 23% de gordura monoinsaturada (CARCEL, 2005). Esta característica faz com que o óleo de soja apresente, segundo Meleque et al. (2003), facilidade para degradar, sendo um composto instável principalmente em operações onde ocorrem variações de temperatura. Diante deste quadro a maioria dos estudos realizados no início deste século foi voltada para a utilização de novos aditivos e de modificação química do óleo de base (SOUZA et al., 2011). O óleo de soja com dibutilo 3,5-dit-butil-4-hidroxibenzil-fosfonato mostram dupla função hidrogênica, onde tem se a formação da película protetora e de limpeza, reduzindo assim o desgaste (BELINATO, 2010). Ésteres de fosfato, contendo grupo benzotriazole misturado com óleo de soja, mostrou ser excelente carga na capacidade de antidesgaste e boas propriedades de atrito reduzido (LI, 2001; LI, 2003).

3.2.5.2 Óleo de canola

A canola (*Brassica napus*), conhecida como óleo de colza, teve seu uso intensificado na Europa após o emprego da energia a vapor, quando se descobriu que o óleo de colza aderiu muito mais às superfícies banhadas por águas ou por qualquer vapor de lubrificante (FERRÉS, 2003). Atualmente o óleo de canola é a segunda maior safra de oleaginosas, após a soja, e é, portanto, um importante contribuinte para o fornecimento anual de óleos vegetais necessários para atender a uma demanda crescente (NAGENDRAMMA; KAUL, 2012). Óleos vegetais, tais como a canola e a soja estão sendo amplamente utilizados como lubrificantes onde a estabilidade não é um problema e biodegradabilidade é uma exigência nestas aplicações (CARCEL, 2005).

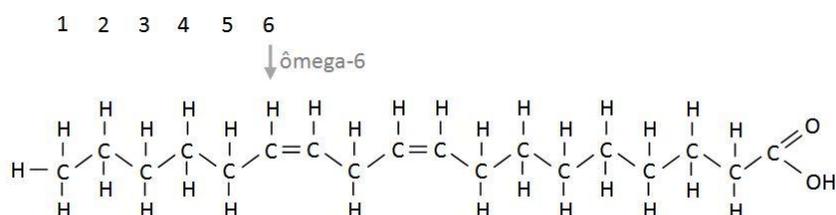
3.2.5.3 Óleo de milho

Milho, (*Zea mays L.*) é uma planta pertencente à família das (*Poaceae*) e é provavelmente originária da área central do México, onde há evidências arqueológicas de seu emprego em 5.000 a.C. Foi levado à Europa, África e à Ásia, quando da descoberta das Américas. Esta oleaginosa tolera várias condições ambientais se e adapta a diferentes climas, altitudes e períodos de cultivo (FERRÉS, 2003). O milho ocupa a segunda posição de produção mundial de cereais, perdendo somente para a soja. A metade da produção vem da América do Norte (Estados Unidos, México e Canadá), sendo que os EUA correspondem por 90%. Outros países com produção significativa são: China, países Bálticos, Brasil, México, Argentina e África do Sul (USDA, 2012).

Este cereal não é cultivado pelo seu teor em óleo, o qual representa cerca de 3,1-5,7% do peso do grão, embora existam variedades com teor mais elevado. Seu cultivo se dá em função do teor de amido e proteína (61-78% e 6-12%, respectivamente) (TOMAS et al., 2012).

Os principais ácidos graxos que compõem o óleo de milho são o linoleico (até 62%) e oleico (até 42%). O ácido linolênico (tri-insaturado) é altamente sujeito à oxidação e está presente em pequena percentagem neste óleo, quando comparado ao de soja (POP et al., 2008). Geralmente os triglicerídeos do óleo de milho apresentam a cadeia poliinsaturada na posição central do glicerol (R_2), cercada por duas cadeias saturadas ou por uma cadeia saturada e uma insaturada nas extremidades (R_1 e R_3), conforme Figura 9. Esta configuração fornece à cadeia poliinsaturada uma proteção contra os processos oxidativos, aumentando a sua estabilidade, já que as posições R_1 e R_3 são as mais reativas (MORETTO; FEET, 1998; RODRIGUES et al., 2003; REGINA; SOLFERINI, 2007 apud NETO, 2008).

Figura 9 – Estrutura química geral de triglicerídeo (óleo de milho)



Fonte: adaptado de BELLOTTO, 2013.

Segundo Joseph et al. (2007) o milho é considerado um tipo de cereal que pode ser beneficiado em um grande número de produtos industrializados, sendo empregados na alimentação humana e animal. Desempenha importante papel socioeconômico, pois é a matéria prima básica para uma série de produtos industrializados, movimentando grandes complexos industriais (BALTANÁS et al., 2010).

Explorando as propriedades dos óleos vegetais, muitos estudos estão sendo realizados viabilizando a sua implantação na indústria metal-mecânica. Pop et al. (2008), constatou que a mistura de óleo de milho e dois diésteres diferentes apresenta potencial considerável para a utilização como lubrificante. Observou também que a mistura com o diéster melhorou o índice de viscosidade, a estabilidade termo-oxidativa e superior desempenho na lubrificação.

3.3 Estabilidade do óleo vegetal

Óleos e gorduras deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, em função ao processo de auto-oxidação (MULLER, 1978). Mediante aquecimento a altas temperaturas, este processo é acelerado ocorrendo assim reações de copolimerização e decomposição termo-oxidativa, podendo estas alterações serem classificadas, segundo (HELLÍN et al., 1984; KOVALSKI, 1990 apud SOUZA, 2007) como:

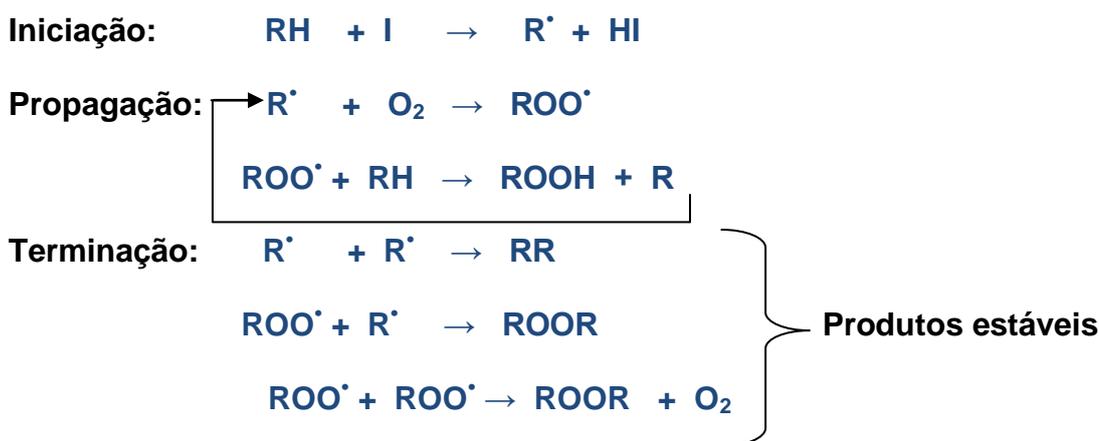
- Auto-oxidação; oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100°C;
- Polimerização térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200 e 300°C, na ausência de oxigênio;
- Oxidação térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio e altas temperaturas (oxipolimerização);

Por sua vez Araujo (1999) apud Souza (2007) classifica as reações químicas possíveis em três tipos:

- Hidrólise dos triglicerídeos: que resulta da liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeo;
- Oxidação: ocorre nos ácidos graxos com ligação duplas;
- Polimerização: extensa condensação de monômeros de ácidos graxos poliinsaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

A oxidação é comum e frequentemente causa mudanças químicas indesejáveis (em alguns casos) na textura do óleo (BELINATO, 2010). Dentre os processos oxidativos, a auto-oxidação é o mais comum, Figura 10 e envolve uma reação em cadeia com as etapas de iniciação, propagação e terminação (ARAUJO et al., 2011).

Figura 10 – Etapas da auto-oxidação



Onde: R' = radical livre; ROO' = radical peróxido; $ROOH$ = hidroperóxido; $ROOR$ = peróxido; I = iniciador reacional.

Fonte: adaptado ARAUJO et al., 2011.

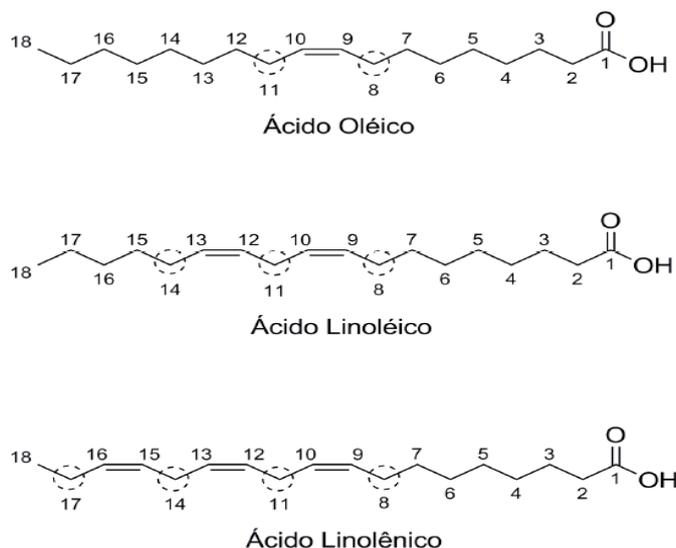
Na etapa de iniciação ocorre a formação do radical livre carbônico do óleo ou gordura, que é estimulada pela presença de substâncias ou espécies iniciadoras tais como luz, calor ou traços de metais. Na propagação, o radical livre carbônico reage com o oxigênio do ar desencadeando efetivamente o processo oxidativo. Nesta etapa ocorre a formação dos produtos primários: os peróxidos e os hidroperóxidos. Na última etapa, a terminação, os radicais livres originam os produtos secundários de oxidação, tais como, epóxidos, compostos voláteis e não voláteis, os quais são obtidos por cisão e rearranjo dos hidroperóxidos.

A oxidação de maior interesse são a rancidez oxidativa e a hidrolítica. O resultado da rancidez hidrolítica se dá pela formação de ácidos graxos livres, causados pela reação do lipídio e pela água na presença de um catalisador ou pela ação de enzimas lipases, desenvolvidas geralmente no armazenamento dos óleos (ALUYOR et al., 2009).

A elevada quantidade de ácidos graxos livres indica alto grau de deterioração do produto e elevada acidez, evidenciada pela hidrólises de triglicerídeos (GONÇALVES, 2013). Segundo Gunstone (2007) apud Primieri (2012) quanto maior o número de insaturações dos ácidos graxos, menor também será seu ponto de fusão e menor será a sua estabilidade à oxidação.

Segundo Gunstone (2007) apud Primieri (2012), a velocidade da oxidação é diretamente associada ao grau de insaturação do ácido graxo correspondente. Sendo que a velocidade de oxidação do ácido graxo linoléico (18:2) é 10 ou mais vezes maiores do que o ácido graxo oléico (18:1). Enquanto que o ácido graxo linolênico (18:3) é duas vezes maior do que o ácido graxo linoléico. Já Lin (1991) apud Primieri (2012) afirma que a ação do oxigênio na degradação de óleos vegetais pode ocorrer à temperatura ambiente ou abaixo dela, durante a estocagem do óleo ou de produtos que o utilizaram em sua formulação. A Figura 11 apresenta os pontos mais propensos à oxidação dos ácidos graxos insaturados.

Figura 11 - Posições na cadeia graxas mais propensas a oxidação.



Fonte: adaptado DANTAS, 2006 apud MELO, 2010.

Os óleos vegetais se degradam pelo mesmo mecanismo dos óleos minerais, porém com uma velocidade maior, ou seja, reagem muito mais rápido com o oxigênio. Isso acontece pelo fato de que os óleos vegetais são compostos por cadeias de triglicerídeos (éster) que possuem insaturações, sendo, este o fator de

maior velocidade de oxidação dos óleos vegetais em relação aos óleos minerais, que são basicamente uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos.

3.4 Função do fluido de corte nos processos de usinagem

Os fluidos de corte são considerados um insumo de extrema importância aos processos de usinagem, e têm a função de refrigerar, lubrificar e remover volume de cavaco, propiciando melhorias na interface ferramenta/cavaco/peça, conforme GOMES; VASCONCELOS (2005).

França (2005) afirma que uma das principais funções do fluido de corte está na sua capacidade de lubrificação e refrigeração durante o processo, onde o calor produzido entre a superfície da peça e ferramenta seja reduzido, proporcionando um aumento da vida útil da peça e garantindo maior precisão dimensional pela redução das distorções térmicas. De acordo com Irani et al. (2005) estes fatores são primordiais para redução de danos térmicos na zona de corte além de remover os cavacos da região de corte.

Segundo Runge e Duarte (1990); El Baradie (1996b) os requisitos necessários para que o fluido de corte possa refrigerar eficientemente a região de corte, são: valores baixos de viscosidade, boa capacidade de molhabilidade e alta capacidade de absorção de calor. Já para uma lubrificação eficiente, os fluidos devem apresentar boa resistência a pressões e temperaturas elevadas sem vaporizar, boas propriedades antifricção, menor coeficiente de atrito e viscosidade adequada. A viscosidade deve ser suficientemente baixa, de modo a permitir uma fácil circulação do fluido e alto o suficiente para que se tenha uma boa aderência do fluido às superfícies da ferramenta (SOUZA et al., 2009).

Gonçalves (2013) também afirma que a qualidade do produto usinado é a essência do resultado final em uma produção, onde os fluidos de corte agem na dissipação de calor na peça de modo a manter dimensões e tolerâncias dentro dos limites pré-estipulados. A aplicação dos fluidos de corte de forma eficaz na zona de atrito peça/rebolo pode segundo Monici et al. (2006) reduzir as forças de corte em cerca 50% sobre determinadas condições de usinagem. Quanto maior a necessidade de lubrificação, maior a vantagem de utilização de fluidos de corte de base vegetal em relação às demais bases, independente da condição de corte empregada (GONÇALVES, 2013).

Além da refrigeração e lubrificação outras características são apresentadas por Maia et al. (2007), as quais são:

- Redução do desgaste da ferramenta;
- Melhora no acabamento da superfície;
- Proteção contra corrosão;
- Remoção dos cavacos da peça por ação de lavagem;
- Redução do consumo de potência (energia).

3.5 Produção sustentável na indústria metal-mecânica

Um dos principais elementos causadores da poluição ambiental na indústria de metal-mecânica tem como base os fluidos de corte (SILVA et al., 2007). Historicamente, observa-se que os fluidos de corte são na grande maioria à base de óleo mineral, devido principalmente a relação entre preço e características técnicas solicitadas. No entanto, os efeitos negativos gerados quanto a contaminação dos recursos hídricos, solo e o ambiente, faz surgir estudos sobre o seu uso em demasia (ALVES; OLIVEIRA, 2008) .

A estimativa de consumo de fluido de corte no mundo está em torno de 49 milhões de metros cúbicos por ano ($m^3 \cdot ano^{-1}$). Mediante a sua elevada utilização faz-se necessário um gerenciamento de forma a não comprometer o meio ambiente e nem a saúde do operador (MONTEIRO, 2006 apud HEITKOETTER, 2011). Observa-se que estes valores não contabilizam o seu desperdício o qual pode ultrapassar dez vezes os valores fornecidos, já que esses podem ser diluídos antes do uso (CHENG; PHIPPS; ALKHADDAR, 2006 apud QUEISSADA et al., 2011).

O potencial de poluição de uma tonelada de óleo equivale a uma carga poluidora de 50.000 habitantes, e apenas 1 litro de óleo é capaz de esgotar o oxigênio de 1 milhão de litros de água. Além disso, cada litro de óleo lubrificante descartado no solo leva de 100 a 120 anos para se deteriorar (MONTEIRO, 2006 apud HEITKOETTER, 2011). O crescente interesse em proteger o meio ambiente, a proteção da saúde e segurança do operador tem impulsionado as pesquisas como forma de reduzir a contaminação pelo uso e descarte dos fluidos de corte. Uma grande oportunidade de utilização de biomassa de fonte renovável para a indústria de metal-mecânica, principalmente a brasileira é o uso de plantas oleaginosas como

matéria-prima alternativa a ser utilizada como substituto do óleo mineral em processos industriais (BALTANÁS et al., 2010).

Com o intuito de minimizar riscos ambientais e operacionais, pesquisadores estão desenvolvendo estudos de óleos vegetais como alternativa promissora para substituir o óleo mineral (SHASHIDHARA; JAYARAM, 2010). O fluido de corte de base vegetal possui vantagens significativas em relação ao aumento da vida útil de ferramentas, melhora da superfície de acabamento, apresenta significativa biodegradabilidade e é de fonte renovável (ALVES; OLIVEIRA, 2008). A grande vantagem dos óleos vegetais em comparação aos óleos minerais permeia em função da alta viscosidade, maior estabilidade ao cisalhamento, elevada capacidade de lubrificação, resultando em menores perdas de atrito e rápida biodegradabilidade, tendo como resultado redução de problemas toxicológicos e riscos ambientais (ALUYOR et al., 2009).

Segundo Fox e Stachowiak (2007), estudos sobre a viabilidade e vulnerabilidade do uso de óleos vegetais para utilização e/ou substituição como fluido de corte deve está direcionado de forma a abranger as seguintes áreas: biológicas (onde busca esclarecer relações benéficas da biodegradação na ação microbiológica do fluido), química (onde se destaca as reações tribológicas da usinagem com o fluido) e mecânica (no qual abranger relação fluido ferramenta). A área mecânica, segundo Li (2003), leva em consideração todas as variáveis existentes no processo, focando nas necessidades de todas as partes interessadas, sinalizando para as melhorias e resultados relevantes para o sistema, que vão desde a formulação, sua composição, bem como os materiais desta atividade e sua relação com todo seu ciclo de vida.

Desta forma, explorar o potencial da biomassa para proporcionar benefícios ao meio ambiente, é uma das formas de contribuir para que se tenha uma manufatura ecologicamente correta, podendo assim ser disponibilizada comercialmente em curto prazo.

3.6 Propriedades dos fluidos de corte

Segundo Muniz (2008) um bom desempenho na aplicação, um fluido de corte deve ter as seguintes propriedades:

- **Condutividade térmica:** varia, assim como o calor específico. A condutividade térmica dos hidrocarbonetos líquidos varia de $0,14 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ a 0°C até $0,11 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ a 400°C , podendo ser aplicados esses valores a todos os óleos minerais e hidrocarbonetos sintéticos usados em lubrificantes.
- **Propriedades anticorrosivas:** são propriedades necessárias para proteger a peça, a ferramenta e os componentes da máquina operatriz contra a corrosão.
- **Propriedades antiespumantes:** são propriedades necessárias em um fluido de corte para evitar a formação de espuma persistente que possa vir a dificultar a visão do operador ou influir de forma negativa sobre a propriedade de refrigeração por meio de bolhas de ar na área do corte, pouca transferência de calor no reservatório, entre outros.
- **Propriedades antioxidantes:** essa propriedade evita que o fluido se oxide prematuramente sob as ações de altas temperaturas nas operações e da forte aeração a que a peça, a máquina e a ferramenta são expostas.
- **Compatibilidade com o meio ambiente:** a compatibilidade do fluido de corte com o meio ambiente deve ser analisada em relação a saúde humana, pois os operadores das máquinas são expostos ao contato direto e por longo período de tempo à aspiração de névoa e/ou vapores formados durante a operação dos componentes da máquina. A máquina operatriz é composta de uma grande variedade de materiais, e esses materiais devem ser compatíveis com o fluido e não podem agredir o meio ambiente.
- **Absorção de calor:** uma alta capacidade de absorção de calor é influenciada diretamente pela viscosidade do fluido, pelo calor específico, pela condutividade térmica e, em casos de fluidos aquosos, pelo calor latente de vaporização, o que influencia na propriedade de refrigeração do fluido.
- **Propriedade de lavagem e decantação de cavacos e impurezas:** os cavacos devem ser removidos, o mais rápido e eficientemente possível da área de corte, para evitar a quebra de ferramentas e danos às peças. A viscosidade, a tensão superficial e a facilidade de decantação os cavacos influenciam diretamente a ação de lavagem do fluido.
- **Umectação:** a alta capacidade de umectação faz com que a superfície da peça, o cavaco e as ferramentas sejam molhados rapidamente pelo fluido e influi diretamente sobre a capacidade de refrigeração do mesmo.

- **Antidesgaste:** essa propriedade reforça a propriedade de lubrificação e os aditivos antidesgaste não são tão eficientes que resistam sozinhos a pressões de corte muito altas.
- **Estabilidade do fluido:** É definida como a resistência à formação de compostos ácidos, no qual avalia a capacidade com que o óleo consegue suportar a oxidação térmica na presença de um catalisador de cobre. É possível obter informações gerais sobre expectativa de vida do óleo sobre as condições de serviço, podendo assim assegurar que o produto esteja homogêneo ao chegar à área de corte. Os óleos solúveis são bastante sensíveis quanto a estabilidade, devido a variedades de componentes que são formados. Entretanto, os óleos integrais e os fluidos sintéticos também apresentam a possibilidade de separação durante sua estocagem, caso os componentes não forem selecionados de maneira correta.
- **Odores:** é muito importante para fluidos de corte que haja ausência de odores fortes, pois nas operações de usinagem, grandes superfícies são expostas à atmosfera e o aquecimento durante a operação contribui ainda mais para o desprendimento de odores ao ambiente.
- **Precipitados:** não é desejável que o fluido de corte apresente formação de precipitados sólidos ou de qualquer outra natureza, pois o fluido deve garantir uma livre circulação no sistema. Os fluidos de corte são muito sensíveis a esse tipo de problema em presença de água dura. Os sintéticos podem formar resíduos às vezes muito difíceis ou até mesmo impossíveis de serem removidos.
- **Viscosidade:** em fluidos de corte, a viscosidade deve ser suficientemente baixa para assegurar a circulação do mesmo na máquina, para manter um jato de fluxo abundante na região de corte e permitir uma rápida decantação dos cavacos e outros resíduos. Em alguns casos, porém, a viscosidade do fluido de corte deve ser relativamente alta para que o mesmo possa exercer a sua função de lubrificante.
- **Transparência:** propriedade necessária para que operador observe a peça durante o seu corte.

3.7 Aditivos para fluidos de corte

Durante os processos de usinagem há uma grande variação de temperatura no ambiente da máquina, esta variação promove transformações na estabilidade do fluido de corte sendo assim necessário acrescentar aditivos que auxiliam na

manutenção de suas propriedades de forma a conservá-los em ambientes fabris (OZCELIK et al., 2013).

As propriedades antioxidantes são necessárias para evitar que o fluido se oxide prematuramente sob a ação das elevadas temperaturas e da forte aeração, mesmo que este não esteja em operação (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005). Os passivadores de metais são aditivos que evitam a ação catalítica dos metais dispersos e das superfícies metálicas em contato com o óleo, inibindo ou retardando a oxidação (BRESSAN, 2007; MANG, 2001 apud GONÇALVES, 2013). Dentre as principais formas de melhorar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, destacam-se a utilização de antioxidantes, a diminuição do conteúdo de ácidos linolênicos e a hidrogenação (JOSEPH et al., 2007).

Em geral, além desses aditivos, adiciona-se aos fluidos de corte agentes biodegradáveis, anticorrosivo, biocidas e antiespumantes (MELEQUE et al., 2003). A escolha do fluido com determinada composição depende do material a ser usinado, do tipo de operação de corte e da ferramenta usada. Segundo Hilsdorf et al. (2004) a maioria destas propriedades é conferida aos fluidos de corte por meio de aditivos, sendo os principais listados a seguir:

- **Antiespumantes (AE):** Evitam a formação de espumas que poderiam impedir a boa visão da região de corte e comprometer o efeito de refrigeração do fluido. Esses aditivos reduzem a tensão interfacial do óleo de tal maneira que bolhas menores passam a se agrupar, formando bolhas maiores e instáveis. No controle das espumas geralmente usam-se ceras especiais ou óleos de silicone.
- **Anticorrosivos (AC):** Protegem peça, ferramenta e máquina-ferramenta da corrosão. São produtos à base de nitrito de sódio ou que com ele reagem, óleos sulfurados ou sulfonados. É recomendável usar o nitrito de sódio com precaução, pois são suspeitos de serem cancerígenos.
- **Antioxidantes (AO):** O uso de antioxidantes é uma maneira de se evitar a oxidação lipídica, onde se faz necessário reduzir ao máximo possível a incidência dos fatores que favorecem a oxidação, como: temperatura, luz, traços de metais, oxigênio, etc) que são responsáveis pela formação dos radicais livres (JOSEPH et al., 2007).
- **Detergentes:** Reduzem a deposição de lodo, lamas e borras. São compostos organometálicos contendo magnésio, bário, cálcio, entre outros.

- **Emulgadores:** São responsáveis pela formação de emulsões de óleo na água e vice-versa. Reduzem a tensão superficial e formam uma película monomolecular semi-estável na interface óleo-água. Os tipos principais são os sabões de ácidos graxos, as gorduras sulfatadas, sulfonatos de petróleo e emulgadores não-iônicos.
- **Biocidas:** Substâncias ou misturas químicas que inibem o desenvolvimento de microorganismos.
- **Agente de resfriamentos (AR):** Substâncias poliméricas naturais ou sintéticas compostas por misturas de óleos animais selecionados, filtrados a frio, refinados, desodorizados e clarificados, são conhecidos como agente de oleosidade e são indicado para formulações de óleos de corte com objetivo de aumentar a oleosidade e reduzir o resfriamento.
- **Aditivo Extrema Pressão (EP):** Em operações mais severas em que uma lubricidade adicional é necessária, podem-se utilizar aditivos extrema pressão. Eles conferem aos fluidos de corte uma lubricidade melhorada para suportarem as elevadas temperaturas e pressões do corte, reduzindo o contato metal-metal. São compostos que variam na estrutura e composição.

Certas propriedades especiais são conferidas aos fluidos de corte por meio de aditivos químicos, objetivando melhorar as características do produto final e seu desempenho no processo. Os aditivos mais usados são os antioxidantes e os agentes de extrema pressão (EP). A presença de aditivos de extrema pressão na composição dos fluidos de corte solúveis contribui em operações onde a temperatura de corte é alta (EISENTRAEGER et al., 2002). No caso dos fluidos de base vegetal, o principal elemento responsável pela lubrificidade não são os aditivos de extrema pressão (EP), mas sim, a estrutura de base do óleo. Quanto maior a estrutura da cadeia carbônica das moléculas de óleo (peso molecular), melhores são as características de usinabilidade dos materiais (SOUZA, et al., 2011).

3.8 Efeitos dos fluidos de corte ao operador da máquina

Nos últimos anos as questões relacionadas ao consumo de energia, poluição do ar e resíduos industriais se tornou foco de diversas autoridades públicas, fazendo com que o meio ambiente seja visto como tema mais importante dentro do contexto da vida moderna, já que sua degradação afeta diretamente a humanidade (SILVA; GIOELLI, 2006). Durante o processo de retificação, ao avaliar os impactos gerados

pela utilização do fluido de corte, Alves e Oliveira (2008) chamaram atenção para o efeito nocivo devido seu descarte incorreto, que tem como consequência a degradação do meio ambiente, e para os efeitos devido à constante exposição dos operadores a evaporação do fluido durante o processo, que pode afetar diretamente a saúde do operador, trazendo problemas respiratórios e de pele. El Baradie (1996b) cita as principais doenças de pele que surgem por meio do contato e exposição dos operadores com os fluidos de corte, elas são: dermatite, foliculite, ceratoses dentre outros.

Além disso, a presença de alguns constituintes químicos, como por exemplo, a N-nitrosaminas pode elevar o risco de desenvolver o câncer. Dentre a diversidade de fluidos disponíveis no mercado aquele que representa maior perigo à saúde do trabalhador é o óleo integral. Por outro lado, o que possui menor agressividade é o solúvel. Entretanto, os óleos solúveis não são totalmente isentos de risco cancerígeno já que muitos dos ingredientes presentes no óleo integral também fazem parte da composição do óleo solúvel, porém em concentrações diferentes (OLIVEIRA; ALVES, 2007).

Ao analisar os efeitos nocivos que os fluidos trazem não só para a vida humana mais também para o meio ambiente e da necessidade de uma manufatura ecologicamente correta, os novos fluidos de corte tem que satisfazer as exigências de proteção do meio ambiente uma vez preestabelecida, seja por meio de regulamentos, normas impostas pelo Estado ou normas internacionais. Desta maneira ao se desenvolver novos fluidos de corte a qualidade deverá ser identificável tanto em termos de parâmetros de usinagem como parâmetros ecológicos (SOKOVIC; MIJANOVIC, 2001).

3.9 Descarte dos fluidos de corte

De acordo com Byrne (1996) apud Filho (2006), as perdas de fluidos de corte acontecem nos componentes das máquinas, nos dispositivos de fixação e manuseio, no sistema de pressurização do ar, na formação de gotas e vazamentos e ainda nos resíduos presentes nas peças e cavacos após a usinagem, sendo que, estas perdas podem atingir, aproximadamente, 30% do volume total utilizado. Conforme Smith (1996) e Klocke et al. (2000) apud Gonçalves (2008), os vazamentos e perdas,

emissões, água de lavagem e a incorreta disposição final dos fluidos de corte podem causar a contaminação do solo, água e ar.

Mattos et al. (2008) afirmam que os fluidos de corte utilizados nas operações de usinagem ao perderem suas propriedades devem ser substituídos, contudo diante dos regulamentos rigorosos sobre a eliminação dos resíduos oleosos (considerados como perigosos) se faz necessário a redução de seu descarte. Uma opção seria reciclá-lo ou mesmo realizar a sua reformulação, desde que as propriedades do fluido sejam no mínimo mantidas semelhantes.

Os fluidos de usinagem integral, quando mantidos livres de contaminantes, podem ser usados indefinidamente (FOX; STACHOWIAK, 2007). Porém, o acúmulo de contaminação provoca a deterioração dos aditivos e das propriedades dos fluidos integrais, contribuindo para abreviar a sua vida útil. Em geral, nas reciclagens dos fluidos integrais retiram-se os contaminantes e substitui-se algum aditivo que foi degradado e o fluido recuperado pode então voltar a ser utilizado (POP et al., 2008). Quando não for viável a reciclagem ou a reutilização, o fluido deve ser enviado para refino (GONÇALVES, 2013). A Tabela 4 apresenta as principais substâncias presente nos diferentes tipos de fluido de corte.

Tabela 4 – Principais contaminantes presentes nos fluidos de corte

Tipos de Fluidos	Substância ou composto	Riscos característicos
Fluidos aquosos	Metais pesados*	Poluição da água
	Partículas metálicas*	
	Nitritos	
	Aminas	Poluição do solo
	Derivados de boro	
	Hidrocarbonetos solubilizados	
	Óleos livres	
Fenóis		
Fluidos integrais	Metais pesados*	Poluição da água
	Partículas metálicas*	
	Parafinas cloradas	Poluição do solo
	Óleos sulfurados, fosforatos e sulfoclorados	
	Compostos policíclicos	Inflamabilidade

Fonte: adaptado de MUNIZ, 2008. *Depende do tipo de metal usinado.

3.10 Técnicas de caracterização

3.10.1 Índice de acidez total

O teor de acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres (MELO, 2010). Estes são frequentemente expressos em termos de índice de acidez, podendo sê-lo também em termos do volume de solução normal por cento ou em massa do componente ácido principal, geralmente o ácido oléico. Os regulamentos técnicos costumam adotar esta última forma de expressão da acidez. O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra (LUTZ, 1985). O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular, com soluções de álcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios.

3.10.2 Índice de iodo pelo método de Wijs

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). O método de *Wijs* é aplicável a todos os óleos e gorduras normais que não contenham ligações duplas conjugadas. Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações duplas entre carbonos dos ácidos graxos. O índice de iodo é um parâmetro usado para prever a presença de duplas ligações em um éster de ácido graxo. Quanto maior o valor encontrado para este índice, maior o grau de insaturação, servindo como indicativo de tendência à oxidação dos óleos vegetais (LUTZ, 1985).

3.10.3 Índice de saponificação

Segundo Ribeiro e Seravalli (2004), a reação de saponificação pode verificar as propriedades de óleos e gorduras vegetais, bem como estabelecer seu grau de deteriorização e a estabilidade. O índice de saponificação é definido como o número de (mg) de hidróxido de potássio (KOH), necessários para saponificar os triglicerídeos gerando ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra; é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes. É importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos, de baixo peso molecular, em misturas com outros óleos e gorduras. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação, de maneira geral pode se dizer que as gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação mais se prestam para fins alimentares (MORETTO e FETT, 1998).

3.10.4 Índice de refração

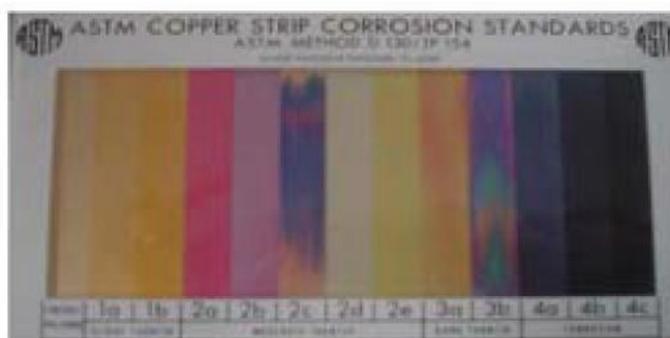
O índice de refração é característico para cada tipo de óleo. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por fatores como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico. Este método é aplicável a todos os óleos normais e gorduras líquidas. A determinação é realizada com a utilização de um refratômetro do tipo *Abbé* com amostras à 40°C. A determinação desse índice tem grande utilidade no controle dos processos de hidrogenação, não só para os óleos, mas também para as gorduras (LUTZ, 1985).

O índice de refração de óleos e gorduras é muito usado como critério de qualidade e identidade, podendo ser utilizado no controle de processo de hidrogenação dos óleos insaturados, juntamente com o índice de iodo. De acordo com sua natureza desviam, com maior ou menor intensidade, os raios luminosos que atravessam; assim o índice de refração de um óleo aumenta com o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos (MORETTO; FETT, 1998; CECCHI, 2003 apud COSTA, 2006).

3.10.5 Corrosão à lâmina de cobre

A corrosão é uma reação do metal com o ambiente, o que causa uma considerável mudança no material. A presença de compostos corrosivos de enxofre é prejudicial e traz como resposta a deterioração destes metais, dependendo da quantidade, do tipo de agente corrosivo e dos fatores tempo e temperatura. A avaliação dessas impurezas indesejáveis, ainda que não em termos de valores quantitativos, é um meio de avaliar o grau relativo de corrosividade dos fluidos de cortes. O resultado é obtido mediante comparação ao conjunto lâminas Padrão ASTM D130, conforme norma NBR 10505 apresentado na Figura 12 .

Figura 12 - Lamina do conjunto padrão ASTM D 130.



Fonte: adaptado Muniz, 2008.

3.10.6 Viscosidade

Segundo Belinato (2010), a viscosidade de um óleo tem grande influência no desempenho na sua utilização como fluido, uma vez que está intimamente relacionado com a sua capacidade de molhabilidade e extração do calor. É a propriedade mais importante dos óleos lubrificantes, podendo ser definida como a tensão de cisalhamento em um plano no fluido por unidade de gradiente de velocidade normal ao plano (MUNIZ, 2008). A viscosidade pode ser expressa segundo Hilsdorf et al., (2004) em termos de viscosidade absoluta ou cinemática, onde temos:

- **Viscosidade absoluta:** É a viscosidade medida por um sistema de geometria que não influenciado pela gravidade para obtenção dessa medida. É expressa em unidades de Poise ou centiPoise (m.Pa.s).

- **Viscosidade cinemática:** É a viscosidade medida por um sistema de geometria que usa a gravidade para obtenção dessa medida; sua unidade é o Stokes ou centiStokes, em que o Stoke é igual ao Poise, dividido pela densidade do fluido (1 Stoke = 100 centiStokes = mm^2/seg).

3.10.7 Análise termogravimétrica (TG)

Esta técnica possibilita conhecer as variações de massa em função do aumento da temperatura, permitindo estabelecer a faixa de temperatura de estabilidade do composto e de seus produtos de decomposição, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outras (CANEVAROLO, 2007).

As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva TG são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos térmicos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou fatores instrumentais (WENDHAUSEN, 2002).

A curva obtida pela Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG) facilita a observação de estágios de degradação dos materiais presentes. Isto ocorre, pois a degradação de diferentes componentes pode ocorrer separadamente dentro de uma mesma faixa de temperatura, porém, provavelmente, a perda de massa acontecerá em diferentes velocidades reacionais, pelo qual originará variações máximas no pico DTG, possibilitando assim avaliar as etapas de decomposição da amostra (MATOS, 2011).

3.10.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mede a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra e um material de referência inerte termicamente, enquanto, a amostra e a referência são submetidas a um aumento de temperatura.

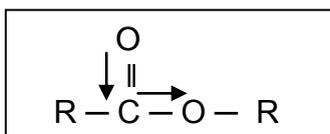
O DSC mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico. As transições endotérmicas e exotérmicas ocorrem devido às mudanças de estados físicos (fusão, ebulição, sublimação e vaporização) ou às reações químicas tais como: desidratação, dissociação, decomposição, oxidação e redução. Em geral, fusão, vaporização e redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (CUVELIER et al., 2012; DRABIK; TRZOS, 2013).

A DSC é uma das técnicas mais utilizada para avaliar o efeito da temperatura sobre as propriedades físico-químicas dos materiais orgânicos, que são representados por picos a temperaturas como exotérmica ou endotérmica (BELINATO, 2010). Segundo Gbogouri et al. (2012) a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais pode ser avaliada em curto período de tempo empregando a DSC.

3.10.9 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (SILVERSTEIN, 2007).

A utilização de espectroscopia na região do infravermelho está direcionada na avaliação das bandas representativas da carbonila, presente nos ácidos graxos livres. Estes ácidos graxos podem ser gerados durante o processo de oxidação, propiciando ataque ao metal, acelerando assim a corrosão na superfície do metal que está em contato com o fluido. As bandas atribuídas aos grupos carbonilas são geralmente localizadas em torno de 1715cm^{-1} Silverstein (2007). Porém, em triglicerídeos estas bandas geralmente aparecem acima desse valor pelo efeito indutivo do oxigênio unido por ligação simples a carbonila, devido a sua eletronegatividade conforme apresentado na Figura 13 fazendo com que a constante da força de ligação (C=O) aumente e seja deslocada para uma maior frequência (SOLOMONS; FRYHLE, 2006).

Figura 13 – Efeito indutivo do oxigênio na carbonila

Fonte: adaptado SOLOMONS; FRYHLE, 2006.

No caso dos ésteres de ácidos graxos livres gerados pela degradação do óleo, estas bandas podem ser encontradas mais próximas da frequência normal conforme apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Frequência de algumas carbonilas.

Éster	Aldeído	Cetona	Carboxílico
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
1735 cm ⁻¹	1725 cm ⁻¹	1715 cm ⁻¹	1710 cm ⁻¹

Fonte: adaptado SILVERSTEIN, 2007.

Navarra et al. (2010) em seus estudos acompanhou as mudanças do perfil das bandas em 967, 1119, 1163, 3006, 3470 e 3530cm⁻¹. Em amostras de óleos, ambas as frequências de 1119 e 1163cm⁻¹, estão relacionadas com a quantidade de grupos acilas saturados. Guillén; Cabo (1999, 2000, 2002); Vlachos et al. (2006) apud Navarra et al. (2010) descreve também que as posições destas bandas, conforme Tabela 5 estão relacionadas com o nível de oxidação do óleo, e que o deslocamento de um pico de frequência permite a caracterização da etapa e do grau de oxidação do óleo. Sendra et al. (2012) relata que estes efeitos podem ser atribuídos ao desaparecimento da ligação dupla (*cis*) dos grupos acilas insaturados, podendo também a extensão deslocada ser dependente da tipologia do óleo em estudo Guillén e Cabo, (2002).

Tabela 5 - Posição espectral e atribuição das bandas investigadas durante processo oxidativo.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuição da banda
967	δ CH de trans-olefinas
1119	ν _s grupos de éster CO
1163	ν _s éster CO e δ grupos CH ₂
3006	ν _s C-H cis =CH
3470	Banda harmônica da absorção de CO de éster
3530	Banda relacionada a oxidações secundárias

Onde: δ: vibração com flexão; ν_s: vibração com estiramento simétrico.

Fonte: adaptado GUILLÉN; CABO, 1999, 2000, 2002, VALDÉS; GARCIA; VLACHOS et al., 2006, MOSSOBA et al., 2007; SINELLI et al., 2007 apud NAVARRA et al., 2010.

3.10.10 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é uma medida da tendência da amostra em formar uma mistura inflamável com o ar sobre condições laboratoriais, avaliando o nível de contaminação por combustível no óleo e deve ser considerada na avaliação completa do perigo de inflamabilidade do material (HILSDORF et al., 2004). Caracteriza-se como sendo a menor temperatura de um óleo na qual o vapor liberado na atmosfera, inflama-se momentaneamente com a aplicação de uma chama, formando assim um lampejo ou *flash* (GONÇALVES, 2013).

Um detalhe importante é distinguir o ponto de fulgor do ponto de combustão que é a temperatura na qual os vapores de óleo queimam de modo contínuo, durante um mínimo de 5 segundos. Normalmente o ponto de combustão é, em média 22 a 28°C acima do ponto de fulgor. A diferença entre o ponto de fulgor com o ponto de autoinflamação do lubrificante indica a temperatura na qual o óleo se inflama espontaneamente, sem o contato com a chama. O conhecimento do ponto de fulgor permite avaliar as temperaturas de serviços que um óleo lubrificante pode suportar com absoluta segurança. Óleos com ponto de fulgor inferior a 150°C não devem ser empregados para fins de lubrificação (MOURA; CARRETEIRO, 1998).

3.10.11 Densidade

A densidade é definida como sendo a razão entre a massa de um corpo dividido pelo seu volume. Esta propriedade não influi sobre desempenho do

lubrificante, salvo em raras ocasiões. Segundo Costa (2006), para os glicerídeos quanto menor for seu peso molecular mais alto será o seu grau de insaturação, sendo considerada uma propriedade importante uma vez que as forças de atração entre as moléculas determinam a densidade e outras propriedades físicas como a viscosidade.

O método mais comum para determinação da densidade de óleos e gorduras é realizado empregando o método do picnômetro, equipamento feito de vidros, com baixo coeficiente de expansão térmica a temperatura de $(25^{\circ}\text{C} \pm 0,1)$, geralmente 25mL ou 50mL e tem precisão até a quarta casa decimal (CECCHI, 2003 apud CARDOSO, 2012).

3.10.12 Curva de resfriamento

A compreensão do mecanismo de resfriamento em meios fluidos é facilitada pela análise das chamadas “curvas de resfriamento”. Geralmente o resfriamento ocorre em três fases distintas (A, B e C). A fase “A” é chamada de “fase de resfriamento da camada de vapor”. Caracteriza-se por resfriamento lento porque a camada de vapor exerce uma ação isolante e o resfriamento se verifica por radiação através da camada de vapor (SOUZA, 2007).

Na fase “B”, é chamado de “fase de nucleação de bolhas” é onde se verifica as maiores velocidades de transferência de calor. A temperatura do metal diminui e o filme de vapor se quebra, criando assim condições para um borbulhamento acelerado e grande transferência de calor, onde ocorre então à ebulição violenta na interfase do metal e o calor gerado é removido à alta velocidade (TOTTEN et al., 1993).

Segundo Belinato (2010) a fase final “C” é denominada “fase de resfriamento convectivo”, sendo iniciado quando a temperatura da superfície da amostra metálica é reduzida à temperatura de ebulição do líquido de resfriamento. Abaixo desta temperatura, a ebulição termina, prevalecendo assim o resfriamento lento por condução e convecção. Os ensaios para a obtenção das curvas de resfriamento são padronizados segundo ASTM D6200–01, para análises de óleos. Este ensaio pode mostrar os efeitos quanto a oxidação, a presença de aditivos e suas concentrações, em função das características de arrefecimento de óleo de têmpera. Mudanças químicas de um óleo de têmpera podem causar alterações em suas propriedades

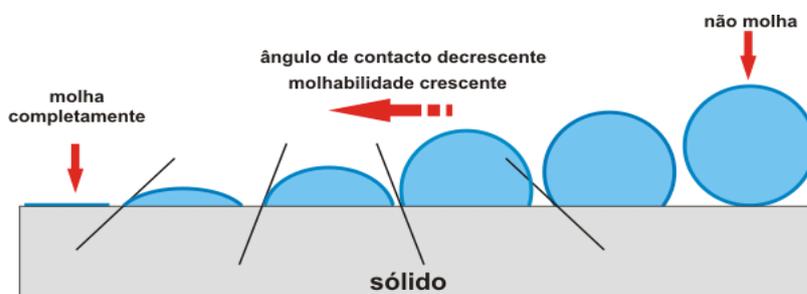
físicas como sua capacidade de extração de calor, seja mediante aceleração ou abrandamento parcial ou total, sendo demonstrados pelas curvas de resfriamento (SOUZA, 2007).

3.10.13 Ângulo de contato

O ângulo de contato é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado. A facilidade de molhamento de um meio de resfriamento na superfície do metal é uma das características mais importantes desse meio. A viscosidade do meio está diretamente relacionada com esse molhamento, ou seja, uma diminuição da viscosidade diminui a tensão superficial do meio e conseqüentemente melhora a molhabilidade (TENSI et al., 1993; TENSI et al., 1995; TOTTEN et al., 1994 apud BELINATO, 2010).

A molhabilidade é a tendência de um determinado fluido espalhar ou aderir sobre uma superfície sólida, ela pode ser definida termodinamicamente em termos de ângulo de contato conforme ilustrado Figura 15.

Figura 15 – Relação entre o molhamento e o ângulo de contato.



Fonte: adaptado TOTTEN et.al., 1994 apud KOMATSU 2009.

3.10.14 Rugosidade

A rugosidade de uma superfície é a direção das estrias gerada pela ferramenta, velocidade de avanço e pela refrigeração do sistema. Portanto, a rugosidade é definida como o conjunto de irregularidades constituídas de saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície (SOUZA, 1980 apud GAMBARO, 2006). A rugosidade desempenha um papel importante no comportamento de componentes mecânicos. A qualidade da superfície influi diretamente sobre a

capacidade de deslizamento, na resistência ao desgaste, fadiga e no atrito entre superfícies (MALKIN, 1989).

Quando uma superfície se apresenta lisa e polida, na realidade está constituída por uma infinidade de picos e vales minúsculos, estreitamente espaçados entre si, superpostos a um complexo de ondulações e comprimentos de onda de extensa variação. Cada tipo de processamento apresenta as irregularidades presentes que podem ser analisadas, identificadas, e se necessário atribuída a cada uma das diferentes fases de fabricação (SOUZA, 1980 apud GAMBARO, 2006).

Em situações onde não ocorre contato entre os corpos, a textura superficial influi na ocorrência de fenômenos tais como a corrosão dos metais, qualidade de refletibilidade, aderência entre camadas de acabamento, aspecto visual de acabamento e transmissão de calor (MALKIN, 1989).

Quando duas superfícies trabalham em atrito deslizante ou com movimento relativo entre si, a qualidade da textura determina o desgaste resultante deste atrito. No processo de retificação, a rugosidade pode ser controlada por meio dos parâmetros de entrada do processo tais como, a velocidade de avanço e de corte, e a topografia do rebolo, desde que outros elementos, como os construtivos da própria retificadora, estejam satisfatórios (SOUZA, 1980 apud GAMBARO, 2006).

Toda superfície de um componente de engenharia se constitui em uma fina camada, com propriedades que diferem do interior do corpo. Estas propriedades raramente se apresentam homogêneas e, por meio do domínio microscópio em questão, em seus diferentes estados, contribuem para esboçar o comportamento funcional de um componente (SOUZA, 1980 apud GAMBARO, 2006).

Na análise dos desvios da superfície real em relação à superfície do tipo de acabamento, da geométrica (ideal de projeto), podem-se distinguir os seguintes erros:

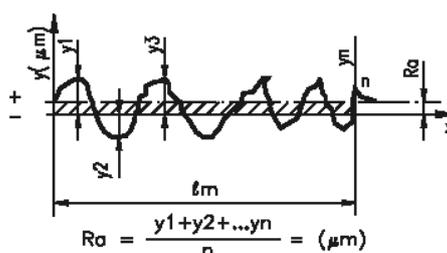
- Erros macrogeométricos ou erros de forma: podem ser medidos com instrumentos de medição convencionais.
- Erros microgeométricos: podem ser medidos somente com instrumento especiais tais como rugosímetros, perfilógrafos. Estes instrumentos podem ser óticos, a laser ou eletromecânicos.

Em operações de engenharia, os perfis de rugosidade analisados são efetuados por meio do contato direto, ou seja, com auxílio do apalpador de um perfilômetro ou de um rugosímetro (SILVA, 2000).

São vários os parâmetros que podem ser utilizados para a medição da rugosidade de uma dada superfície. Um dos parâmetros é o Ra definido como sendo o desvio médio de um perfil de sua linha média, ou seja, a distância média de um perfil desde a sua linha média, sobre um comprimento medido (MALKIN, 1989).

Assim, a rugosidade Ra (*roughness average*), pode ser definida como sendo a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (Y_i), dos pontos do perfil de rugosidade com relação à linha média, dentro do percurso de medição, conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16 – Rugosidade média R_a



Fonte: adaptado AGOSTINHO et al., 1977.

As vantagens de medição pelo parâmetro Ra é a sua utilização mundial, na maioria dos processos de fabricação, sendo que o valor da rugosidade nesse parâmetro está de acordo com a curva de Gauss, que tem como característica a distribuição de amplitude. A desvantagem na aplicação deste método está principalmente quando um pico ou vale aparece na superfície, o valor da média não sofre alterações, ocultando o defeito. O valor de Ra não tem uma definição quanto à forma das irregularidades do perfil, podendo ser dado um mesmo valor de Ra, para superfícies originadas por diferentes processos (AGOSTINHO et al., 1977).

3.10.15 Desgaste do rebolo

O desgaste do rebolo é frequentemente relacionado a redução volumétrica do material podendo ser causado pelos fatores mecânico e físico-químico e podem estar relacionado com a escolha adequada das condições de usinagem e das

especificações do rebolo, que podem elevar a sua vida útil e proporcionar maior capacidade de remoção do material (BIANCHI et al., 2011).

Na maioria dos casos, o desgaste do rebolo é reduzido utilizando-se o fluido de corte. Por definição, uma redução no desgaste radial do rebolo leva a um aumento da relação G , uma vez que o volume de material removido é o mesmo para os fluidos testados. Os óleos solúveis tem uma maior capacidade de remoção de calor que os óleos de corte (YE; PERACE, 1984; HOWES, 1990 apud SILVA, 2000).

Os fluidos de corte apresentam melhor desempenho na retificação com baixa profundidade de corte. A sua maior capacidade lubrificante, quando comparada com a dos fluidos solúveis, resulta em menores valores de energia específica de retificação e na redução do desgaste no topo do grão. Este fato pode permitir que a utilização dos óleos de corte promova uma maior redução de energia no processo de retificação do que a proporcionada pelos óleos solúveis (SILVA, 2000; WEBSTER, et al., 2002).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta a descrição de todos os equipamentos insumos e materiais utilizados, bem como os procedimentos e planejamentos utilizados durante a experimentação. A pesquisa foi realizada nos Laboratórios de Retificação, Tratamento Térmico, Caracterização e Metalografia, Biomateriais e Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET/MG, no Departamento de Química (DEQUI), no Laboratório Multiusuário de Caracterização Física e Química de Materiais (TECMAT). Todos os ensaios de caracterização, com exceção da curva de resfriamento, análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foram realizados em triplicata.

4.1 Técnicas de caracterização físico-químicas

As técnicas utilizadas na caracterização dos óleos quanto as suas propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Técnicas para caracterização das análises físico-químicas.

Ensaio	Equipamento	Referência bibliográfica
Índice de acidez	-	ASTM D974
Índice de iodo	-	LUTZ (1985)
Índice de saponificação	-	LUTZ (1985)
Índice de refração	Refratômetro	LUTZ (1985)
Densidade 25°C	Picnômetro	ASTM D1298
Corrosão lamina de cobre	-	NBR 10505
Ponto de fulgor	Cleveland vaso aberto	ASTM D92
Viscosidade a 40°C	Viscosímetro Brookfield	ASTM D 2770-4
Curva de resfriamento	Sistema de aquisição de dados: sonda normatizada tipo Wolfson e termopar do tipo J(Ni/Cr/NiAl)	ASTM D6200
Rugosidade	Rugosímetro Mitutoyo	DIN 4776
Desgaste do rebolo	Rugosímetro Mitutoyo	DIN 4776
TG	Termobalança Shimadzu – modelo DTG – 60H	NAVARRA et al., (2011)
DSC	SII EXSTAR DSC 7020	MELO (2012)
FTIR	Fourier Transform Spectrophoter – SHIMADZU – IR Prestige-21	SENDRA et al.,(2012)
Ângulo de contato	Drop Shape Analyzer	BELINATO (2010)

Fonte: elaborado pela autora (2014).

4.1.1 Índice de acidez

Para análise de índice de acidez, pesou-se aproximadamente 2,0g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25mL de solução de éter-álcool (2:1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de potássio 0,1M. Em seguida, adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de hidróxido de potássio 0,1M até o aparecimento da coloração rósea. O cálculo do índice de acidez foi determinado segundo a Equação 1.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad (1)$$

Onde: V = volume (mL) de solução de KOH a 0,1N gasto na titulação;

f = fator de correção da solução de KOH e

P = massa (g) da amostra.

4.1.2 Índice de iodo

Para o cálculo do índice de iodo, pesou-se aproximadamente 0,25g da amostra em um erlenmeyer de 500mL com tampa e adicionou-se 10mL de tetracloreto de carbono. Transferido com auxílio de uma bureta 25mL da solução de *Wijs*, o sistema foi vedado, agitado e mantido em repouso ao abrigo da luz à temperatura ambiente, por 30 minutos. Adicionou-se, em seguida 10mL da solução de iodeto de potássio a 15%(m.v⁻¹) e 100mL de água recentemente fervida e resfriada até a temperatura ambiente. Titulou-se com solução tiosulfato de sódio 0,1M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela, em seguida adicionou 1,0mL de solução indicadora de amido 1% tornando a solução azulada. Persista a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Foi realizada uma prova em branco da mesma maneira que a amostra. O cálculo do índice de iodo foi realizado por meio da Equação 2.

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_b - V_a) \times Mr \times 12,89}{P} \quad (2)$$

Onde:

V_a = volume gasto de tiosulfato de sódio na amostra (mL)

V_b = volume gasto de tiosulfato no branco (mL)

Mr = Concentração molar (M) x fator de correção (fc) da solução

P = massa (g) da amostra.

4.1.3 Índice de saponificação

Para verificar o índice de saponificação pesou-se aproximadamente 2,0g de amostra em um balão de destilação, adicionou 50mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5N (KOH). O balão foi colocado em um sistema de refluxo

por uma hora para completa saponificação da amostra. Uma amostra de referência (branco) foi preparada nas mesmas condições descritas acima. Após o resfriamento do frasco, lavou-se a parte interna do condensador com um pouco de água. Desconectou-o do condensador e adicionou 1,0mL do indicador (fenolftaleína 1%) e titulou-se com a solução de ácido clorídrico 0,5M até o desaparecimento da cor rósea. O cálculo do índice de saponificação foi realizado por meio da Equação 3.

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{28,05 \times f (B - A)}{P} \quad (3)$$

Onde:

A = volume gasto na titulação da amostra (mL);

B = volume gasto na titulação do branco (mL);

f = fator de correção da solução de HCl 0,5M;

P = massa (g) da amostra

4.1.4 Índice de refração

Para análise do índice de refração, os prismas (superior e inferior) devem estar limpos e completamente secos. Em seguida depositaram-se no prisma inferior algumas gotas da amostra. Os prismas foram fechados e travados firmemente. O sistema foi deixado em repouso de 1 a 2 minutos até que a amostra atinja a temperatura do aparelho. Ajustou o instrumento e a luz para obter a leitura mais nítida possível e, então, determinou o índice de refração. A leitura na escala foi obtida diretamente o índice de refração absoluto a 40°C. O cálculo do índice de refração foi realizado por meio da Equação 4.

$$R = R' + K (T' - T) \quad (4)$$

Onde:

R = Índice de refração à temperatura de referência;

R' = Índice de refração à temperatura de trabalho;

T = temperatura de referência (°C);

T' = temperatura de trabalho (°C);

K = constante empregada para óleos e gorduras: óleos (0,0003885) e gorduras (0,000365).

4.1.5 Densidade a 25°C

A determinação da densidade foi realizada utilizando um picnômetro de 25mL, que foi primeiramente limpo e pesado vazio (B). Em seguida a amostra foi adicionada cuidadosamente pelas paredes do picnômetro, para prevenir a formação de bolhas de ar, imediatamente tampado e colocado em banho-maria na temperatura de (25,0°C ± 0,1). Após 5 minutos o picnômetro cheio e seco foi pesado (A) em balança analítica e calculado a densidade. O calculo da densidade foi realizado por meio da Equação 5.

$$\rho = \frac{A - B}{C} \quad (5)$$

Onde: A = massa (g) do picnômetro contendo óleo;

B = massa (g) do picnômetro vazio;

C = volume do picnômetro (cm³) à 25°C.

ρ = densidade

4.1.6 Ponto de fulgor

A análise foi realizada em aparelho ponto de fulgor Vaso Aberto *Cleveland* marca *Quimis*. Com o auxílio de uma proveta, foram colocados 100mL da amostra na cuba e depois ascendido à chama piloto do equipamento. A mesma foi controlada para que tenha aproximadamente 3,0mm de comprimento. O aquecimento da amostra se deu mediante resistência elétrica e a temperatura obtida pelo termômetro calibrado TE-013 do equipamento, cuja faixa de indicação é de 100 a 360°C. A leitura da temperatura do ponto de fulgor foi feita pelo termômetro no momento em que ocorreu o primeiro lampejo de chama.

4.1.7 Viscosidade

As medidas de viscosidade foram obtidas no viscosímetro rotacional digital programável por computador da marca *Brookfield*, Modelo DVE VISCOMETER, onde a amostra foi adicionada ao recipiente conectado ao banho termostático digital, durante 10 minutos, à temperatura de 40°C. Os resultados obtidos da viscosidade

foram em função da mesma velocidade de rotação do cilindro (torque) para todas as amostras.

4.1.8 Corrosão da lamina de cobre

A verificação da corrosividade do óleo devido a presença de compostos de enxofre foi realizada pela imersão de fitas de cobre em amostras de óleo. As fitas foram polidas com lixa de óxido de alumínio (*Carborundum*) com granulometria de 400 e 600 *mesh* e limpas com algodão. Em seguida as fitas foram mergulhadas em frascos contendo 300mL de óleo. Antes de fechar os frascos foi borbulhado nitrogênio por 1min. Em seguida os frascos foram levados para a estufa a $140^{\circ}\text{C} \pm 2$, por 19h, conforme procedimento descrito na NBR 10505. A classificação da cor das fitas de cobre foi de acordo com a escala de cores apresentada na norma mencionada, onde temos que a designação de: (1a) para lâmina levemente manchada; (2a) moderadamente manchada; (3a) fortemente manchada e (4a) lamina com corrosão.

4.1.9 Curvas de resfriamento

As curvas de resfriamento foram obtidas mediante sistema de aquisição de dados, constituído por uma sonda normalizada tipo *Wolfson*, com um termopar do tipo J (Ni/Cr/NiAl) no seu centro geométrico, para a captação da temperatura e do tempo gasto para o resfriamento do fluido. O corpo de prova para o monitoramento da curva de resfriamento foi feito de aço inox AISI 420 no qual as dimensões são: 12,5mm de diâmetro por 60mm de comprimento. O mesmo foi aquecido até 700°C e resfriado imediatamente no fluido analisado. Utilizou-se 2,0L de fluido para cada ensaio. Este procedimento foi feito baseado na norma ASTM D 6200-01, com algumas adaptações. Os dados obtidos foram transferidos para o computador, via placa A/D, apresentando em tempo real a curva de resfriamento.

4.1.10 Rugosidade

Para a medição de rugosidade os corpos de prova foram previamente limpos com o auxílio de álcool e algodão e preparados em uma superfície de apoio para

facilitar o deslocamento do apalpador. A rugosidade foi definida pelo parâmetro de amplitude Ra de acordo com a norma DIN 4776, e o comprimento de medição “*cut-off*” utilizado foi de 0,8mm. As medições foram feitas com um rugosímetro *Mitutoyo*, modelo SJ-301.

A rugosidade foi medida em quatro posições radiais e equidistantes a 90° aproximadamente. Posteriormente foram calculados a média aritmética e o desvio padrão dos resultados obtidos.

4.1.11 Desgaste do rebolo

A medição do desgaste do rebolo foi realizada na superfície tangencial do rebolo composta por duas interfases. A fase esquerda, região onde o rebolo não obteve contato com o corpo de prova retificado e a fase direita onde o corpo de prova foi retificado. Posteriormente foi fixado um corpo de prova cilíndrico retificado de aço ABNT 1020 na própria retificadora, de tal forma a obter a marcação do perfil desgastado do rebolo. Esta operação foi realizada após o fim de cada ensaio de retificação. O desgaste pode então ser medido utilizando o parâmetro P do rugosímetro. Este parâmetro é uma representação do perfil real da superfície. Deve-se ressaltar que foram realizadas 8 medições em posições distintas de cada corpo de prova onde foi “impresso” o degrau equivalente ao respectivo desgaste. Deste modo, calculou-se a média aritmética das 8 medições e depois a média das três repetibilidades de cada condição de usinagem.

4.1.12 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas TG foram obtidas em uma Termobalança *Shimadzu* DTG-60H, por meio do método dinâmico, com razões de aquecimento de 10°C/min, com massa de amostra de aproximadamente de 5,0mg em cadinho de platina em atmosfera de ar com fluxo de 50mL/min no intervalo de 25°C a 600°C. Pela análise das curvas TG foi possível determinar a taxa de decomposição de substâncias, que permite avaliar as propriedades de uma substância em função do tempo ou da temperatura. Esta análise é bastante utilizada no estudo da eficácia da aplicação de aditivos em materiais orgânicos quando se deseja avaliar a estabilidade térmica e oxidativa.

4.1.13 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento cinético oxidativo da matriz experimental foi avaliado empregando-se a técnica Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pelo método isotérmico e dinâmico. Com a análise dinâmica, verifica-se a temperatura de oxidação e na análise isotérmica busca-se observar o tempo na qual a amostra permanece inalterada sem sofrer qualquer variação de entalpia a temperatura constante, ou seja, o tempo de inicial de oxidação. Para a análise dinâmica, o programa de aquecimento foi organizado da seguinte forma:

- Taxa de aquecimento: 1,0°C/min até 300°C, gás O₂;
- Temperatura de estabilização: 300°C;
- Temperatura constante por 1 minuto.

A temperatura de oxidação da matriz experimental foi determinada a partir da intersecção das curvas antes e após o início do processo de oxidação. Segundo Kodali (2005) apud Melo (2012), esta técnica mostra-se eficiente nas modalidades dinâmicas, cujo objetivo está em determinar a temperatura de oxidação, e no modo isotérmico, para se determinar o tempo de indução oxidativa, onde é possível observar elevada liberação de energia em relação a linha base do fluxo de calor.

4.1.14 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com um acessório de ATR marca *Shimadzu Corporation*, modelo: IR Prestige-21, equipado com transformada de Fourier FTIR – 84005. O cristal usado foi o de iodeto de césio com ângulo de incidência de 45°. Utilizou-se um volume de óleo suficiente para cobrir a superfície do cristal. Sendo o número de varreduras feitas de 40 e resolução 4cm⁻¹.

O princípio da técnica consiste na incidência da luz sobre a amostra, sendo que a intensidade da luz que passa é captada pelo detector, sendo a resolução entre a luz que passa e a luz que incide na amostra é denominada transmitância.

A técnica teve como objetivo caracterizar o tipo de cadeia química encontrada no óleo e também identificar a presença de carbonila (C=O, ligação

dupla carbono oxigênio) presentes nos óleos antes e após o envelhecimento, sendo ela identificada na faixa do espectro de 1650 a 1750 cm^{-1} , podendo assim verificar a oxidação sofrida pelos óleos após certo tempo de uso.

4.1.15 Ângulo de contato

A análise de ângulo de contato foi realizada no equipamento *DROP Shape Analyzer*, marca *KRUSS*, modelo: DAS 100. O ensaio foi conduzido primeiramente com a limpeza e secagem do corpo de prova de aço ABNT 4340 temperado com dureza média de 52HRc. A peça foi lavada cuidadosamente com sabão, acetona e água destilada e finalmente seca em estufa a 110°C por 10 minutos.

A gota foi obtida mediante programação do equipamento para depositar exatamente sobre a superfície da placa metálica 6,0 μL da amostra de óleo. As medidas para obter o ângulo da gota foram obtidas depois de 2000 leituras do aparelho.

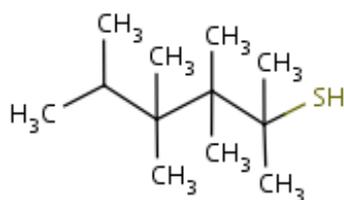
4.2 Materiais utilizados

O óleo mineral utilizado neste trabalho foi o Mecafluid 14SC da marca Petronas Lubrificantes do Brasil de base parafínica contendo aditivos sulfoclorados inativos indicados para operações de corte em geral. Já os óleos vegetais (canola, soja e milho) foram adquiridos pela indústria CAMPESTRE, utilizados sem nenhum tratamento adicional.

Os aditivos de extrema pressão utilizados foram o Liovac 580, Liovac 200 e Liovac 90 e como agente refrigerante o Liovac PLO, todos fornecidos pela MIRACEMA-NUODEX. Já os antioxidantes utilizados foram o Lowinox HD98-LA PW e Naugalube 438-L fornecidos pela CHEMTURA.

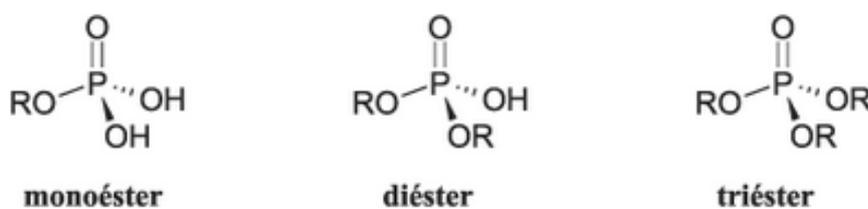
O Liovac PLO apresenta sua especificação técnica como triglicerídeo de origem animal–CAS–8016-28-2, o Liovac 580 apresenta-se como óleo animal sulfurizado–CAS–61790-49-6, o Liovac 90 é identificado como polímero *terc*-dodecanotiol–CAS-68425-15-0 e o Liovac 200 é um composto constituído por éster de ácido fosfórico neutralizado com amina de alto peso molecular. As Figuras 17 e 18 representam as estruturas e classificações dos aditivos de extrema pressão Liovac 90 e 200.

Figura 17 - Estrutura do aditivo de extrema pressão Liovac 90.



Fonte: MIRACEMA-NUODEX, 2013.

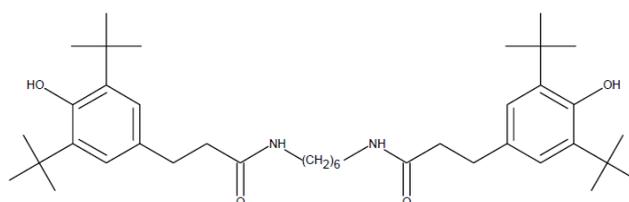
Figura 18 - Classificação de éster de ácido fosfórico encontrado no Liovac 200.



Fonte: CHEMTURA, 2013.

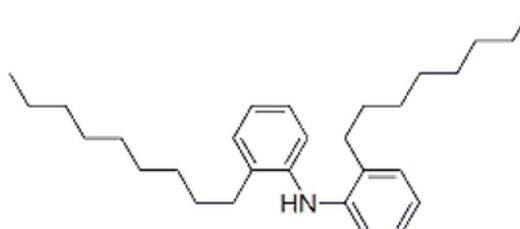
As Figuras 19 e 20 mostram as estruturas de cada um dos antioxidantes utilizados.

Figura 19 - Estrutura do antioxidante Lowinox HD98- LA PW



Fonte: CHEMTURA, 2013.

Figura 20 - Estrutura do antioxidante Naugalube 438 - L



Fonte: CHEMTURA.

A identificação dos óleos vegetais e mineral sem aditivos são apresentadas apenas pelo nome do óleo, ou seja, Soja, Milho, Canola e Mineral. A Tabela 7 apresenta a identificação para as diferentes formulações aditivadas dos óleos vegetais (Soja e Milho), e combinações com o óleo Mineral.

Tabela 7- Identificação das amostras aditivadas utilizadas na pesquisa.

Concentração de aditivo (%v.v⁻¹)	Nome utilizado na pesquisa
5% Liovac 90 / 1% Liovac PLO / óleo de soja	Soja 1
5% Liovac 200 / 1% Liovac PLO / óleo de soja	Soja 2
5% Liovac 580 / 1% Liovac PLO / óleo de soja	Soja 3
5% Liovac 580 / 1% Liovac PLO / 1% Lowinox HD98 / óleo de soja	Soja 4
5% Liovac 580 / 1% Liovac PLO/ 0,1% Naugalube 438 – L / óleo de soja	Soja 5
5% Liovac 580 / 1% Liovac PLO / 1% Lowinox HD98 / óleo de milho	Milho 4
5% Liovac 580 / 1% Liovac PLO/ 0,1% Naugalube 438 – L / óleo de milho	Milho 5
50% óleo de Soja 5 + 50% óleo mineral	Mix 1
50% óleo de Milho 5 + 50% óleo mineral	Mix 2

Fonte: elaborado pela autora (2014)

4.3 Condições de ensaio

O ensaio piloto de retificação foi realizado em uma retificadora plana tangencial (*Sulmecânica* RPH 600) sem deslocamento transversal. Já os testes de monitoramento foram realizados na retificadora cilíndrica universal da marca *TosHostivar* com potência equivalente a 9kW.

Nos ensaios do monitoramento foi utilizado variação na velocidade de mergulho, utilizando três condições diferentes de usinagem, constituídas por ciclos de retificação. A vazão utilizada do fluido Mineral, Mix 1 e Mix 2 foi de 12,4L/min e para o fluido Soja, Soja 5, Milho e Milho 5 ficou estabelecida em 11,6L/min. A Tabela 8 apresenta a especificação de cada condição de usinagem utilizada.

Tabela 8 – Condições de usinagem utilizadas

Parâmetros	Condição 1	Condição 2	Condição 3
Velocidade de mergulho	1,2mm/min	0,8mm/min	1,2mm/min
Tempo de <i>spark out</i>	10 segundos	10 segundos	5 segundos
Número de ciclos	6	9	36
Tempo de cada ciclo	60 segundos	60 segundos	10 segundos
Sobre metal	1,2mm ao final de cada ciclo	0,8mm ao final de cada ciclo	0,2mm ao final de cada ciclo

Fonte: elaborado pela autora (2014)

A utilização das condições de usinagem 1 e 2 teve como objetivo proporcionar maior desgaste no rebolo e aumento da temperatura da peça, verificando assim a eficiência de lubri-refrigeração das matrizes utilizadas. A condição 3 de usinagem (sobre metal de 0,2mm) foi escolhida devido às características de utilização no meio industrial, aproximando-se de uma simulação do processo de retificação.

O corpo de prova utilizado para realização deste trabalho foi o aço ABNT 4340 temperado e revenido com dureza média de 52 HRc adquirido pela Açocon. A composição química em percentual determinado pelo fabricante está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição química do aço ABNT 4340 em %.

C	Mn	P	Si	S	Cr	Ni	Mo	Al
0,38	0,66	0,03	0,21	0,011	0,74	1,66	0,22	0,021
Cu	Co	V	Ti	Sn	N	H	Fe	
0,052	0,04	0,04	0,003	0,0012	0,72	4,7	Balanço	

Fonte: Elaborado pela autora, baseado em dados do fabricante Açocon (2014).

Classificado como aço para beneficiamento, possui boa combinação entre resistência e tenacidade, é empregado na confecção de dispositivos e peças sujeitas

a cargas altas e periódicas, em peças aeronáuticas, eixos vibratórios dentre outras aplicações. Já o corpo de prova utilizado para a curva de resfriamento foi o aço inox AISI 420, que apresenta baixa condutividade térmica (14 W/m.K) podendo assim dissipar rapidamente o calor e assim minimizar os gradientes de temperatura, reduzindo assim tensões térmicas.

4.4 Planejamento dos ensaios

O desenvolvimento da pesquisa foi dividido em três etapas:

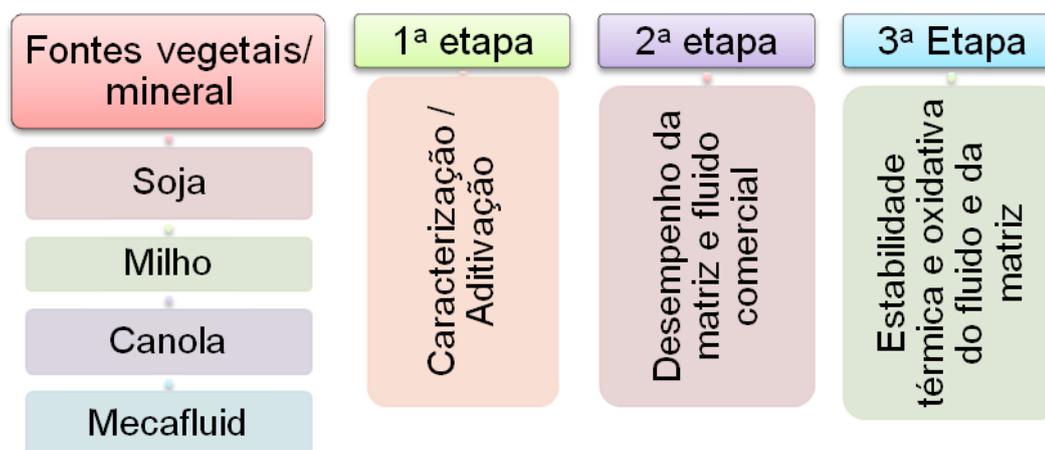
1ª etapa: Concentrou-se na escolha e avaliação da melhor matriz, que compreende desde a escolha, caracterização e aditivação do óleo vegetal a ser utilizado. A escolha ocorreu mediante ensaio piloto onde os fatores de respostas foram comparados com o do óleo mineral comercial, amostra de referência.

2ª etapa: Tem como finalidade avaliar o desempenho das matrizes escolhidas no processo de retificação, mediante o monitoramento em 600 e 720 horas de uso.

3ª etapa: Avaliação da estabilidade das matrizes monitoradas, mediante análise térmica TGA e DSC.

Em linhas gerais a Figura 21 esboça as etapas para o desenvolvimento da pesquisa.

Figura 21 – Etapas gerais para experimentação: Processos x Ensaios.



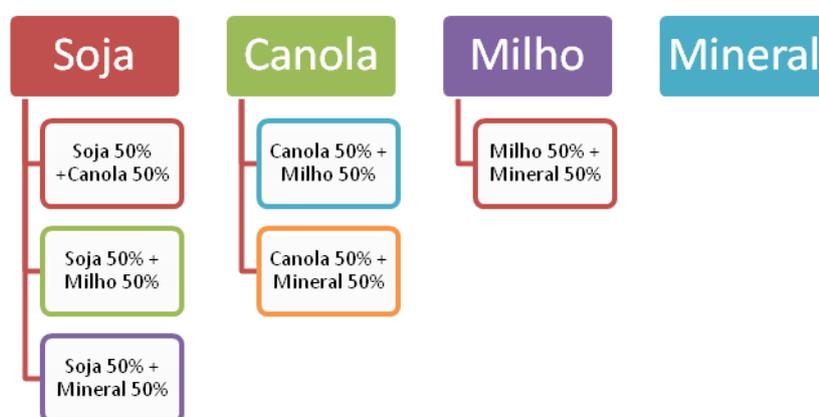
Fonte: elaborado pela autora (2014)

Na 1ª etapa foi possível definir as fontes vegetais a serem estudadas, bem como sua caracterização. A concentração, os tipos de aditivos utilizados e as variáveis a serem monitoradas no processo de retificação, também foram definidos.

4.4.1 Escolha e preparação da matriz experimental

A matriz experimental foi estabelecida mediante as respostas encontradas no teste piloto realizadas com os óleos de Soja, Canola, Milho e Mineral nas proporções conforme a Figura 22.:

Figura 22 – Diagrama do teste piloto para escolha da melhor base para o fluido.



* As concentrações de todas as soluções são expressas em v.v⁻¹

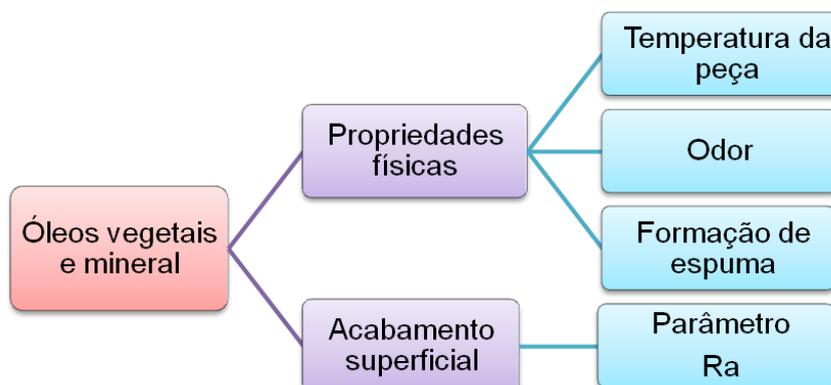
Fonte: elaborado pela autora (2014)

O procedimento para a obtenção das misturas foi realizado utilizando um volume final de 5,0 litros para cada matriz estabelecida. O sistema foi submetido à agitação mecânica (agitador mecânico modelo TE 139 - *Tecnal*) a uma velocidade de 700rpm por um período de 10 minutos, à temperatura ambiente (25°C). Em seguida a mistura permaneceu em repouso por um período de 30 minutos antes de iniciar os testes.

4.4.1.1 Fatores investigados no processo de retificação para escolha da matriz experimental

A escolha da melhor base para o fluido de corte orienta-se por fatores limitantes estabelecidos para o processo de retificação utilizando comparativamente os parâmetros estabelecidos para o fluido de corte comercial, conforme Figura 23.

Figura 23 – Fatores limitantes para escolha do fluido de corte.



Fonte: elaborado pela autora (2014)

Para a avaliação das propriedades física dos óleos no processo foi realizado teste piloto, onde foram atribuídas notas de 1 a 5 para cada parâmetro avaliado. De acordo com o desempenho no processo a nota 5 refere-se ao óleo que apresentou melhor desempenho e a nota 1 para o óleo que apresentou o pior desempenho. Os parâmetros estabelecidos para as notas atribuídas foram relacionados na Tabela 10.

Tabela 10 – Critérios estabelecidos para propriedades avaliadas no processo.

Temperatura da peça	Nota1= temp. elevadas- Nota 5= temp. baixas
Fumaça	Nota1= muita fumaça - Nota 5= ausência de fumaça
Espuma	Nota1= muita espuma - Nota 5= ausência de espuma
Odor	Nota1= forte odor - Nota 5= inodoro

Fonte: elaborado pela autora (2014)

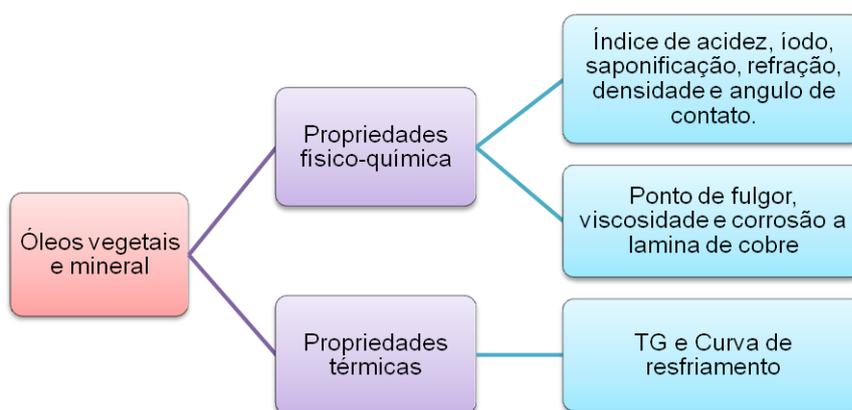
A temperatura atingida pela peça foi medida após o corte por meio de um termômetro de infravermelho do fabricante *Minipa* modelo MT-390.

O teste de espuma foi realizado no laboratório apenas para as amostras aditivadas, utilizando mini retificadora da marca *Panyi Siu* na velocidade 2, 3000rpm durante 1 minuto.

4.4.1.2 Caracterização físico-química dos óleos vegetais e mineral selecionados

A Figura 24 apresenta os parâmetros físico-químicos avaliados para os óleos vegetais e mineral selecionados com o objetivo de caracterizar e nortear a escolha da melhor matriz a ser utilizada nos testes definitivos.

Figura 24 - Propriedades avaliadas para escolha da matriz.



Fonte: elaborado pela autora (2014)

4.4.1.3 Aditivção e seleção da matriz experimental

Para a formulação utilizou-se os seguintes aditivos: extrema pressão (EP), antioxidante (AO), agente de resfriamento (AR). Para minimizar as variáveis na avaliação dos fatores, optou-se por incorporar no teste piloto da 1ª etapa os aditivos EP e AR e a partir do melhor desempenho foi selecionado os antioxidantes conforme a Tabela 11.

Tabela 11 - Matriz experimental - Incorporação de aditivos

Fatores	Símbolo	Níveis	
		Mínimo	Máximo
Extrema Pressão	EP	5,0%	10%
Agente Refrigeração	AR	1,0 %	10%
Antioxidante	AO	0,1 %	5,0 %

Fonte: elaborado pela autora (2014)

Preferiu-se primeiramente que a escolha dentre os aditivos (EP) e (AR) fosse testada na amostra de óleo de Soja, em função de fatores econômicos, disponibilidade e melhor resultado da rugosidade dentre as amostras de óleos vegetais analisadas, no teste piloto.

Os fatores respostas a serem avaliados para escolha do melhor antioxidante nas matrizes Soja 4 e Soja 5, Milho 4 e Milho 5 foram os seguintes: Índice de acidez, teste de corrosão a lâmina de cobre e análise termogravimétrica (TG).

4.5 Desempenho das matrizes utilizadas no processo de retificação

Diante dos resultados do teste piloto e caracterização dos fluidos, as matrizes Mineral, Soja, Soja 5, Milho, Milho 5, Mix 1 e Mix 2 foram monitoradas e seu desempenho avaliado na retificadora cilíndrica universal. Os fluidos Milho, Milho 5 e Mix 2 foram monitorados durante 600h, já os fluidos Mineral, Soja, Soja 5 e Mix 1 em 720h.

A avaliação e o monitoramento das matrizes foram realizados semanalmente para os parâmetros índice de refração, índice de acidez. Já os parâmetros de viscosidade, densidade e as medidas de FTIR, foram avaliados no início e fim do monitoramento. As operações semanais foram apresentadas em horas, sendo (0h, 120h, 240h 360h e 600h) para Milho, Milho 5 e Mix 2 e (0h, 180h, 360h, 540h e 720h) para Mineral, Soja, Soja 5 e Mix 1.

As medidas para os parâmetros rugosidade e desgaste do rebolo, foram realizadas após a retificação de 9 corpos de provas, para as matrizes de Milho, Milho 5 e Mix 2. Nas matrizes de Mineral, Soja, Soja 5 e Mix 1 as medidas foram realizadas após a retificação de 18 corpos de provas.

O volume total de material removido em cada matriz monitorada foi de $27,8 \times 10^4 \text{mm}^3$ para os fluidos monitorados em 600h e de $55,7 \times 10^4 \text{mm}^3$ de material para os fluidos monitorados em 720h. A remoção do material depositado no fluido foi realizada ao final de cada operação, utilizando sistema de peneira coberta com manta de esponja de aço e sistema magnetizado, aplicando ímãs de neodímio, em parte do reservatório. As variáveis monitoradas encontram-se na Figura 25.

Figura 25 – Monitoramento dos fluidos utilizados no processo de retificação.

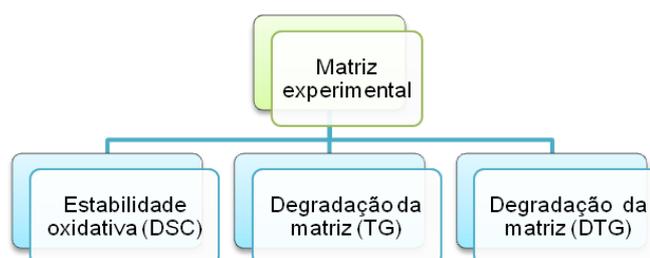
Mineral	Soja	Soja 5	Milho	Milho 5	Mix 1	Mix 2
• Ia						
• Ir						
• Ra						
• DR						
• Dens.						
• Visc.						
• FTIR						

Fonte: elaborado pela autora (2014)

4.6 Estabilidade térmica e oxidativa dos óleos vegetais e mineral

Ressalta-se que apenas as amostras que apresentaram o melhor desempenho na 2ª etapa, foram avaliadas na condição inicial, ou seja, “fluido novo” e caracterizado conforme as técnicas empregadas na 1ª etapa, conforme Figura 24 e 25. Para a avaliação do processo de termo oxidativo de degradação, eficiências dos aditivos e antioxidantes testados na matriz experimental foram utilizadas as curvas termogravimétricas (TG) e (DSC), conforme fluxograma apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Métodos para avaliação da estabilidade térmica oxidativa.



Fonte: elaborado pela autora (2014)

4.7 Análise estatística

As variáveis quantitativas foram descritas através da média e desvio padrão. Utilizou-se o teste de hipótese ANOVA para avaliar se todas as médias eram iguais e o teste de igualdade de médias TUKEY para identificar as médias distintas. Os resultados foram apresentados em gráficos e tabelas. Por fim o nível de significância adotado foi de 5% ($p < 0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na 1ª etapa da pesquisa realizou-se teste piloto para seleção da matriz de alguns óleos vegetais mediante comparação dos resultados encontrados com o obtido para o óleo Mineral. Primeiramente foi realizada a caracterização dos óleos puros (100%) e aditivados com os aditivos de (EP) e (AR). Após a seleção da melhor resposta do (EP), foi adicionado os antioxidantes (AO) e avaliado o efeito destes sobre as matrizes. Os resultados encontrados estão apresentados a seguir:

5.1 Escolha da melhor matriz para o processo de retificação

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos pela análise das propriedades físicas dos óleos e acabamento superficial da peça no processo de retificação.

Tabela 12 – Propriedades físicas e acabamento superficial avaliados no processo de retificação.

Matrizes	Temperatura	Fumaça	Espuma	Odor	Rugosidade	Total
Soja	4	4	5	5	5	23
Milho	4	4	5	5	3	21
Canola	4	4	5	5	3	21
Mineral	4	2	5	1	5	17
Soja / Milho	4	4	5	5	2	20
Soja / Canola	4	4	5	5	4	22
Milho / Canola	4	4	5	5	5	23
Soja / Mineral	4	2	5	3	2	16
Milho / Mineral	4	2	5	3	3	17
Canola / Mineral	4	2	5	3	3	17

Fonte: elaborado pela autora (2014)

O valor total obtido pela soma das notas atribuídas a cada parâmetro indicou que os óleos vegetais em geral apresentaram melhor desempenho do que o óleo Mineral e combinações. Para o fator temperatura os valores obtidos foram idênticas para todos os fluidos testados. Na retificação realizada com óleo Mineral, Soja /Mineral, Milho /Mineral e Canola/ Mineral foram observadas a formação de fumaça e de odor, no entanto não se observou formação de espuma em nenhum dos fluidos.

O óleo Mineral, Milho/Canola e Soja foram os que apresentaram peças com menor valor de rugosidade. Já as combinações dos óleos vegetais com o mineral apresentaram rugosidade superior a do Mineral.

Ao analisar os resultados obtidos na Tabela 12, nota-se que os óleos vegetais apresentaram de maneira geral resultados positivos. Desta forma, optou-se por continuar os estudos de caracterização apenas das amostras de óleo vegetais sem combinações e do Mineral.

5.2 Caracterização físico-química dos óleos vegetais e mineral

A caracterização dos óleos vegetais visa selecionar dentre eles qual apresenta propriedades físico-químicas semelhantes às do óleo mineral. Esta semelhança favorece sua utilização como fluido de corte no processo de retificação. Para melhor seleção da matriz a ser utilizada, primeiramente foi feita a caracterização das amostras de óleos vegetais sem aditivação e depois dos óleos aditivados. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Caracterização físico-química e rugosidade das matrizes

PARÂMETROS	MINERAL	SOJA	CANOLA	MILHO
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	2,11 ± 0,02 ^{σ*}	0,21 ± 0,03 ^{σ*}	0,20 ± 0,04 ^{σ*}	0,31 ± 0,03 ^{σ*}
Índice de iodo (gI ₂ .g ⁻¹)	10,8	108	82,0	78,6
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	190	197	183	191
Índice de refração	1,4688 ± 0,0001 ^{σ*}	1,4670 ± 0,0001 ^{σ*}	1,4650 ± 0,0001 ^{σ*}	1,4658 ± 0,0001 ^{σ*}
Ponto de fulgor (°C)	174	328	324	320
Viscosidade a 40°C, (cSt)	14,83 ± 0,04 ^{σ*}	34,71 ± 0,11 ^{σ*}	34,73 ± 0,16 ^{σ*}	34,07 ± 0,64 ^{σ*}
Densidade 25°C, (g/cm ³)	0,8750 ± 0,0001 ^{σ*}	0,9182 ± 0,0009 ^{σ*}	0,9184 ± 0,0001 ^{σ*}	0,9188 ± 0,0001 ^{σ*}
Corrosão a lâmina de Cu	4b	1a	1a	1a
Rugosidade - Ra (µm)	0,17 ± 0,03 ^{σ*}	0,18 ± 0,04 ^{σ*}	0,25 ± 0,03 ^{σ*}	0,23 ± 0,02 ^{σ*}

^{σ*}Desvio padrão. - Fonte: elaborado pela autora (2014)

Observa-se que o **índice de acidez** em todas as amostras de óleo vegetal apresentam valores muito próximos, e um ligeiro aumento apenas para o óleo de milho estes valores estão dentro do estabelecidos pela ANVISA, 1999. A amostra de óleo mineral apresenta um valor cerca de 10 vezes maior ao encontrado para os óleos vegetais. Acredita-se que o resultado seja devido aos aditivos que entram em sua composição. Segundo Muniz (2008) quanto maior o índice de acidez, maior a probabilidade de haver corrosão nas peças, fato este confirmado no teste de corrosão onde o óleo mineral apresentou grau 4b.

Os resultados encontrados para o **índice de iodo** para os óleos vegetais ficaram abaixo da faixa de referência, exceto para o óleo de soja. Os valores de referência (ANVISA, 1999) dos óleos vegetais, variam de 107 a 141 $\text{gI}_2\cdot\text{g}^{-1}$. Acredita-se que o valor de 10,8 $\text{gI}_2\cdot\text{g}^{-1}$ para a amostra de óleo de mineral parafínico se deve aos aditivos insaturados presentes em sua formulação, uma vez que o mesmo se trata de um alcano. Segundo Ferrari et al. (2005) apud Melo (2010), valores elevados para o índice de iodo favorece a fluidez, no entanto, torna-o susceptível à degradação térmica e oxidativa.

Nota-se que os resultados encontrados na Tabela 12 para **índice de saponificação**, o óleo de soja dentre os vegetais é o que apresentou maior índice de saponificação e está acima do permitido. O valor de referência para óleos vegetais (ANVISA, 1999) deve estar entre 189 a 195 $\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$. Segundo Souza (2007) é possível mensurar que o aumento no valor de saponificação sinalize maior propensão à formação de borra.

Sendo o **índice de refração** uma propriedade característica de cada óleo, é possível obter mediante seu monitoramento respostas quanto a viabilidade ou não de seu uso, pois sua variação é melhor sinalizada ao longo do tempo sendo uma ferramenta importante para avaliação do comportamento do óleo no processo (GONÇALVES, 2013). Segundo Moretto; Ftt (1998); Cecchi (2003) apud Costa (2006), o índice de refração de um óleo aumenta com o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos e com o grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos.

No ensaio do **ponto de fulgor** observa-se que as amostras de óleos vegetais apresentaram valores muito superiores ao encontrado para o óleo mineral, sendo este considerado um indicativo muito positivo para a aplicação em processos de refinação, onde a margem de segurança aumenta com o aumento do ponto de

fulgor do fluido de corte empregado. Kobasko et al. (2010) em seus estudos afirmam que existem outros componentes de ácidos graxos insaturados não identificados em baixas concentrações nos óleos vegetais, que podem modificar o valor do ponto de fulgor.

Para os óleos vegetais, a **viscosidade** aumenta com o aumento do comprimento da cadeia do triaglicerol e decrescem com a quantidade de insaturações presentes. O comprimento das cadeias graxas, o grau de insaturações, assim como a possibilidade de interações moleculares, em geral determina variações nos valores de viscosidade (HUI, 2006 apud MELO, 2010). Segundo Silva, (2000), quanto menos viscoso for o fluido de corte melhor será a operação de usinagem, pois permite minimizar o empastamento do rebolo nos processos de retificação. Os resultados encontrados para **viscosidade** estão de acordo com a literatura de 29,5 a 35,6cSt. BROCK et al. (2008) mostram correlação entre a composição em ácidos graxos insaturados e tamanho das cadeias.

Em relação à **densidade**, observa-se que os valores estão de acordo com a literatura 0,9140 a 0,9250g/cm³ (ANVISA, 1999).

Em relação à **rugosidade**, o óleo mineral apresentou o menor valor. Quanto menor o valor de rugosidade melhor o desempenho do fluido junto ao processo. O melhor desempenho foi do óleo mineral, seguido do óleo de soja, nas condições do teste piloto.

A análise dos resultados para o **teste de corrosão** utilizando exposição de fitas de cobre nas amostras Soja, Milho e Canola indicam uma variação de alaranjado claro quase igual a fita recém polida sendo classificada como levemente manchada (1a). Por outro lado, a amostra Mineral indica uma variação de grafite ou negro fosco sendo classificada como corrosão (4b). A Figura 27 apresenta o registro do comportamento das amostras no ensaio de corrosividade.

Figura 27 - Fitas de cobre após ensaio de corrosividade dos óleos vegetais e mineral.



Fonte: elaborado pela autora (2014)

De maneira geral podemos dizer que o óleo de soja, dentre os óleos vegetais, é o que apresenta o maior ponto de fulgor, menor viscosidade e densidade, a menor rugosidade e baixa corrosividade sendo estes resultados considerados favoráveis para sua escolha nos testes definitivos contribuindo assim para sua escolha.

Os óleos vegetais segundo estudos realizados por Silva et al. (2012) não apresentam comportamento corrosivo detectável, o que foi confirmado nos experimentos. Kobasko et al. (2010), afirmam em seus estudos que apesar do óleo de soja apresentar o maior potencial oxidativo em relação ao óleo de Canola e Milho, é o mais indicado devido, principalmente, ao seu custo menos elevado e responder satisfatoriamente a aditivação. Ao analisar os resultados das matrizes vegetais, observa-se que dentre os óleos vegetais caracterizados, apenas o de Soja e Milho foi aditivado e monitorado no processo de retificação. Em função de similaridades de resultados e elevado custo, optou-se por não dar continuidade nas investigações das suas propriedades e desempenho do óleo de canola.

5.3 Caracterização físico-química das matrizes aditivadas

A Tabela 14 apresenta os resultados das amostras de óleo de Soja e Milho aditivados, sendo que nas amostras de Soja 1, Soja 2 e Soja 3 foram incorporados os aditivos de extrema pressão (EP) e agente de refrigeração (AR). O aditivo de EP e AR que apresentou melhor resultado foi o utilizado para a amostra de Soja 3. Já nas amostras de Soja 4 e Soja 5, Milho 4 e Milho 5 além do aditivo utilizado na amostra de Soja 3, foram adicionados também os antioxidantes (AO). O antioxidante que apresentou melhor resultado para utilização no processo de retificação foi o utilizado nas amostras de Soja 5 e Milho 5, em função de apresentar-se menos viscoso e corrosivo.

Tabela 14 – Caracterização e rugosidade do óleo de soja e milho aditivados.

PARÂMETROS	SOJA 1	SOJA 2	SOJA 3	SOJA 4	SOJA 5	MILHO 4	MILHO 5
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	0,16± 0,02 ^{σ*}	6,54± 0,06 ^{σ*}	0,27± 0,03 ^{σ*}	0,33± 0,06 ^{σ*}	0,41± 0,14 ^{σ*}	0,30± 0,08 ^{σ*}	0,48± 0,06 ^{σ*}
Índice de iodo (gl ₂ .g ⁻¹)	106	112	108	117	129	115	111
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	201	200	188	191	189	203	188
Índice de refração	1,4755± 0,0002 ^{σ*}	1,4725± 0,0196 ^{σ*}	1,4735± 0,0002 ^{σ*}	1,4691± 0,0002 ^{σ*}	1,4655± 0,0002 ^{σ*}	1,4681± 0,0002 ^{σ*}	1,4668± 0,0002 ^{σ*}
Ponto de fulgor (°C)	218	260	242	-	-	-	-
Viscosidade a 40°C, (cSt)	29,67± 0,39 ^{σ*}	29,66± 0,39 ^{σ*}	29,61± 0,39 ^{σ*}	44,40 ± 0,27 ^{σ*}	37,71± 0,23 ^{σ*}	50,36± 0,32 ^{σ*}	36,95 ± 0,79 ^{σ*}
Densidade 25°C, (g/cm ³)	0,9191± 0,0003 ^{σ*}	0,9208± 0,0001 ^{σ*}	0,9195± 0,0001 ^{σ*}	0,9471± 0,0002 ^{σ*}	0,9382± 0,0003 ^{σ*}	0,9498± 0,0003 ^{σ*}	0,9490± 0,0001 ^{σ*}
Corrosão a lâmina de cobre	3a	4a	3a	3a	1a	3 ^a	1a
Rugosidade - Ra (µm)	0,13± 0,01 ^{σ*}	0,09± 0,03 ^{σ*}	0,12± 0,03 ^{σ*}	-	-	-	-

^{σ*}Desvio padrão. - Fonte: elaborado pela autora (2014)

Para melhor avaliação do **índice de acidez** das amostras aditivadas de óleo de Soja e Milho é interessante comparar o valor encontrado para amostra de Soja e Milho sem aditivo, onde este valor foi de $0,21\text{mg KOH.g}^{-1}$ para amostra de Soja e $0,31\text{mg KOH.g}^{-1}$ para o milho, conforme apresentados na Tabela 13. Nota-se que a amostra de Soja 3, 4 e 5 apresentou ligeiro aumento, variando de ($0,27 - 0,33 - 0,41\text{mg KOH.g}^{-1}$) e para amostra de Soja 1 uma redução ($0,16\text{mg KOH.g}^{-1}$). Já para a amostra de Soja 2 observa-se um aumento significativo da amostra em relação a de Soja sem aditivo, sendo um fator que vem a contribuir para a não seleção desta matriz, para adição do antioxidante. Em relação a amostra de Milho 4 e 5 percebe-se pequena redução para o Milho 4 ($0,30\text{mg KOH.g}^{-1}$) e aumento para o Milho 5 ($0,48\text{mg KOH.g}^{-1}$).

Em relação ao **índice de iodo**, nota-se que ao se comparar com o valor encontrado do óleo de Soja ($108\text{g I}_2.\text{g}^{-1}$) percebe-se pouca variação, sendo o menor valor encontrado na Soja 1, e o maior em Soja 5. Já para na amostra de Milho ($78,6\text{g I}_2.\text{g}^{-1}$) nota-se que a aditivação proporcionou aumento em ambas as formulações (115 e $111\text{g I}_2.\text{g}^{-1}$ respectivamente para Milho 4 e 5). O aumento de índice de iodo indica maior grau de insaturação indicando maior tendência a oxidação dos óleos vegetais.

Os valores encontrados para análise de **índice de saponificação**, observa-se que os diferentes aditivos apresentaram um comportamento muito similar para as amostras de Soja 1 e 2 e para a amostra de Soja 3 bem inferior. Comparando estes valores com a amostra de Soja (197mg KOH.g^{-1}) fica evidente que os aditivos aumentaram a capacidade oxidativa das amostras Soja 1 e 2 e para a amostra 3, 4 e 5 diminuíram significativamente sua capacidade oxidativa, sendo considerado um fator positivo para a escolha dessa matriz. Esta tendência também foi observada para as amostras de Milho (191mg KOH.g^{-1}) para Milho 4 (203mg KOH.g^{-1}) e Milho 5 (188mg KOH.g^{-1}), destacando-se maior redução para a amostra de Milho 5.

O **índice de refração** apresentou valores superior a Soja ($1,4740$) apenas para as amostras de Soja 1. Já em relação a amostra de Milho, a aditivação proporcionou redução nas matrizes Milho 4 e 5. De maneira geral observa-se que a aditivação propiciou uma redução quanto ao grau de insaturação dos ácidos graxos, sinalizando maior resistência aos processos oxidativos.

Nota-se que ocorreu uma redução nos valores encontrados para o **ponto de fulgor** das amostras aditivadas de óleo de soja em relação ao encontrado para a

amostra de Soja (328°C). Esta redução se deve ao fato dos aditivos de (EP) e (AR), apresentarem ponto de fulgor inferior, diminuindo assim o potencial químico do solvente (óleos) como resultado da presença do soluto (aditivos). No entanto, percebe-se que estes valores são superiores ao do óleo mineral comercial (174°C).

Para **viscosidade**, observa-se para as amostras de Soja 1, 2 e 3 resultados acima dos encontrados para o óleo de Soja (34,71cSt), indicando pouca influência dos aditivos (EP) e (AR). Já para a amostra Soja 4 e 5 nota-se que o (AO) propiciou aumento significativo, sendo 44,4 e 37,71cSt respectivamente. Para a amostra de Milho (34,73cSt), é observado resultados mais elevados, sendo para o Milho 4 (50,36cSt) e discreta variação para Milho 5 (36,95cSt). Estes resultados são norteadores para o favorecimento da escolha da matriz Soja 5 e Milho 5, uma vez que segundo Silva (2000), em processos de retificação necessita-se de fluidos menos viscosos.

As **densidades** das amostras aditivadas ficaram levemente superiores ao encontrado para a Soja (0,9181g.cm⁻³), sendo que a amostra de Soja 1 é que menos sofreu variação e a Soja 4 a que mais variou (0,9471 g.cm⁻³) em relação a amostra de Milho (0,9161 g.cm⁻³). A amostra de Milho 5 apresenta menor variação (0,9490 g.cm⁻³) e a de Milho 4 a maior variação (0,9498 g.cm⁻³). Segundo Albuquerque (2006) densidade e viscosidade apresentam uma relação diretamente proporcional, condição esta que foi observada nas amostras.

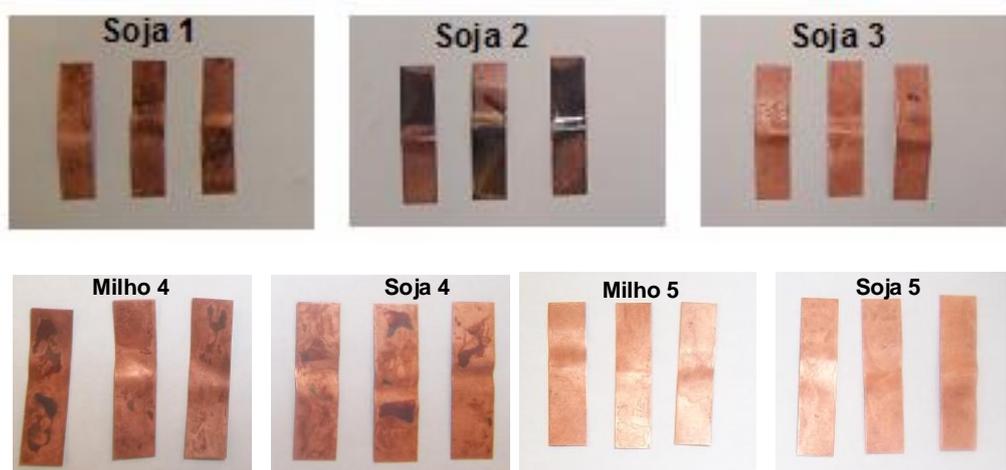
Comparando o valor de **rugosidade** da amostra de Soja (0,18µm) com as amostras aditivadas com (EP e AR), observa-se que os diferentes aditivos promoveram um ganho significativo para este parâmetro, sendo que a amostra Soja 2 (0,09 µm) obteve melhor resultado.

O resultado de **corrosão** para amostras de Soja 1 e Soja 3 indicam aparecimento de nuances avermelhadas em bronze sendo classificada como fortemente manchada (3a), já para a amostra Soja 2, a fita apresentou-se com coloração preto transparente, variando do cinza escuro ao castanho e com escasso verde pavão, sendo classificada como corrosão (4a). A amostra de Soja foi classificada em 1a, percebe-se então que a aditivação influenciou negativamente nesta propriedade, pois todas as amostras apresentaram índice de corrosão superior a do óleo de Soja, contudo quando se compara o resultado encontrado para a amostra de Soja 2, que apresentou o pior índice de corrosão, ele é semelhante ao obtido para o óleo Mineral conforme Tabela 13.

Observa-se que diferentes antioxidantes foram incorporados nas amostras de Milho (4 e 5) e Soja (4 e 5). O antioxidante utilizado para as amostras identificadas como (4) apresentaram manchas classificadas com corrosão (3a). Por outro lado, nas amostras identificadas como (5) não se observou estas manchas e as mesmas foram classificadas como (1a). A melhor resposta obtida dos antioxidantes, foram apresentadas nas amostras de Soja 5 e Milho 5. Nota-se então que o (AO) promoveu melhora na matriz onde os aditivos (EP e AR) foram incorporados.

A Figura 28 apresenta o registro do comportamento das amostras no ensaio de corrosividade para seleção do melhor aditivo de (EP) e antioxidante (AO), para as amostras de óleo de Soja e Milho.

Figura 28 - Fitas de cobre após ensaio de corrosividade dos óleos aditivados.



Fonte: elaborado pela autora (2014).

A função de um aditivo (EP) é evitar o desgaste adesivo e proteger os componentes do óleo lubrificante, quando já não pode proporcionar a espessura necessária em função de temperaturas elevadas (OZCELIK et al., 2013). Segundo Ozcelik et al. (2013), os fluido de corte de base vegetal com aditivos de (EP), apresentam forte adsorção física e química, menor coeficiente de atrito, resistência a corrosão melhorada e excelente fronteira hidrodinâmica de lubrificação. A reatividade química dos aditivos de (EP) proporciona redução ao atrito (LAWAL et al., 2013). A concentração de aditivo (EP) também é crítica, pois a reação com as superfícies metálicas é uma forma de corrosão leves. Se a concentração do (EP) é

muito alta, pode ocorrer a corrosão excessiva, e se for muito baixo, as superfícies não pode ser completamente protegida (OZCELIK et al., 2013).

5.4 Ângulo de contato

A molhabilidade compreende-se como a tendência de um determinado fluido de espalhar ou aderir sobre uma superfície sólida, podendo ser definida termodinamicamente em termos de ângulo de contato. Podemos então dizer que, quanto menor o ângulo de contato de uma gota com a superfície, melhor a propriedade de molhabilidade do fluido (BELINATO, 2010). Um fluido com boa propriedade de molhabilidade é essencial para a usinagem, pois o mesmo apresenta maior vazão pelos cavacos e escoamento facilmente pela superfície da peça evitando perdas no processo. Observa-se que para as diferentes amostras utilizadas no processo de retificação, temos o fluido Mineral com o menor ângulo de contato e o óleo de Soja com o maior ângulo conforme apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Ângulo de contato de fluidos utilizados no processo de retificação

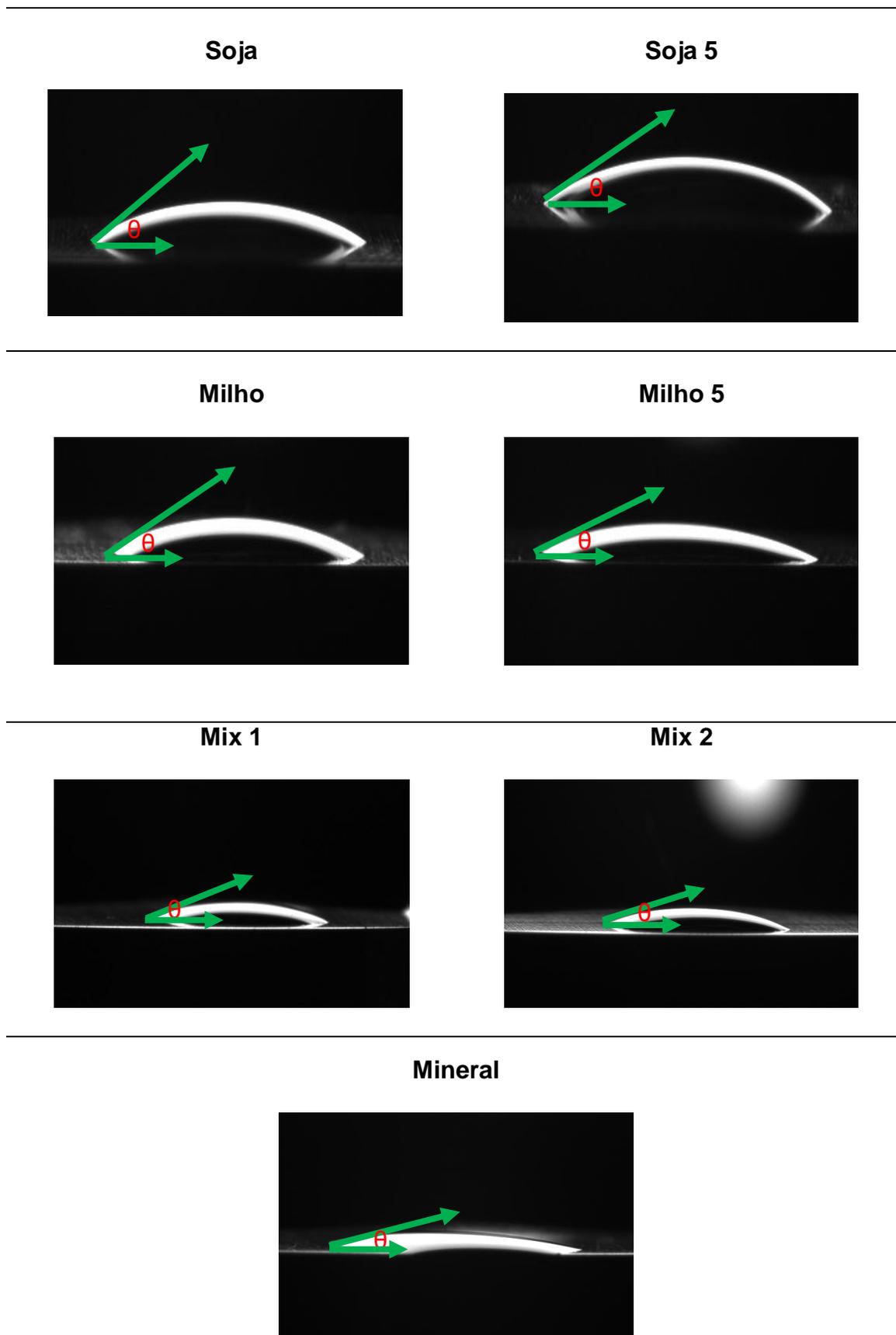
Matrizes	Média $\pm \sigma$
Soja	28,44° \pm 0,18
Soja 5	23,68° \pm 0,04
Milho	21,54° \pm 0,05
Milho 5	20,53° \pm 0,14
Mineral	11,90° \pm 0,11
Mix 1	21,20° \pm 0,28
Mix 2	20,10° \pm 0,21

Fonte: elaborado pela autora (2014)

Nota-se também que a aditivação dos óleos vegetais proporcionou a diminuição do ângulo de contato, sinalizando melhorias para a propriedade de molhabilidade, facilitando assim as operações de corte no processo de retificação e ganhos no acabamento da peça conforme os resultados apresentados para a rugosidade. Entretanto, o ângulo de contato obtidos para as amostras de Mix 1 e Mix 2, mostrou-se predominantemente próximos aos dos óleos vegetais adicionado.

Segundo Komatsu (2009), era de se esperar que os resultados das medidas de ângulo de contato e viscosidade fossem diretamente proporcionais, ou seja, maior valor de viscosidade, maior ângulo de contato, no entanto em seus resultados este comportamento não foi observado. Existe uma grande diferença entre viscosidade do líquido e o ângulo de contato, onde o ângulo de contato, dependente das interações que ocorrem entre o solvente a superfície da amostra, já a viscosidade depende da resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes do líquido, sendo assim viscosidade e ângulo de contato são necessariamente diretamente proporcionais. A Figura 29 apresenta imagens obtidas do ensaio de ângulo de contato das amostras utilizadas no processo de retificação.

Figura 29 – Imagens obtidas na análise do ângulo de contato



Fonte: elaborado pela autora (2014)

5.5 Curva de resfriamento e temperatura de aquecimento

O método mais indicado para medir a capacidade de resfriamento entre um corpo de prova e um fluido, é mediante a análise da curva de resfriamento. O fluido de corte Mineral apresentou em todas as fases A (500°C), fase B (300°C) e fase C (200°C), menores capacidades de resfriamento, uma vez que demandou de maior tempo para resfriamento, quando comparado com as matrizes avaliadas. Em relação aos óleos vegetais, temos a amostra de Milho apresentando melhor resultado na fase B (300°C) e C (200°C) para a matriz Soja, o melhor resultado mostrou-se na fase A (500°C), comportamento também observado nos estudos de (KOBASKO et al., 2010).

A aditivação do óleo de soja melhorou seu desempenho quanto ao tempo de resfriamento em todas as fases, sendo a respostas mais satisfatórias encontrada na amostra Soja 2 nas fases B e C e a matriz Soja 5 na fase A, as maiores capacidades de refrigerar. Nota-se que a aditivação da matriz Milho não proporcionou aumento para a capacidade de refrigeração. As matrizes Mix 1 e Mix 2 apresentaram menores tempos gastos para o resfriamento do corpo de prova, ou seja os melhores resultados para fase A. Para a fase B apenas a matriz Mix 1 obteve melhor capacidade de refrigerar.

Segundo Secco et al. (2013), a maior taxa de resfriamento entre um corpo de prova e um fluido ocorre de aproximadamente a 600°C para todos os fluidos, devido à formação de bolhas proveniente de parte do líquido que passou para a fase gasosa devido ao contato com a superfície aquecida do corpo de prova comportamento característico da primeira fase, ou fase A, conforme Totten et al. (1993) descreve. Na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos e o tempo gasto para resfriamento das matrizes.

Tabela 16 – Comparação entre o tempo de resfriamento das matrizes.

Matrizes	*Tempo de resfriamento até 500°C (FASE A)	*Tempo de resfriamento até 300°C (FASE B)	*Tempo de resfriamento até 200°C (FASE C)
Mineral	9,7s	25,1s	46,3s
Milho	9,4s	20,5s	41,5s
Milho 5	10,9s	29,8s	49,1s
Soja	8,5s	23,6s	44,2s
Soja 1	8,5s	21,3s	43,2s
Soja 2	8,0s	19,8s	38,8s
Soja 3	8,3s	20,2s	42,3s
Soja 5	7,7s	20,1s	42,3s
Mix 1	6,6s	19,4s	41,6s
Mix 2	7,2s	25,0s	46,0s

*Refere-se ao tempo de resfriamento a partir de 700°C.

Fonte: elaborado pela autora (2014)

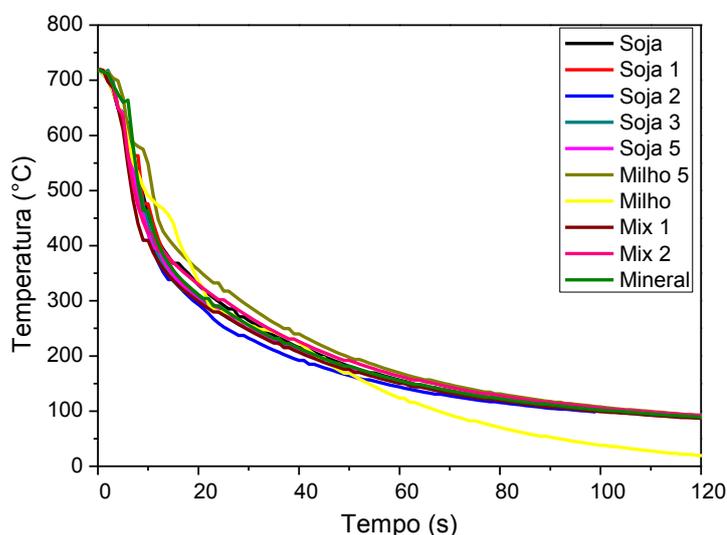
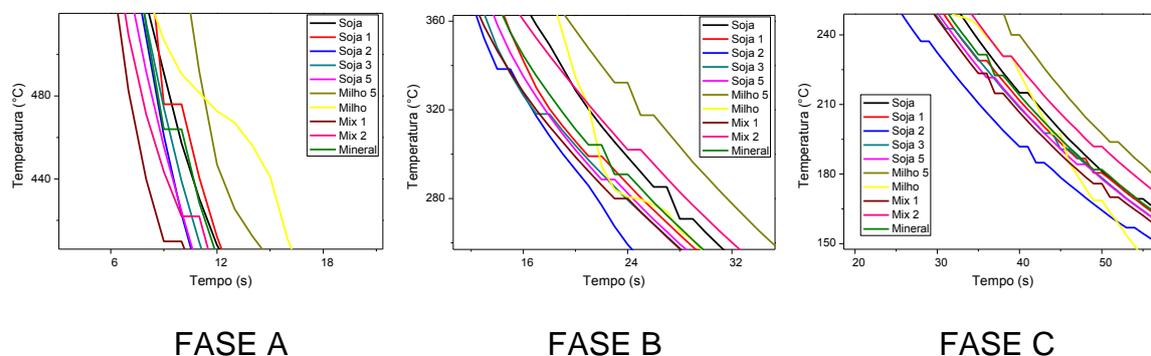
Segundo Bashford e Mills (1984) apud Souza e Gomes (2008) a função do aditivo é aumentar a habilidade do fluido no molhamento da superfície do metal, de modo a eliminar a fase vapor, trazendo a fase de nucleação de bolhas para temperaturas mais altas.

Observa-se que o melhor desempenho quanto ao poder de refrigeração das amostras são respectivamente para a fase A Mix 1 > Mix 2 > Soja 5 > Soja 2 > Soja 3 > Soja 1 ≥ Soja > Milho > Mineral > Milho 5.

Vale ressaltar que a utilização de fontes vegetais com e sem aditivos proporcionou ganhos quanto ao poder de refrigeração das matrizes, quando comparado com o fluido Mineral.

A Figura 30 mostra as curvas de resfriamento das matrizes e do fluido de corte Mineral, realizadas com temperatura de partida à 40°C.

Figura 30 – Curva de resfriamento em função da temperatura por tempo para as matrizes e do fluido de corte Mineral.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

A Tabela 17 mostra a avaliação da temperatura do corpo de prova retificado em cada condição de usinagem, onde temos para condição 1 Soja, condição 2 Mineral e condição 3 o Mix 1 apresentando melhor desempenho. Observa-se também que a matriz Milho 5 apresentou pior desempenho para a condição 1 e 3 e a matriz Milho para a condição 2. Nota-se também que a aditivção da matriz Soja e Milho não propiciaram melhora para esta propriedade. A matriz Mix 2 obteve melhor desempenho na condição 3.

Tabela 17 – Temperatura de aquecimento dos corpos de prova nas condições de usinagem 1, 2 e 3 em cada matriz utilizada.

Matriz	Condição 1	Condição 2	Condição 3
	Média $\pm \sigma$	Média $\pm \sigma$	Média $\pm \sigma$
§Milho	41,2 \pm 0,1 σ	42,5 \pm 1,5 σ	38,9 \pm 1,7 σ
§Milho 5	41,8 \pm 0,5 σ	42,2 \pm 0,8 σ	44,4 \pm 0,1 σ
§Mix 2	39,2 \pm 0,7 σ	40,3 \pm 0,3 σ	36,7 \pm 1,6 σ
*Mineral	36,8 \pm 0,7 σ	32,0 \pm 0,7 σ	41,0 \pm 0,6 σ
*Soja	32,9 \pm 0,5 σ	33,6 \pm 1,1 σ	36,9 \pm 1,4 σ
*Soja 5	36,9 \pm 1,4 σ	35,4 \pm 1,4 σ	43,7 \pm 0,9 σ
*Mix 1	40,4 \pm 0,5 σ	38,8 \pm 0,7 σ	35,3 \pm 0,3 σ

§ Retificação de 3 corpos de prova, para cada matriz, durante 600 horas de uso.

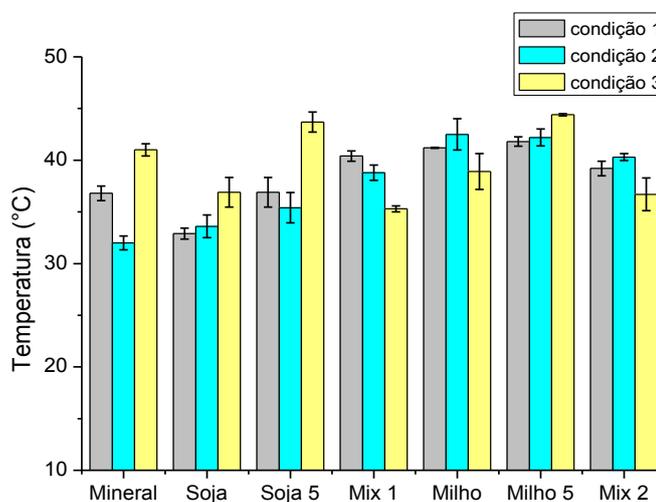
* Retificação de 6 corpos de prova, para cada matriz, durante 720 horas de uso.

Fonte: elaborado pela autora (2014).

Generalizando o melhor resultado da temperatura de aquecimento dos corpos de prova nas condições de usinagem 1, 2 e 3 em cada matriz utilizada são respectivamente Soja, Mineral e Mix 1 e o pior Milho e Milho 5. Estes resultados vem reafirmar o baixo poder de refrigeração da matriz Milho 5, conforme Figura 31.

De maneira geral, considerando o desvio padrão, as matrizes utilizadas não apresentaram um comportamento padrão nas três condições de usinagem monitoradas.

Figura 31 – Temperatura de aquecimento dos corpos de prova nas condições de usinagem 1, 2 e 3 em cada matriz utilizada.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

Cabe ressaltar que a condição de usinagem 3 aproxima-se de uma simulação do processo de retificação, sendo as matrizes Soja, Mix 1 e Mineral de melhor desempenho. As demais condições de usinagem foram utilizadas para proporcionar maior temperatura na peça e maior desgaste no rebolo.

5.6 Avaliação do desempenho da melhor matriz no processo de retificação

A avaliação do desempenho das matrizes pesquisadas no processo de retificação foi realizada em duas etapas, sendo a primeira num período de 600h e a segunda perfazendo 720h, cuja finalidade foi aumentar a quantidade de material retificado e o tempo para degradação da matriz.

A avaliação e o monitoramento das matrizes foram realizados semanalmente para os parâmetros índice de refração, índice de acidez. Já os parâmetros de viscosidade, densidade e as medidas de espectroscopia de infravermelho, foram avaliados no início e fim do monitoramento. As medidas para os parâmetros rugosidade e desgaste do rebolo, foram realizadas após a retificação de 9 corpos de provas no período de 600h, para as matrizes de Milho, Milho 5 e Mix 2. Nas matrizes de Mineral, Soja, Soja 5 e Mix 1 as medidas foram realizadas após a retificação de 18 corpos de provas por um período de 720h.

5.6.1 Índice de acidez

De maneira geral pela Tabela 18 observa-se que nenhuma das matrizes apresentou variação crescente ou decrescente em seus valores em relação ao tempo. Nota-se também que o fluido Mineral apresenta os maiores índices de acidez, seguido do Mix 1. Para as matrizes de Soja e Soja 5 nota-se que no tempo 0h temos valores menores para Soja e maiores para Soja 5 dos demais tempos de monitoramento, no entanto para Soja 5 esta variação não foi estatisticamente significativa. Pode-se observar que no Mix 1 existe grande variação de valores, sendo evidenciado uma tendência oscilatória, comportamento muito parecido para a matriz de Soja. O Mix 2 apresenta também este comportamento oscilatório, no entanto com variações menores. A matriz de Milho exibe grande variação em todos os tempos, já a de Milho 5, apresenta maior índice no tempo 0h e nos demais tende a diminuir e são considerados estatisticamente iguais. A busca pela análise

comparativa dos dados mediante a aplicação do teste de hipótese vem a contribuir para avaliação do comportamento das matrizes durante o monitoramento.

Tabela 18 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 3) do Índice de Acidez (% mg.g⁻¹) dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.

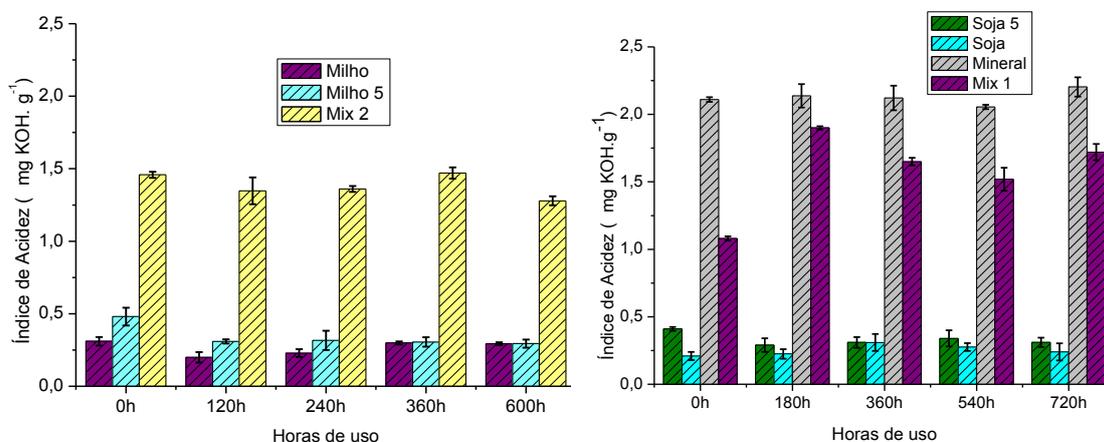
Milho		Milho 5		Mix 2	
Tempo (h)	Média ± σ*	Tempo (h)	Média ± σ*	Tempo (h)	Média ± σ*
0	0,31 ± 0,03 ^a	0	0,48 ± 0,06 ^a	0	1,46 ± 0,02 ^a
120	0,20 ± 0,04 ^c	120	0,31 ± 0,01 ^b	120	1,35 ± 0,09 ^{a,b}
240	0,23 ± 0,03 ^{b,c}	240	0,32 ± 0,07 ^b	240	1,36 ± 0,02 ^{a,b}
360	0,30 ± 0,01 ^a	360	0,31 ± 0,03 ^b	360	1,47 ± 0,04 ^a
600	0,29 ± 0,01 ^{a,b}	600	0,29 ± 0,03 ^b	600	1,28 ± 0,03 ^b

Mineral		Soja		Soja 5		Mix 1	
Tempo (h)	Média ± σ*	Tempo (h)	Média ± σ*	Tempo (h)	Média ± σ*	Tempo (h)	Média ± σ*
0	2,11 ± 0,02 ^a	0	0,21 ± 0,03 ^b	0	0,41 ± 0,01 ^a	0	1,08 ± 0,01 ^d
180	2,14 ± 0,09 ^a	180	0,22 ± 0,04 ^{a,b}	180	0,29 ± 0,06 ^a	180	1,90 ± 0,01 ^a
360	2,12 ± 0,09 ^a	360	0,31 ± 0,07 ^a	360	0,31 ± 0,03 ^a	360	1,65 ± 0,03 ^{bc}
540	2,05 ± 0,02 ^a	540	0,28 ± 0,03 ^a	540	0,34 ± 0,06 ^a	540	1,52 ± 0,09 ^c
720	2,20 ± 0,07 ^a	720	0,24 ± 0,06 ^{a,b}	720	0,31 ± 0,03 ^a	720	1,72 ± 0,06 ^{ab}

*Letras diferentes indicam médias distintas para a mesma matriz – Teste de Tukey com 5% de significância
Fonte: elaborado pela autora (2014)

De maneira geral percebe-se que o fluido Mineral foi a amostra que apresentou o maior índice de acidez, sendo que este alto valor deve-se provavelmente ao uso de aditivos em sua formulação. Observa-se pequena variação de valores durante as 720 horas de utilização, indicando estabilidade da matriz. Em relação as matrizes Soja 5, os valores também não sofreram modificações estatísticas, durante as 720 horas de utilização na retificação, provavelmente devido a aditivação indicando assim estabilidade destas matriz durante as condições de operação utilizadas. A Figura 32 apresenta o comportamento do índice de acidez obtido pelas matrizes durante o processo de retificação.

Figura 32 – Monitoramento do índice de acidez para os fluidos no processo de retificação após 600 e 720 horas.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

Totten et al. (1993) apud Souza (2007) relata que o valor absoluto do índice de acidez sozinho não é indicativo de qualidade, no entanto mudanças no valor do índice de acidez durante o uso do óleo, podem ser usadas para indicar o grau de oxidação. Segundo Komatsu (2009) o aumento da viscosidade e da acidez resulta na formação de depósitos insolúveis obtidos pela degradação de produtos em função do aumento de ácidos graxos livres, favorecendo assim a corrosão.

Diante dos resultados apresentados é possível observar que o Mineral, os óleos vegetais com e sem aditivos e os Mix 1 e Mix 2 não apresentaram evidências significativas de degradação durante o processos de retificação para o período monitorado.

5.6.2 Índice de refração

De maneira geral observa-se que nenhuma das matrizes apresentou variação crescente ou decrescente em seus valores de índice de refração em relação ao tempo, conforme apresentado na Tabela 19.

Observa-se que a matriz Milho apresenta comportamento distinto, onde em tempo 0h tem-se o maior valor e em 120h, o menor. Nota-se também que estes mesmos valores são considerados estatisticamente diferentes, e nos demais tempos, os valores são iguais. Já no Milho 5 observa-se valores iguais em 0h e 120h e nos demais tempos um ligeiro aumento, estatisticamente considerado. Para a

matriz Mix 2 temos o maior valor em 240h e menor em 0h, no entanto todos os tempos são considerados estatisticamente iguais.

Temos no Mineral o maior valor para o tempo 360h e menor para 0h, no entanto, no entanto todos os tempos são considerados estatisticamente iguais.

Na matriz de Soja, observa-se tendência oscilatória entre os valores onde temos em 180h o menor valor e a partir de 360h tem-se uma ligeira tendência crescente destes valores, sendo em 720h, o maior valor encontrado.

A matriz Soja 5 exibiu comportamento bastante pendular, não sendo evidenciado nenhuma tendência comportamental do fluido, onde em 540h o maior valor encontrado e em 0h o menor, seno os mesmos considerados estatisticamente distintos. No Mix 1 temos o maior valor em 180h e no tempo 0h o menor valor. Nota-se também que apenas o tempo 0h foi encontrado diferença estatisticamente significativas dos demais tempos. Mediante a aplicação do teste de hipótese é possível realizar um estudo mais criterioso dos dados, contribuindo assim para avaliação do comportamento das matrizes durante o monitoramento.

Tabela 19 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 3) do índice de refração dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.

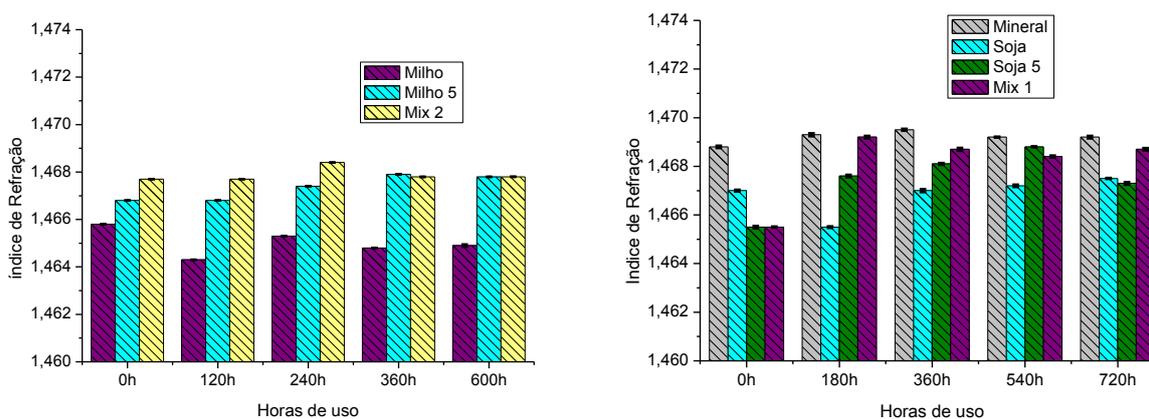
Milho		Milho 5		Mix 2	
Tempo (h)	Média ± σ*	Tempo (h)	Média ± σ*	Tempo (h)	Média ± σ*
0	1,4658 ± 0,0001 ^a	0	1,4668 ± 0,0001 ^b	0	1,4677 ± 0,0001 ^a
120	1,4643 ± 0,0001 ^b	120	1,4668 ± 0,0001 ^b	120	1,4677 ± 0,0001 ^a
240	1,4653 ± 0,0001 ^{a,b}	240	1,4674 ± 0,0001 ^{a,b}	240	1,4684 ± 0,0001 ^a
360	1,4648 ± 0,0001 ^{a,b}	360	1,4679 ± 0,0001 ^a	360	1,4678 ± 0,0001 ^a
600	1,4649 ± 0,0001 ^{a,b}	600	1,4678 ± 0,0001 ^a	600	1,4678 ± 0,0001 ^a

Mineral		Soja		Soja 5		Mix 1	
Tempo (h)	Média ± σ*	Tempo (h)	Média ± σ*	Tempo (h)	Média ± σ*	Tempo (h)	Média ± σ*
0	1,4688 ± 0,0001 ^a	0	1,4670 ± 0,0001 ^b	0	1,4655 ± 0,0001 ^c	0	1,4655 ± 0,0001 ^b
180	1,4693 ± 0,0001 ^a	180	1,4655 ± 0,0001 ^c	180	1,4676 ± 0,0001 ^b	180	1,4692 ± 0,0001 ^a
360	1,4695 ± 0,0001 ^a	360	1,4670 ± 0,0001 ^b	360	1,4681 ± 0,0001 ^a	360	1,4687 ± 0,0001 ^a
540	1,4692 ± 0,0001 ^a	540	1,4672 ± 0,0001 ^{a,b}	540	1,4688 ± 0,0001 ^a	540	1,4684 ± 0,0001 ^a
720	1,4692 ± 0,0001 ^a	720	1,4675 ± 0,0001 ^a	720	1,4673 ± 0,0001 ^b	720	1,4687 ± 0,0003 ^a

*Letras diferentes indicam médias distintas para a mesma matriz – Teste de Tukey com 5% de significância
 Fonte: elaborado pela autora (2014)

De maneira geral, observa-se que com o passar do tempo o valor do índice de refração começa a oscilar, às vezes de maneira crescente, decrescente ou aleatória com o passar do tempo, provavelmente devido a mudanças na homogeneidade do sistema em função de partículas em suspensão provenientes do processo de retificação no qual são incorporadas ao fluido, a medida que aumenta sua utilização. Este parâmetro é considerado um indicativo positivo quanto a viabilidade e qualidade do fluido utilizado. A Figura 33 apresenta o monitoramento e comportamento do índice de refração das matrizes em 600 e 720 horas de utilização no processo de retificação. Segundo Gonçalves (2013), este parâmetro apresenta resposta significativa quanto a utilização e do comportamento de fluidos de processo de fabricação.

Figura 33 - Monitoramento do índice de refração para os fluidos no processo de retificação após 600 e 720 horas.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

5.6.3 Viscosidade

Nas matrizes de Milho no tempo (0h) e (600h) temos os maiores valores encontrados. Para a matriz Milho 5, nota-se diferença estatisticamente significativa, segundo teste de igualdade TUKEY, entre os tempos de monitoramento. No Mix 1 e 2 temos valores intermediários de viscosidade e diferentes entre os fluidos, no entanto os valores encontrados das matrizes são considerados iguais em seus diferentes tempos de amostragens.

Para as matrizes Soja e Soja 5 nota-se que os valores encontrados da viscosidade no tempo 720h são superiores, no entanto estes são considerados

iguais aos do tempo 0h, segundo teste de igualdade TUKEY. Já valores encontrados no fluido Mineral em tempo inicial (0h) e final (720h) são os menores de todas as matrizes estudadas e não apresentam alterações significativas, sendo considerados iguais segundo teste de igualdade TUKEY. A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos no monitoramento da viscosidade, utilizando o teste de igualdade TUKEY.

Tabela 20 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 3) da viscosidade (Cst) a 40°C dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.

Matrizes	Média ± σ^* (0h)	Média ± σ^* (600h)
Milho	38,07 ± 0,64 ^{a,b}	39,38 ± 0,45 ^a
Milho 5	36,95 ± 0,79 ^b	38,91 ± 0,06 ^a
Mix 2	26,73 ± 0,89 ^c	27,49 ± 0,90 ^c

Matrizes	Média ± σ^* (0h)	Média ± σ^* (720h)
Mineral	14,83 ± 0,04 ^c	15,57 ± 0,06 ^c
Soja	37,71 ± 0,11 ^a	37,93 ± 0,20 ^a
Soja 5	37,71 ± 0,23 ^a	38,33 ± 0,70 ^a
Mix 1	20,70 ± 0,53 ^b	21,41 ± 0,39 ^b

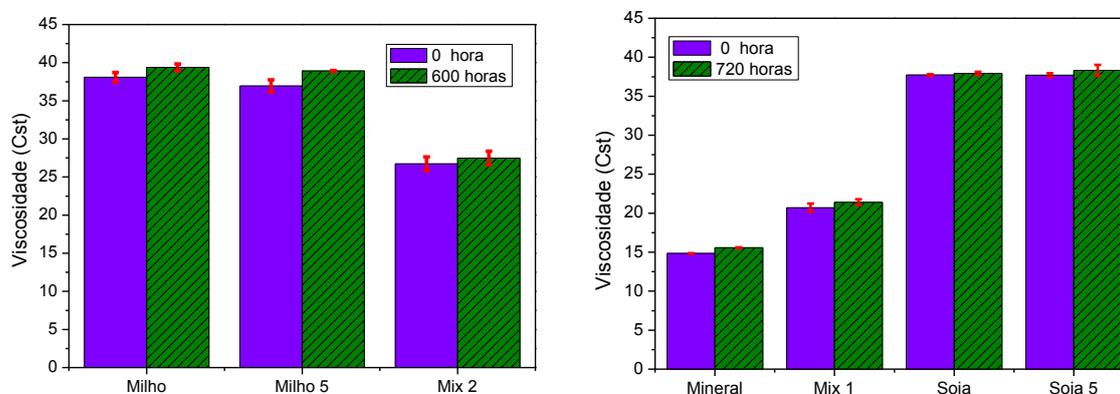
*Letras diferentes indicam médias distintas para a mesma matriz – Teste de Tukey com 5% de significância.

Fonte: elaborado pela autora (2014)

De maneira geral observa-se que nas matrizes de fluidos submetidas ao processo de retificação exibiu um aumento da viscosidade, no qual sugere mudanças em sua propriedade físico-química (viscosidade), após 600 e 720 horas de uso, sinalizando início de degradação conforme apresentado na Figura 34.

Canale e Crnkovic (1996) apud Belinato (2010) afirmam que o aumento no valor da viscosidade de um óleo indica início de degradação do óleo. No entanto, conforme o estudo realizado percebe-se que este parâmetro como ferramenta para monitoramento inicial de processo de degradação de fluido de corte, não foi promissor em função do curto período de estudo.

Figura 34 – Viscosidade dos fluidos utilizados em 0 hora e após 600 e 720 horas de uso no processo de retificação.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

5.6.4 Densidade

Os resultados obtidos de todas as matrizes utilizadas no processo de retificação são estatisticamente diferentes entre todos os tipos de fluidos e também nos seus tempos iniciais e finais (600 e 720 horas de uso). Das matrizes no tempo 0h, o fluido Mineral foi o que apresentou menor valor de densidade e o Milho 5, o maior. Por outro lado, nas matrizes após horas de uso, temos que o fluido Mineral obteve o menor valor e a matriz Soja, o maior. Vale ressaltar que os valores das réplicas são próximos, uma vez que o desvio padrão foi baixo. A Tabela 21, apresenta os resultados obtidos no monitoramento da densidade, utilizando o teste de igualdade TUKEY.

Tabela 21 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 3) da densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a 25°C dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.

Matrizes	Média $\pm \sigma^*$ (0h)	Média $\pm \sigma^*$ (600h)
Milho	0,9188 \pm 0,0007 ^e	0,9310 \pm 0,0001 ^c
Milho 5	0,9490 \pm 0,0001 ^b	0,9861 \pm 0,0001 ^a
Mix 2	0,9295 \pm 0,0001 ^d	0,9310 \pm 0,0001 ^c

Matrizes	Média $\pm \sigma^*$ (0h)	Média $\pm \sigma^*$ (720h)
Mineral	0,8750 \pm 0,0001 ^h	0,8891 \pm 0,0001 ^g
Soja	0,9182 \pm 0,0009 ^f	0,9868 \pm 0,0001 ^a
Soja 5	0,9382 \pm 0,0003 ^d	0,9540 \pm 0,0001 ^c
Mix 1	0,9244 \pm 0,0001 ^e	0,9842 \pm 0,0001 ^b

*Letras diferentes indicam médias distintas para a mesma matriz – Teste de Tukey com 5% de significância.

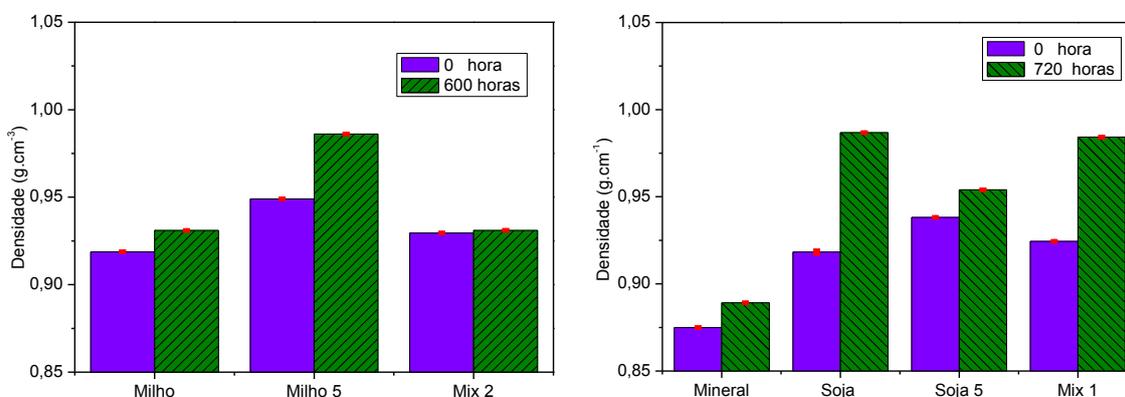
Fonte: elaborado pela autora (2014)

Percebe-se pela Figura 35 de maneira geral que as diferenças inicial e final para as matrizes monitoradas em 600h, foram inferiores as encontradas as das matrizes monitoradas em até 720h. Esta diferença se deve provavelmente ao número de peças retificadas onde o volume total de material removido foi de $27,8 \times 10^4 \text{mm}^3$ para os fluidos monitorados em 600h e de $55,7 \times 10^4 \text{mm}^3$ de material para os fluidos monitorados em 720h.

Ressaltar ainda que em todas as amostras após horas de uso, os valores da densidade encontrada, foram superiores, resultado este considerado aceitável em amostras submetidas ao processo de retificação, onde o fluido tende a acumular partículas durante sua utilização. Percebe-se também que a aditivação nas matrizes Soja 5 e Milho 5 promoveu aumento significativo para este parâmetro.

Segundo Albuquerque (2006) densidade e viscosidade apresentam uma relação diretamente proporcional. Observar que para o parâmetro viscosidade monitorado foram obtidos valores absolutos superiores após horas de uso, no entanto não apresentaram diferença estatisticamente. Já para o parâmetro densidade esta diferença foi significativa, percebe-se então que este parâmetro é um bom indicativo para monitoramento de fluidos de corte.

Figura 35 - Densidade dos fluidos utilizados em 0 hora e após 600 e 720 horas de uso no processo de retificação.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

5.6.5 Rugosidade

Os valores de rugosidade encontrados foram obtidos após a retificação de 18 corpos de prova para cada tipo de fluido, sendo 06 corpos para cada condição de corte. Nota-se que o volume total de material removido em cada matriz monitorada foi de $27,8 \times 10^4 \text{mm}^3$ para os fluidos monitorados em 600h e de $55,7 \times 10^4 \text{mm}^3$ de material para os fluidos monitorados em 720h.

Os gráficos obtidos, representam a média de quatro medições efetuadas na superfície do corpo-de-prova, espaçadas à 90° cada, sendo um total de 24 leituras para cada condição.

De acordo com a Tabela 22, a análise estatística realizada para a mesma matriz em condições diferentes, revela que nas matrizes monitoradas durante 600h, o Milho apresenta seu menor valor na condição 2 e maior na condição 3. Para o Milho 5, temos o menor valor na condição 3 e o maior na condição 1. Já no Mix 2 seu melhor desempenho foi obtido na condição 2 e pior na condição 3.

Em relação as matrizes monitoradas durante 720h, temos que o fluido Mineral apresentou na condição 1 seu menor valor e na condição 3, o maior valor. Para o Soja, observa-se melhor desempenho na condição 1, e pior na condição 2, nota-se que o valor da condição 3 é considerada semelhante a 1. A matriz Soja 5, teve seu melhor desempenho na condição 1, já seu pior desempenho foi constatado na condição 3. O Mix 1 revelou na condição 2 seu menor valor e na condição 1 o

maior. Cabe ressaltar que os dados obtidos na Tabela 22, foram comparados pelo teste de igualdade TUKEY, onde indicam as médias distintas para a mesma matriz em condições de usinagem diferentes.

Tabela 22 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 24) da rugosidade Ra (μm) dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.

Matrizes	Condição 1	Condição 2	Condição 3
	Média $\pm \sigma^*$	Média $\pm \sigma^*$	Média $\pm \sigma^*$
[§] Milho	0,48 \pm 0,03 ^a	0,35 \pm 0,02 ^b	0,52 \pm 0,02 ^a
[§] Milho 5	0,48 \pm 0,02 ^a	0,38 \pm 0,02 ^b	0,31 \pm 0,02 ^c
[§] Mix 2	0,39 \pm 0,02 ^a	0,36 \pm 0,01 ^b	0,40 \pm 0,01 ^a
[†] Mineral	0,31 \pm 0,01 ^a	0,32 \pm 0,04 ^a	0,33 \pm 0,02 ^a
[†] Soja	0,36 \pm 0,02 ^b	0,43 \pm 0,02 ^a	0,36 \pm 0,02 ^b
[†] Soja 5	0,35 \pm 0,02 ^a	0,36 \pm 0,02 ^a	0,38 \pm 0,02 ^a
[†] Mix 1	0,34 \pm 0,02 ^a	0,30 \pm 0,02 ^b	0,30 \pm 0,02 ^b

[§] Retificação de 3 corpos de prova, para cada matriz, durante 600 horas de uso.

[†] Retificação de 6 corpos de prova, para cada matriz, durante 720 horas de uso.

*Letras diferentes indicam médias distintas para a mesma matriz – Teste de Tukey com 5% de significância

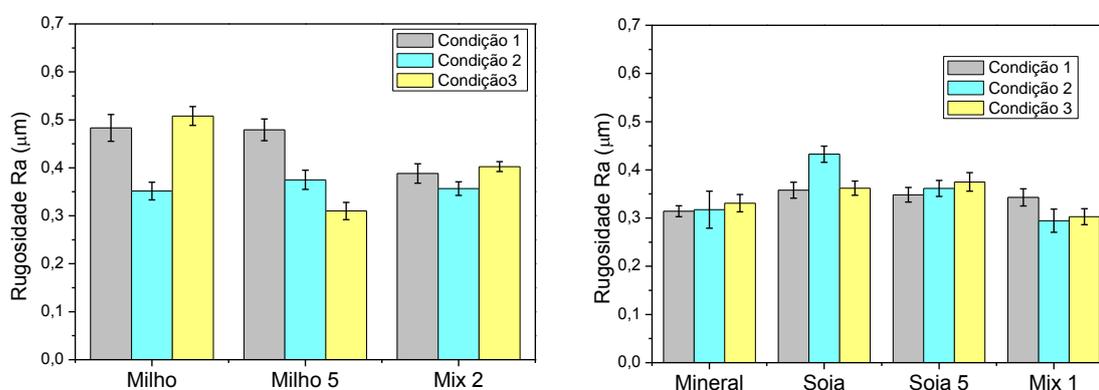
Fonte: elaborado pela autora (2014).

A Figura 36 apresenta os valores de rugosidade (Ra) para as condições de usinagem 1, 2 e 3 durante 600h e 720h de uso em todas as amostras monitoradas. De maneira geral é possível observar que nas matrizes monitoradas até 600h, temos o melhor desempenho para o Milho 5 e o Mix 2, na condição 3. É possível notar também ganhos com a aditivação da matriz Milho 5, para a condição 3, no qual apresentou redução considerável da rugosidade de (0,52 μm para 0,31 μm).

Pode-se preferir também em relação as matrizes monitoradas até 720h, que o fluido Mineral apresenta menor valor para a rugosidade, apenas na condição 1, já o Mix 1, tem seu melhor desempenho nas condições 2 e 3. A matriz Soja apresentou os maiores valores, ou seja, pior desempenho nas condições 1 e 2, já a matriz Soja 5 apenas na condição 3. Observa-se que a matriz Soja apresentou rugosidade maior que o Soja 5 para a condição 1 e 2, sinalizando assim ganhos obtidos pela aditivação do óleo de Soja, nesta condição de usinagem.

Estes resultados sinalizam que a utilização da matriz Mix 1 e Milho 5 são promissoras, uma vez que apresentam valores inferiores ao encontrados pelo Mineral, na condição 3. Vale ressaltar que a condição 3 é menos severa no processo de retificação, onde o rebolo avança sobre a superfície da peça, retirando menor quantidade de material em um menor espaço de tempo. Ressalta-se ainda que esta condição de retificação é semelhante a encontrada nas indústrias.

Figura 36 - Rugosidade (Ra) para as condições de usinagem 1, 2 e 3 durante 600 e 720 horas de uso nas diversas matrizes monitoradas.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

Valores encontrados por Lima et al. (2012), utilizando as mesmas condições de operação, com fluidos emulsionáveis foram superiores aos encontrados com os fluidos integrais.

Generalizando diante dos resultados obtidos, nota-se que as matrizes apresentaram valores muito próximos e até menores do que o fluido Mineral, sendo um fator positivo para sua utilização, uma vez que estes fluidos são obtidos de fonte renovável e menos agressivo ao operador. Além disso, o custo dos fluidos vegetais utilizados são aproximadamente 80% inferior ao do fluido mineral.

5.6.6 Desgaste do rebolo

Conforme a Tabela 23, a análise estatística realizada para a mesma matriz em diferentes condições, revela que o Milho apresenta menor valor de desgaste para a condição 3 e maior valor a condição 1. No entanto, é possível observar pela análise estatística que os valores encontrados para a condição 2 e 3 são consideradas

iguais, segundo teste de igualdade TUKEY. Em relação a matriz Milho 5, observa-se um menor valor na condição 3 e maior para a condição 1, no entanto nota-se novamente que o valor encontrado para a condição 1 e 2 são consideradas iguais, segundo teste de igualdade TUKEY. A matriz Mix 2, apresenta estatisticamente valores distintos para as três condições, onde para a condição 2 exibe-se o menor valor e para a condição 3 o maior valor do desgaste do rebolo, não apresentando um comportamento padrão em relação a matrizes vegetais.

Nas matrizes monitoradas por 720h, temos que para o fluido Mineral com menor valor observado na condição 2 e as condições 1 e 3, são maiores e consideradas iguais, segundo teste de igualdade TUKEY. Para a matriz Soja seu menor valor foi revelado na condição 3, e apesar da condição 1 apresentar valor menor que 2, estatisticamente este valores para ambas condições são iguais. Na matriz Soja 5, os resultados mostram menor desgaste para a condição 2 e maior para a condição 1, entretanto estatisticamente, este valores são considerados iguais para as três condições. Finalmente para a matriz Mix 1, temos na condição 2 o menor valor de desgaste do rebolo e na condição 1 o maior, no entanto a análise estatística nos mostra que estes valores não se distingue entre as 3 condições de usinagem testadas.

Tabela 23 - Teste de igualdade de Tukey entre as médias das replicatas (n = 8) do desgaste de rebolo parâmetro Rugosidade – Pt (μm) dentro das mesmas matrizes utilizadas no processo de retificação.

Matrizes	Condição 1 Média \pm σ^*	Condição 2 Média \pm σ^*	Condição 3 Média \pm σ^*
§Milho	13,77 \pm 0,33 ^a	12,59 \pm 0,74 ^b	11,25 \pm 0,74 ^b
§Milho 5	12,04 \pm 0,54 ^a	10,72 \pm 0,63 ^a	7,46 \pm 0,58 ^b
§Mix 2	10,29 \pm 0,36 ^b	8,92 \pm 0,45 ^c	12,40 \pm 0,37 ^a
‡Mineral	6,85 \pm 0,20 ^a	5,46 \pm 0,23 ^b	7,07 \pm 0,42 ^a
‡Soja	10,18 \pm 0,6 ^a	12,10 \pm 0,38 ^a	7,60 \pm 0,27 ^b
‡Soja 5	11,28 \pm 0,40 ^a	9,49 \pm 0,65 ^a	10,08 \pm 0,52 ^a
‡Mix 1	6,15 \pm 0,37 ^a	5,79 \pm 0,47 ^a	6,05 \pm 0,16 ^a

§ Retificação de 3 corpos de prova, para cada matriz, durante 600 horas de uso.

‡ Retificação de 6 corpos de prova, para cada matriz, durante 720 horas de uso.

*Letras diferentes indicam médias distintas para a mesma matriz – Teste de Tukey com 5% de significância

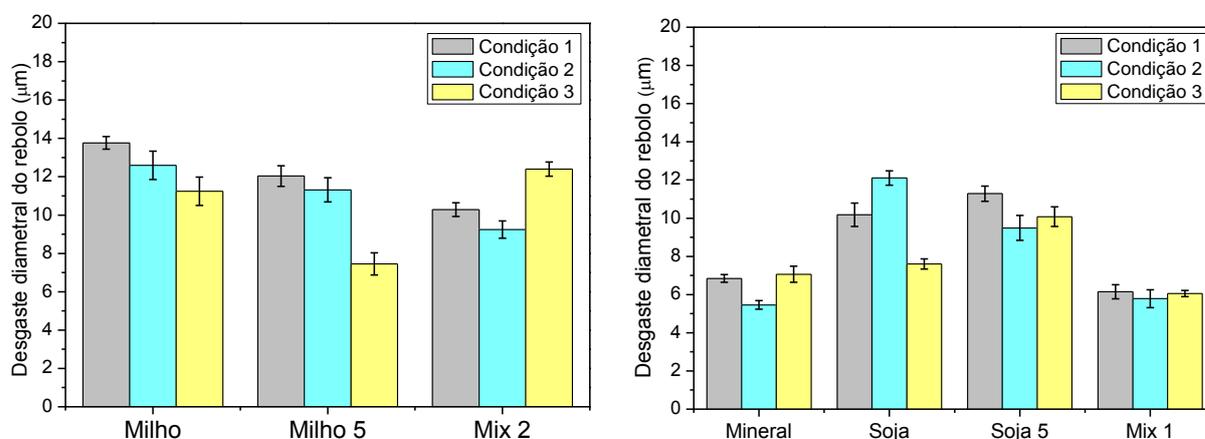
Fonte: elaborado pela autora (2014).

A Figura 37 apresenta o resultado do desgaste de rebolo para as diversas condições de usinagem durante 600h e 720h em todas as matrizes monitoradas.

De maneira geral percebe-se que as diferentes condições de usinagem exibem resultados distintos de desgaste diametral do rebolo. As condição 1, é uma operação que exige maior agressividade rebolo, devido ao menor espaço de tempo, para retirada de material sobre a peça. Nota-se que a matriz Mix 1 apresentou melhor desempenho na condição 1 e 3, sinalizando ganho para estas matrizes, principalmente quando comparado com o fluido Mineral que apresentou desgaste de rebolo maior, nestas duas condições. Já na condição 2, a matriz Mix 1 apresenta valores semelhantes ao fluido Mineral, considerando seu desvio padrão.

Ressalta-se que o desgaste do rebolo sofre grandes influências das condições de dressagem e da penetração de corte. A penetração de corte foi realizada manualmente. Percebe-se ainda que o Milho 5 e Soja apresentaram valores próximos ao Mineral, na condição 3, sendo também considerado uma alternativa promissora para as condições de usinagem.

Figura 37 - Desgaste de Rebolo (DR) para as condições de usinagem 1, 2 e 3 durante 600 e 720 horas uso nas diversas matrizes monitoradas.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

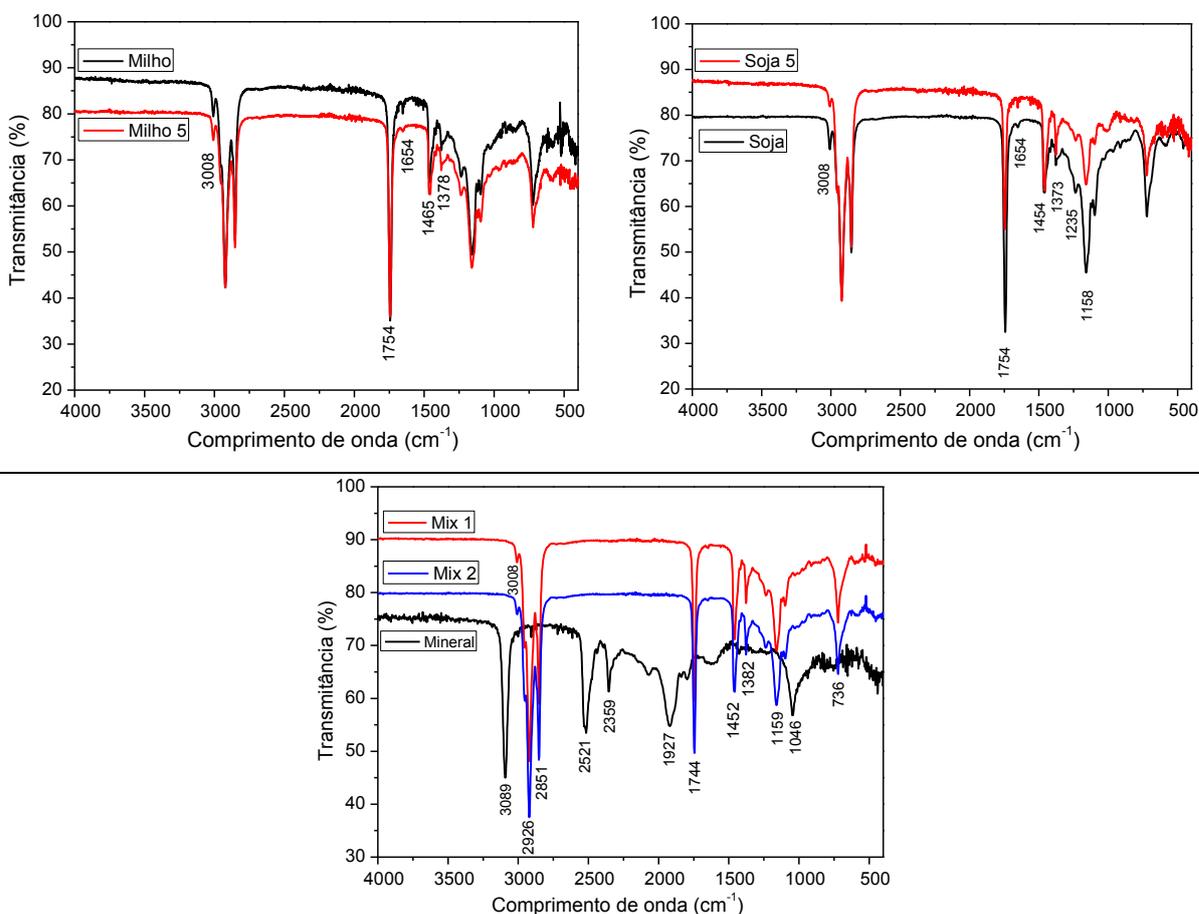
5.6.7 Espectroscopia de infravermelho – FTIR

As análises dos espectros de infravermelho buscaram primeiramente investigar as matrizes utilizadas no processo de retificação. Em seguida foram comparadas as diferenças espectrais nas amostras utilizadas no processo de retificação no tempo inicial (0 hora) e final (600 e 720 horas), buscando indícios de oxidação das amostras.

A Figura 38 mostra os espectros comparativos de FTIR para as matrizes de Soja e Milho e Soja 5 e Milho 5 que apresentam diferenças originadas pela aditivação, onde promoveu a redução na intensidade das bandas de 3008cm^{-1} , 1235cm^{-1} e 1158cm^{-1} de Soja 5 e aumento na intensidade das bandas de 1373cm^{-1} e 1454cm^{-1} quando comparado com o a matriz Soja. Por outro lado nas matrizes Milho e Milho 5 percebem-se que as mudanças nos espectros foram mais sutis onde sinaliza pequena redução da intensidade nas bandas 1416cm^{-1} , 1465cm^{-1} do Milho 5 e aumento da banda 1654cm^{-1} e 1378cm^{-1} . Segundo Navarra et al. (2010); Doll et al. (2012), bandas nas regiões de 1400 a 1200cm^{-1} são atribuídas principalmente a flexão de CH_2 , CH_3 e grupos alifáticos.

O pico forte único da carbonila proveniente de alongamento vibracional de grupos carbonila dos triglicéridos foi observado nos espectros dos óleos vegetais em cerca de 1745cm^{-1} , observa-se ainda banda extremamente fraca perto 1654cm^{-1} , resultado encontrados também por (NAVARRA et al., 2010).

Figura 38 - Espectros de FTIR do fluido Mineral, Mix 1 e 2, Óleo de Soja e Milho com e sem aditivos, antes de serem utilizados no processo de retificação.



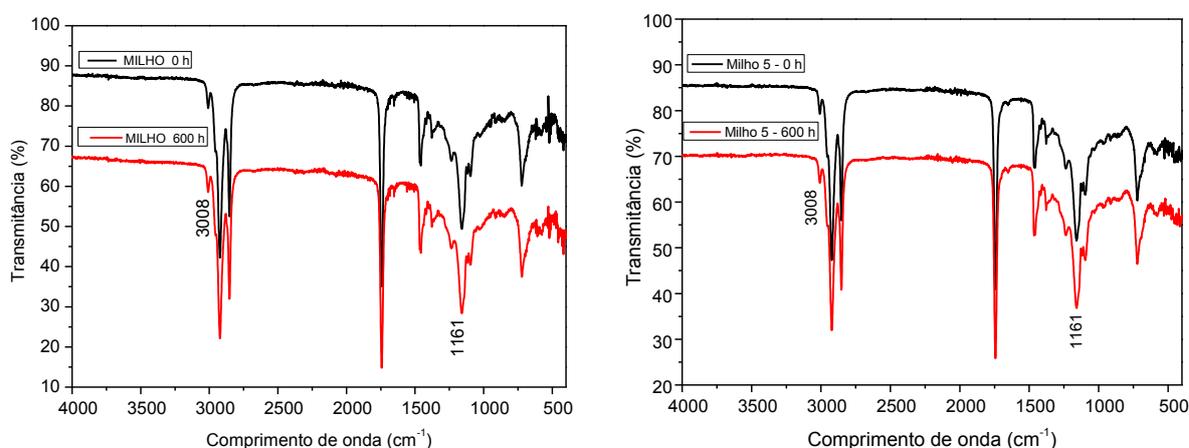
Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

Nota-se ainda na Figura 38 que no fluido Mineral a presença da banda 3089cm^{-1} associada a vibrações de ligações duplas trans de $(\text{C}=\text{C})$, segundo Baba e Gardette (2013), em 2521cm^{-1} e 2359cm^{-1} característica de vibrações simétricas respectivamente de C-H alifático de CH_2 e de grupos terminais de CH_3 conforme descrito por Sentra et al. (2012). Para as matrizes Mix 1 e Mix 2 observa-se banda discreta de 3008cm^{-1} , acentuada 2926cm^{-1} , e bandas marcantes de óleos vegetais 1744cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1452cm^{-1} , 1382cm^{-1} , 1159cm^{-1} e 736cm^{-1} . De maneira geral, as características dos óleos vegetais prevaleceram nas mistura.

As Figuras 39 e 40 apresentam os espectros de FTIR das matrizes utilizadas no processo de retificação, em 600h e 720h. Percebem-se de maneira geral poucas modificações entre os espectros. Nos espectros das matrizes vegetais, a banda referente a 3006cm^{-1} foi evidenciada em 3008cm^{-1} , e a mesma não se alterou após as 600h e 720h de utilização no processo de retificação, sinalizando assim indícios

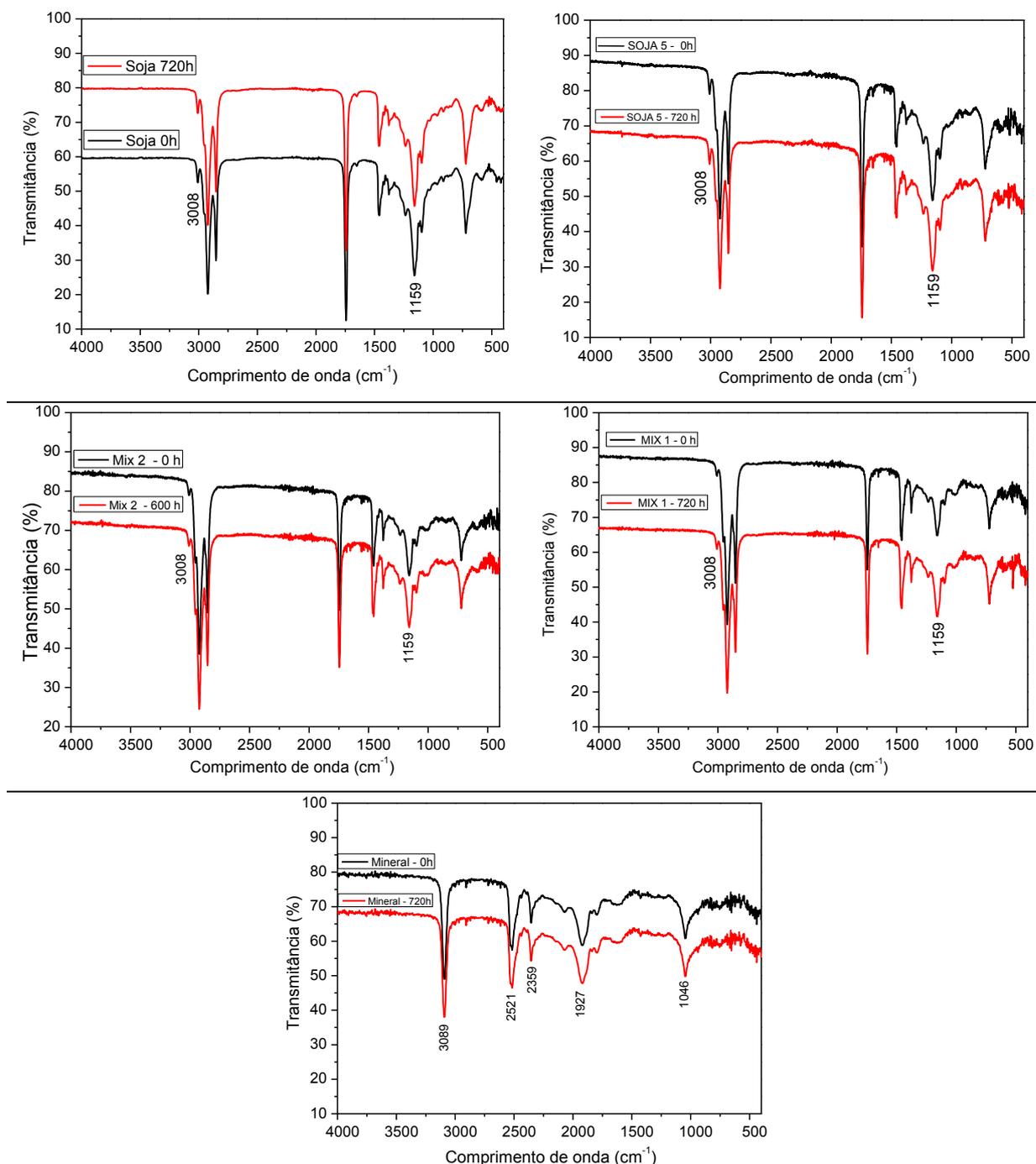
da não oxidação dos fluidos. Outra região do espectro que merece atenção é a de 1163cm^{-1} , onde segundo Sendra et al. (2012), diferentes óleos apresentam leves diferenças tanto na posição e absorção das bandas devido à sua composição diversificada de triglicéridos. Segundo Navarra et al. (2010), os processos de oxidação inicia-se com a formação de moléculas instáveis de hidroperóxidos, que são degradadas em produtos secundários de oxidação, tais como álcoois, aldeídos e cetonas, sendo evidenciados modificações espectrais em 3530cm^{-1} , 3006cm^{-1} e em 1163cm^{-1} . Além disso, Guillen e Cabo (2000) salientam que a banda 3006cm^{-1} é uma impressão digital do processo de oxidação e está associada à vibração C-H alongamento da ligação *cis* ($=\text{CH}$) onde a posição da banda permanece quase inalterada ou sofre uma baixa mudança de onda durante o primeiro tempo de oxidação.

Figura 39 - Espectros de FTIR das matrizes, Milho e Milho 5 monitoradas no processo de retificação.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

Figura 40 - Espectros de FTIR das matrizes monitoradas no processo de retificação.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

Pode-se observar pela avaliação geral dos espectros monitorados, que não houve mudanças espectrais significativas. Buscou-se então realizar o aumento da área da banda e sua integralização. Foi possível observar que ocorreu um pequeno aumento na área da banda da carbonila após as 600 e 720h de utilização. O aumento da área da banda referente à carbonila (C=O), é um indicativo de início de

oxidação dos óleos vegetais. A Tabela 24 mostra os valores da diferença entre as áreas das bandas nos espectros das diferentes formulações.

Tabela 24 – Valores da diferença entre as áreas das bandas mencionadas no espectro de infravermelho

Matrizes	Diferença entre as áreas das bandas entre 806-1540cm⁻¹ (u.a)	Diferença entre as áreas das bandas entre 1550-1860cm⁻¹ (carbonila) (u.a)
Milho - 0h e 600h	43,28	28,16
Milho 5- 0h e 600h	58,00	26,70
Mix 2- 0h e 600h	69,40	29,20
Soja - 0h e 720h	66,00	31,70
Soja 5 - 0h e 720h	51,12	29,21
Mix 1- 0h e 720h	74,05	31,40
Mineral - 0h e 720h	138,89	27,18

Fonte: elaborado pela autora (2014).

O aumento nas áreas das bandas das regiões citadas, sinalizam que houve uma pequena mudança em todas as amostras após as 600 e 720 horas de uso na retificação. Observa-se que o fluido Mineral, Mix 1 e Mix 2 sofreram maiores diferenças entre os valores das áreas iniciais e finais na região de 806cm⁻¹ a 1540cm⁻¹. Já na região de 1550cm⁻¹ a 1840cm⁻¹, a maior diferença foi percebida na matriz Soja e a menor em Milho 5. Vale ressaltar que a aditivação propiciou retardo na oxidação, entre as matrizes Soja para Soja 5 e Milho para Milho 5 uma vez que a diferença foi menor para as amostra aditivada. De maneira geral as diferenças encontradas, foram muito pequenas, cerca de seis vezes menores do que os encontrados por Souza (2007) e dez vezes menores dos valores encontrados por (KOMATSU, 2009). Além disso, Guillen e Cabo (2000) não detectaram modificações das bandas na região espectral de 700-1500cm⁻¹ onde foi considerado que nestas frequências, as mudanças estruturais ocorrem apenas em estágio tardios de oxidação. Segundo Sherazi et al. (2009) é possível monitorar alterações de óleos pelo método FTIR de maneira precisa, segura e rápida, trazendo como vantagem a não utilização de solvente. Conclui-se que o desempenho das matrizes monitoradas

após horas de uso não apresentaram mudanças significativas, quando comparado com o fluido Mineral.

5.7 Avaliação da estabilidade termo oxidativa

5.7.1 Termogravimetria - TG/DTG

As análises da TG e DTG das amostras de óleos vegetais com e sem aditivação do fluido Mineral, Mix 1 e Mix 2 foram realizadas, com o intuito de selecionar e investigar o comportamento oxidativo das matrizes. Os dados termogravimétricos das curvas de TG das matrizes foram obtidos em atmosfera ar na razão de aquecimento 10°C/min.

A Tabela 25 apresenta as etapas de variação de massa que foram identificadas com o auxílio da derivada das curvas da TG (DTG). Em relação ao Mineral paranífico, observam-se duas etapas, sendo a primeira entre 107,7°C a 283,2°C com perda de massa de 85% em peso, provavelmente devido a degradação dos materiais voláteis. A etapa 2, determinada entre 283,2°C a 570,0°C apresentou perda de massa de 13,9% em peso, esta etapa deve-se a policondensação e carbonização dos compostos formados, conforme verificado também por Matos (2011).

Nos óleos vegetais (Soja, Milho e Canola) observou-se três etapas na degradação térmica, sendo a etapa 1, determinada entre 200-230°C, estando relacionada a formação dos radicais alquil, cuja as reações com o oxigênio podem gerar peróxidos e hidróxidos. Na etapa 2, a temperatura inicial ficou em aproximadamente 380°C, e a maior perda de massa foi acima de 47% em peso na qual se deve a provável degradação das cadeias carbônicas. Segundo Arora et al. (2012) esta perda de massa se deve a decomposição de ácidos graxos poli-insaturados, mono-insaturados e saturados, respectivamente. A etapa 3, ocorreu em temperaturas superiores a 400°C, sugerindo à policondensação e carbonização dos compostos formados conforme Dantas (2006).

É interessante observar também que a amostra de fluido mineral apresentou a menor temperatura de início do processo de degradação (107°C) e maior perda de massa (85% em peso) na etapa 1, já a amostra de óleo de soja apresenta a maior

temperatura do início do processo de degradação (232°C). Dentre os óleos vegetais, temos o Canola com a menor temperatura de degradação e a Soja com a maior.

Tabela 25 - Dados termogravimétrico da seleção, aditivção e monitoramento das matrizes utilizadas no processo de retificação.

Matrizes	Etapas	Intervalos de temperatura (°C)	Δ Massa (%)
Mineral	1	107,7 – 283,2	85,2
	2	283,2 – 570,0	13,9
Canola	1	204,4 – 386,2	33,9
	2	386,2 – 426,8	38,8
	3	426,8 – 561,7	27,1
Milho	1	221,3 – 378,9	36,4
	2	378,9 - 436,6	35,4
	3	436,6 – 463,6	15,8
Soja	1	231,9 – 383,3	40,2
	2	383,3 – 457,9	47,9
	3	457,8 – 569,0	10,6
Soja 1	1	190,9 – 350,9	33,1
	2	350,9 – 396,4	21,4
	3	396,4 – 449,7	26,3
	4	449,7 – 489,7	8,20
	5	489,7 – 521,1	10,6
Soja 2	1	200,0 – 376,3	51,4
	2	376,3 – 413,8	8,9
	3	413,8 – 443,2	13,9
	4	481,8 – 523,0	5,60
Soja 3	1	288,5 – 371,0	26,9
	2	371,0 – 399,0	26,1
	3	399,0 – 456,4	33,6
	4	456,4 – 546,0	10,4
Soja 4	1	213,7 – 385,2	46,4
	2	385,2 – 487,1	45,7
Soja 5	1	248,2 – 446,6	84,7
	2	446,6 – 491,2	7,1
Milho 4	1	239,6 – 418,9	67,2
	2	418,9 – 468,1	18
Milho 5	1	255,1 – 379,2	21,5
	2	379,2 – 421,9	54,8
	3	421,9 – 498,7	15,0
Mix 1	1	170,3 – 387,1	58,9
	2	387,1 – 429,1	32,3
	3	429,1 – 439,7	10,8
Mix 2	1	158,8 – 387,1	59,9
	2	387,1 – 425,1	27,5
	3	425,1 – 454,7	8,8

Fonte: elaborado pela autora (2014)

O comportamento das amostras com o aditivo de (EP) e (AR) apresentou variação significativa. Para a amostra soja 1 foram identificados cinco etapas do processo de degradação térmica sendo que para a etapa 1, o processo iniciou-se

em aproximadamente 191°C com cerca de 33% de perda mássica. Para a amostra soja 2, observou-se um total de 4 etapas para a degradação térmica sendo que a etapa 1 inicia-se em 200°C e nesta etapa são observado a perda de 51% em peso.

A amostra de soja 3 decompõem-se em 4 etapas de degradação térmica sendo a etapa 1 iniciando aos 289°C, esta etapa representa aproximadamente 27% em peso de perda de massa. De maneira geral a perda de massa da etapa 1 esta relacionada com a degradação de subprodutos gerados na oxidação do óleo dentre eles: os peróxidos, aldeídos e cetonas, já a etapa 2 com temperaturas por volta de 360°C, está associada à degradação de ácidos graxos insaturados e ácidos graxos livres. A etapa 3 inicia a temperatura de 450°C (onde ocorre a queima do óleo), esta etapa esta associada a degradação dos ácidos graxos de maior massa molar, provavelmente aos ácidos graxos saturados e a etapa 4 determinadas próximo a 500°C esta relacionada com a degradação dos produtos gerados durante a queima do material.

Diante destes resultados percebe-se que a amostra de Soja 3 apresentou a maior temperatura de degradação (289°C), ou seja a maior estabilidade térmica. Ao compararmos este valor com a temperatura de degradação do óleo de soja sem aditivos (232°C) observa-se que houve um ganho para a estabilidade térmica com a adição deste aditivo.

Para a matriz Soja 5 e Milho 5, onde foi adicionado o antioxidante, temos aumento na temperatura de degradação (248,2 °C e 255,1 °C respectivamente) em relação ao fluido Soja (232°C) e Milho (221°C) sem aditivo sendo esta mais um ponto positivo para escolha dos aditivos incorporados nesta matriz.

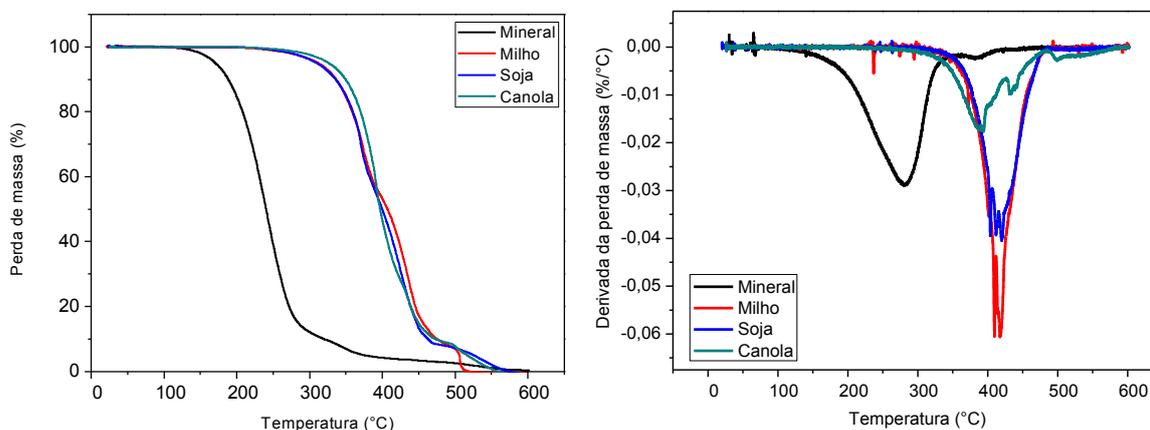
Os efeitos causados pela matriz Soja 4 e Milho 4 reduziram a temperatura de degradação (213,7°C e 239,6°C respectivamente). Percebe-se também que a adição do antioxidante reduziu a temperatura de degradação da matriz Soja 3 (288,8°C). Segundo Belinato (2010), as propriedades termoanalíticas e cinéticas dos óleos vegetais dependem da composição e são modificadas com a presença de aditivos.

Para as matrizes Mix 1 e Mix 2, obtidas pela mistura entre fluido mineral e vegetal foi identificado 3 etapas de degradação térmica. A etapa 1 inicia acima de 150°C e perda de massa próximo de 60%. Já a etapa 2 inicia por volta de 390°C e a 3 etapa acima de 420°C. Nota-se que a mistura do óleo vegetal ao mineral propiciou ganhos térmicos para a matriz, uma vez que o fluido mineral inicia a degradação em (107°C), sendo este um fator positivo para utilização destas matrizes.

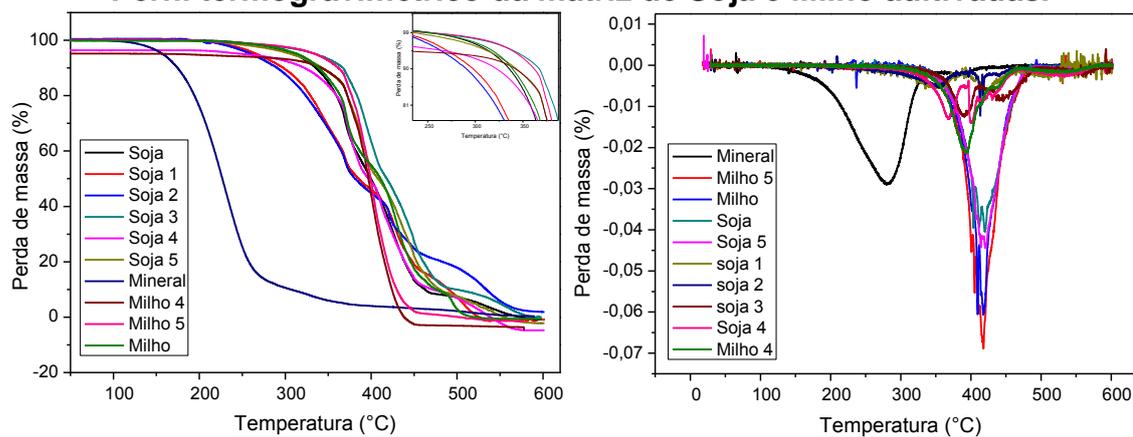
De maneira geral, nota-se que o aditivo utilizado no óleo de soja 1 e 2 reduziu a temperatura inicial do processo de degradação e o utilizado no soja 3, 4 e 5 aumentou a temperatura sinalizando assim ganhos para a utilização destes aditivos, uma vez que aumentam a estabilidade térmica do óleo de soja, conforme está representado na Figura 41.

Figura 41 - Perfil termogravimétrico da seleção, aditivção e monitoramento das matrizes utilizadas no processo de retificação.

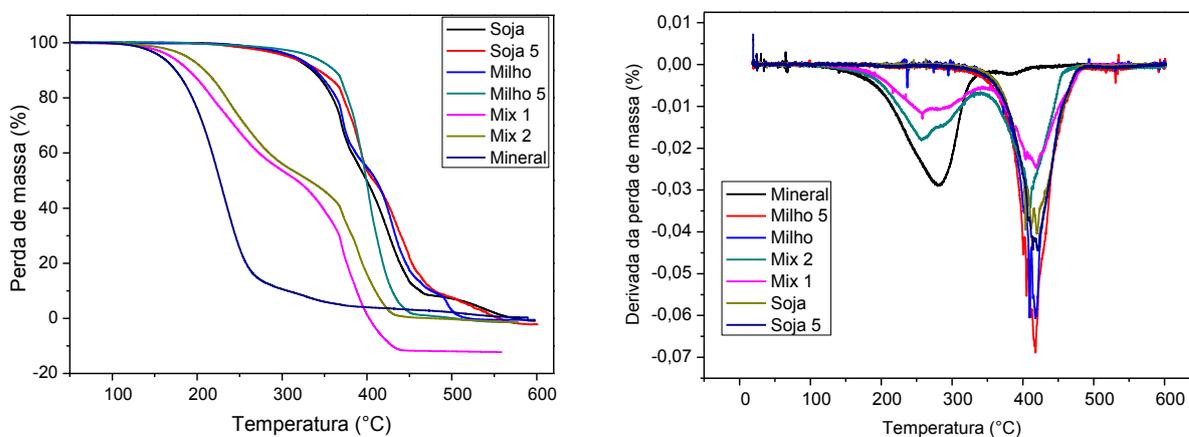
Perfil termogravimétrico dos óleos vegetais e mineral.



Perfil termogravimétrico da matriz de Soja e Milho aditivadas.



Perfil termogravimétrico das matrizes utilizadas no processo de retificação.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

5.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

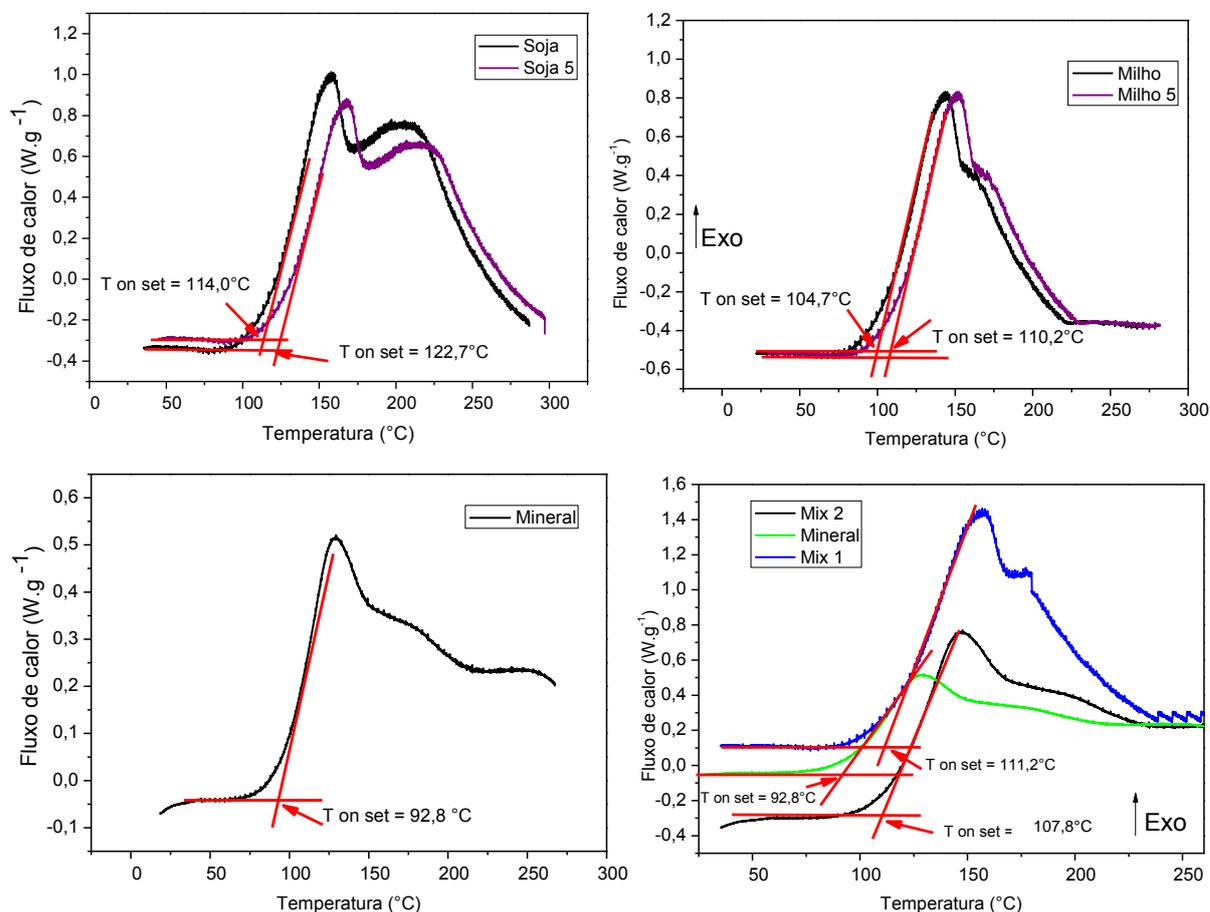
A técnica de DSC é baseada na medição do fluxo de calor gerado pela amostra do óleo durante o seu aquecimento e/ou resfriamento da amostra, sendo possível então avaliar o momento da cristalização de triglicéridos. Isso se traduz em um pico, onde pode ser medida a entalpia (área do pico), a temperatura inferior e superior do processo (CUVELIER et al. 2012). Nota-se segundo Tan e Che (2002) que a transferência de uma molécula de oxigênio a um ácidos graxos insaturado requer energia (processo exotérmico), portanto, a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais também podem ser estabelecida por DSC (DRABIK; TRZOS, 2013).

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de determinar a temperatura de oxidação de óleos vegetais e mineral, com razão de aquecimento de 1°C/minuto em atmosfera de oxigênio. Nota-se que esta aplicação foi realizada também por Ratusz et al. (1997) apud Kowalski et al. (2000), Simon et al. (2000); Litwinienko et al. (2005) em condições similares.

O estudo dinâmico oxidativo por DSC para as amostras de fluidos vegetais e mineral utilizado no processo de retificação mostram, para o intervalo de temperatura investigado, dois picos exotérmicos para todas as matrizes, sendo que Soja, Soja 5 ficaram mais evidenciados. As temperaturas de T(on set) foram obtidas, conforme apresentado na Figura 42, mediante a extrapolação da linha de base com a tangente da curva exotérmica, procedimento realizado também por Tan; Che (2002); Gbogouri et al. (2012). Nota-se que o fluido Mineral apresenta a menor temperatura para o início de degradação (92,8°C) e a matriz Soja 5 apresentando a maior (122,7°C), seguido do Soja (114°C), para Milho e Milho 5 temos valores inferiores (104,7 e 110,2°C) respectivamente resultados próximos aos obtidos por Min et al. (2007); Gbogouri et al. (2012) para as matrizes vegetais sem aditivos. As matrizes Mix 1 e Mix 2 obtiveram respectivamente, (111,2°C e 107,8°C) valores superiores ao encontrado no Mineral.

Tan e Che (2002) salientam que é possível avaliar as diferenças e semelhanças de óleos principalmente para a investigação da temperatura inicial e final de transição e temperatura máxima de reação. Este estudo vem a corroborar e reafirmar o comportamento oxidativo dos fluidos vegetais e mineral.

Figura 42 – Curvas DSC T (on set) das matrizes utilizadas no processo de retificação.



Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Origin versão 8.0 (2014).

Em estudo semelhantes de Min et al. (2007); Gbogouri et al. (2012); Aguilera; Gloria (1998); Kovalki et al. (2000); Mancha et al. (1999), foi atribuído que quanto maior o teor de ácido linolênico e linoleico maior seria o valor obtido para a T(on set). No entanto, observa-se maior facilidade de oxidação dos óleos vegetais, devido as insaturações presentes em sua estrutura. Por outro lado, o fluido Mineral apresenta a menor T(on set), em função principalmente da sua estrutura química composta por uma cadeia carbônica de alcanos, no qual o processo de decomposição e combustão ocorrem facilmente, segundo Santos et al. (2004). A Tabela 26 apresenta os dados calorimétricos dos fluidos vegetais e mineral utilizados no processo de retificação.

Tabela 26 - Dados calorimétricos dos fluidos vegetais e mineral utilizados no processo de retificação.

Matriz	Transição	Temperatura On set (°C)	Temp. Max.do 1° evento (°C)
Milho	Exotérmica	104,7	146,2
Soja	Exotérmica	114,0	159,3
Milho 5	Exotérmica	110,2	146,8
Soja 5	Exotérmica	122,7	167,9
Mix 1	Exotérmica	111,2	157,9
Mix 2	Exotérmica	107,8	145,9
Mineral	Exotérmica	92,8	127,2

Fonte: elaborado pela autora (2014)

Segundo Kowalki et al. (2000) a investigação da análise cinética e oxidação do óleo vegetal pelo DSC, tornou-se uma técnica relativamente popular. Vale ressaltar ainda que quando comparado em testes onde os tempos de indução são medidos, pode-se utilizar as constantes de velocidade de oxidação e temperatura do óleo para os parâmetros térmicos e cinéticos.

De maneira geral, pode-se dizer que a técnica DSC contribuiu quanto a investigação para a temperatura inicial de degradação das matrizes monitoradas, onde temos Soja 5 > Soja > Mix 1 > Milho 5 > Mix 2 > Milho > Mineral, pelo qual permitiu investigar a temperatura inicial de reação, em função do fluxo de energia.

6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos ensaios de caracterização dos óleos vegetais e mineral, pode se observar que o fluido Mineral apresenta valores baixos para ponto de fulgor, viscosidade, ângulo de contato e elevado índice de acidez e corrosividade. Já os óleos vegetais apresentam elevado ponto de fulgor, são mais viscosos e menos corrosivos. Quanto a capacidade de resfriamento, percebe-se que os óleos vegetais apresentam maior poder de refrigeração do que o Mineral.

A aditivação dos óleos vegetais promoveu a diminuição do ângulo de contato, sinalizando melhorias para a propriedade de molhabilidade. Nota-se também que o ângulo de contato obtidos para as amostras de Mix 1 e Mix 2, mostrou-se predominantemente próximos aos dos óleos vegetais adicionados.

Quanto ao poder de refrigeração temos para fase A: Mix1 > Mix 2 > Soja 5 > Soja 2 > Soja 3 > Soja 1 ≥ Soja > Canola > Milho > Mineral > Milho 5. Vale ressaltar que a aditivação proporcionou ganhos quanto ao poder de refrigeração e temperatura de degradação das matrizes.

O comportamento das matrizes durante o monitoramento para o parâmetro índice de acidez apresenta-se com pouca variação de valores durante as 600h e 720h de utilização, para o fluido Mineral e Soja 5, os demais apresentaram comportamento oscilatório.

O índice de refração começa a oscilar com passar do tempo, provavelmente devido a mudanças na homogeneidade do sistema em função de partículas em suspensão provenientes da remoção de material no processo de retificação.

Para a viscosidade, foram encontrados valores superiores após 600 e 720 horas de uso, sinalizando mudanças em suas propriedades físico-químicas. Os valores da densidade, também foram superiores, para as amostras submetidas após 600 e 720h de utilização ao processo de retificação.

Quanto a rugosidade foi possível observar que os menores valores obtidos para a condição 1 foi a do Mineral, e na condição 2 e 3 para o Mix 1 . A aditivação propiciou melhorias para o Soja 5 na condição 1 e 2, e para o Milho 5 na condição 1 e 3. De maneira geral, pode-se afirmar que a matriz Mix 1 apresentou melhor desempenho junto ao processo de retificação quando comparado com o Mineral.

Para o ensaio de desgaste de rebolo obtivemos melhor desempenho para o Mix 1 nas condições de usinagem 1 e 3 e o pior para a matriz Milho na condição 1 e

2. O Mix 2 na condição 3 obteve baixo desempenho. Percebe-se que a matriz Mix 1 apresentou melhor desempenho na condição 1 e 3, quando comparado com o fluido Mineral, sinalizando ganho para estas matrizes, apresentou maior desgaste de rebolo, nestas duas condições. Percebe-se ainda que o Milho 5 e Soja apresentaram valores próximos ao Mineral, na condição 3, sendo também considerado uma alternativa promissora para as condições de condições de usinagem.

Quanto ao FTIR, nota-se que em todos os espectros a banda referente a 3006 cm^{-1} (C-H) foi evidenciada em 3008 cm^{-1} , e a mesma não se alterou após as 600h e 720h de utilização no processo de retificação, sinalizando assim indícios da não oxidação dos fluidos. No entanto, o aumento da área sobre a banda na região entre $806\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ e $1550\text{-}1860\text{ cm}^{-1}$, sinaliza pequenas alterações, sendo observadas as maiores para o Mineral e menores para o Milho 5, respectivamente.

Quanto ao comportamento termoxidativo investigado pela TG, DTG e DSC percebe-se que o Mineral, degrada em temperatura mais baixa e cineticamente mais rápido do que os óleos vegetais, indicando maior estabilidade térmica dos óleos vegetais. Os ganhos térmicos com a aditivação dos óleos vegetais foram de 231°C da matriz Soja para 248°C no Soja 5, e de 221°C do Milho para 255°C no Milho 5. Observa-se também que o tempo de monitoramento das matrizes foi pequeno, para que houvesse mudanças suficientes para a degradação dos fluidos, já em fluidos emulsionáveis este tempo foi satisfatório, conforme (MARCELINO et al., 2014).

De maneira geral para os resultados da avaliação do desempenho das matrizes utilizando as variáveis de resposta, (rugosidade e desgaste de rebolo), foi possível inferir que dentre os óleos vegetais sem aditivos, o óleo de Soja obteve o melhor desempenho e o Óleo de Milho, o pior. Já para as matrizes aditivadas, temos o Soja 5 apresentando melhor desempenho para a condição 1 e 2 e Milho 5 na condição 3. Dentre os Mix 1 e 2, nota-se que o Mix 1 apresentou melhor atuação, sendo considerado o mais promissor para utilização.

Estes resultados sinalizam a viabilidade do uso de óleos vegetais como alternativa ao uso de óleos minerais, sendo que suas propriedades podem ser melhoradas mediante o uso de aditivos. Características significativas como menor toxicidade, fontes renováveis e biodegradáveis, vem a somar para sua utilização no processo de retificação, contribuindo assim para uma manufatura ecologicamente correta.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como possibilidade de trabalhos futuros, pode-se sugerir alguns que complementam o atual e outros que podem produzir resultados diferenciados. Algumas sugestões são:

- Utilização de diferentes concentrações do fluido Mineral com óleos vegetais;
- Utilização de outros óleos vegetais;
- Monitoramento aumentando o tempo e a quantidade de material retificado para as matrizes utilizadas;
- Verificar o desempenho de novos aditivos e seus efeitos;
- Estudo de diferentes concentrações dos aditivos utilizados;
- Estudo comparativo com outros fluidos minerais;
- Estudo cinético das matrizes monitoradas;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, DF, Brasília, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10505: **Corrosão a lâmina de cobre**. Rio de Janeiro, 1988.

AGOSTINHO, O. L.; RODRIGUES, A. C. S.; LIRANI, J. **Tolerâncias, ajustes, desvios e análises de dimensões**. Ed. Blucher, São Paulo, 1977. 295p.

AGGARWAL, A. et al. Optimization of multiple quality characteristics for CNC turning under cryogenic cutting environment using desirability function. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 205, p. 42-50, Aug. 2008.

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola**. 2006. 123f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química – João Pessoa, Paraíba, 2006.

AGUILERA, M. J.; GLORIA, H. Assessment of the quality of heated oils by differential scanning Calorimetry. **Journal Agric. Food. Chem.** v.46, p. 1363-1368. 1998.

ALUYOR, E. O.; KESSINGTON, O. O.; MUDIACHEOGHENE. Biodegradation of vegetable oils: a review. **Scientific Research and Essay**, v. 4, n. 6, p. 543-548, Jun. 2009.

ALVES, S. M.; OLIVEIRA, J. F. Vegetable based cutting fluid: an environmental alternative to grinding process. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL CIRP EM ENGENHARIA CICLO DE VIDA, 15. Sydney, 2008. **Anais...** Sydney: CIRP, 2008. p. 664-668.

ARAÚJO, K. L. G. V.; EPAMINONDAS, P. S.; SILVA, M. C. D.; LIMA, A. E. A.; ROSENHAIM, R.; MAIA, A. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. L.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; QUEIROZ, N. Influence of thermal degradation in the physicochemical properties of fish oil. **J. Therm Anal Calorim.** v. 106, p. 557–561. 2011.

ARORA, S.; BAGORIA, R.; KUMAR, M.; Thermal decomposition behavior of edible oils in different atmospheres. **Scholars Research Library**, v.4, n. 6, p. 2382-2390. 2012.

ASTM D 2770-04. **Standard practice for calculating viscosity index from kinematic Viscosity at 40 and 100**. Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA. 2004.

ASTM D 974-97. **Test method for acid and base number by color – indicator titration**, 1997. Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA. 1997.

ASTM D 94-2. **Test method for flash point**. 2002. Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA. 2002.

ASTM D 1298-00. **Test method for densid**. 2000. Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA. 2000.

ASTM D 6200-01. **Standard test method for determination of cooling characteristics of quench oils by cooling curve analysis**. 2007 Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA. 2007.

BALTANÁS, M. A., CAMPANELLA, A.; RUSTOY, E.; BALDESSARI, A.; Lubricants from chemically modified vegetable oils. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 245-254. 2010.

BABA, M.; GARDETTE, J. L. FTIR and DSC studies of the thermal and photochemical stability of *Balanites aegyptiaca* oil (Toogga oil). **Chemistry and Physics**, v. 170-171, p. 1-7. 2013.

BELINATO, G. **Estudo da oxidação dos óleos de soja e dendê aditivado com antioxidantes, para uso em tratamento térmico em têmpera**. 2010. 160f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – São Carlos, 2010.

BELLOTO, E. Gorduras saturadas, gorduras insaturadas, ômega-3 e ômega-6. <http://deltanutri.com.br/blog/gorduras-saturadas-gorduras-insaturadas-omega-3-e-omega-6/>. Acesso em: 23 ago. 2014.

BIANCHI, E. C.; MONICI, R. D.; CATAI, R. E.; AGUIAR, P. R. Estudo comparativo entre a agressividade superficial obtida na retificação com rebolos de óxido de alumínio e CBN, fabricados com ligantes resinóides e vitrificado. **Revista Cerâmica**, v. 57, p. 431-437, Set. 2011.

BIRESAW, G.; MITTAL, K. L. **Surfactants in tribology**. Bosa Roca (United States): CRC Press Inc., v. 2, ISBN 1439840644. 2011.

BHATTACHARYA, M.; JOHN, J.; RAYNOR, P. C. Emulsions containing vegetable oils for cutting fluid application. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 237, p. 141-150. 2004.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia Alimentos**. v. 28, p. 564-570. 2008.

CANEVAROLO, S. V. J. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, p. 448. 2007.

CARCEL, A. X. Evaluation of vegetable oils as pre-lube oils for stamping. **Mater Des**, v. 26, p. 587-93. 2005.

CARDOSO, K. P. **Óleo de pinhão-manso e fluido de corte emulsionável: estabilidade oxidativa e propriedades lubrificantes**. 2012. 108f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.

CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S. **Lubrificantes e lubrificação**. 2 ed. São Paulo: Makro Books. 1998, 493p.

COSTA, T. I. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. 2006. 113f. Dissertação (Mestrado). Engenharia de Processamento Agrícola. Universidade Federal de Campina Grande. Paraíba, 2006.

CUVELIER, A. M.; LACOSTE, F.; COURTOIS, F. Application of a DSC model for the evaluation of TPC in thermo-oxidized oils. **Food Control**. v. 28, p. 441-444. 2012.

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho *Zea mays L.*** 2006. 133f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. Paraíba. 2006.

DRABIK, J.; TRZOS, M. Improvement of the resistance to oxidation of the ecological greases by the additives. **Journal Therm Anal Calorim**. v. 113, p. 357-363. 2013.

DOLL, K. M.; HEISE, G. L.; MYSLINSKA, M.; ERHAN, S. Z. Antiwear additive derived from soybean oil and boron utilized in a Gear oil formulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 51, p. 11941-11945. 2012.

DUNLAP, R. E. The evolution of environmental sociology: a brief history and assessment of the American experience. In: **Redclift, M. & Woodgate, G.** (Eds.) The international handbook of environmental sociology. Cheltenham: Edward Elgar. p. 21-39. 1997.

EISENTRAEGER, A.; SCHMIDT, A.; MURRENHOF, H. Biodegradability testing of synthetic ester lubricants-effects of additives and usage. **Chemosphere**, v. 48, p. 89-96. 2002.

EL BARADIE, M. A. Cutting fluids: part I. characterization. **Journal of Material Processing Technology**, Dublin, p. 786-797. 1996a.

EL BARADIE, M. A. Cutting fluids: part II. recycling and grinding machining. **Journal of Material Processing Technology**, Dublin, p. 798-806. 1996b.

ENCINAR, J. M. et al. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Trans esterification of *Cynara cardunculus L.* Oils with Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 2, p. 443-450. 2002.

FERRÉS, J. D. A indústria de óleos vegetais e a produção de biodiesel no Brasil. **Abiove** 2003. Disponível em: http://www.camara.gov.br/internet/comissao/index/perm/capr/CAPR_BIOABIOVE.pdf. Acesso em: 23 de mai de 2013.

FILHO, T. **A utilização de fluido de corte no fresamento do aço inoxidável 15-5PH**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, 2006. Disponível em: <http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000386147> Acesso em: 26 jun. 2013.

FOFANA, I.; HEMMATJOU, H.; FARZANEH, M. Low temperature and moisture effects on polarization and depolarization currents of oil paper insulation, **Electric Power Systems Research**, v. 80, p. 91-97. 2010.

FOGAÇA, J. **Brasil Escola**. Disponível em: <http://www.brasilecola.com/química/o-que-são-triglicerídeos.htm>. Acesso em: mai de 2013.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. Vegetable oil based lubricants– a review of oxidation. **Journal Tribol Int**, v. 40, p.1035 – 46. 2007.

FRANÇA, V. T. **Estudo da perda da circularidade e rugosidade de peças retificadas utilizando as redes neurais artificiais**. 2005. 190f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2005.

FUKS, G. I. Research in surface forces. In: A.B.V. Derjaguin (Ed.), Consultants Bureau, New York, p. 79-88.1963.

GAMBARO, L. S. **Proposta de processamento de fabricação de peças cilíndricas por meio da tempera por retificação**. Santa Barbara D'Oeste, 2006. 117p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Produção – Unimep, 2006.

GUILLÈN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Journal Food Chemistry**. v. 77, p. 503–510. 2002.

GUILLÈN, M. D.; CABO, N. Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions. **Journal Food Chemistry**. v. 80, p. 2028–2036. 2000.

GBOGOURI, G. A.; BROU, K.; BEUGRE.; G. A. M.; LINDER, D. G. M. Assessment of the thermo-oxidation of three cucurbit seed oils by differential scanning calorimetry, **Innovative Romanian Food Biotechnology**, v.12, p. 32 – 39. 2013.

GOMES, J. O.; VASCONCELOS, M. C. **Manual de gerenciamento de fluido de corte**. São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2005.

GOMES, J. O.; CARVALHO, V. M.; CAMPOS, L. A. Qualidade de engrenagens e de rebolos com o uso de óleos minerais integrais, **Revista Máquina e Metais**, São Paulo, n. 472, p. 112-125, Jun. 2009.

GONÇALVES, P. S. C. **Boas práticas ambientais na utilização de fluidos de corte nos processos de usinagem**. 2008. 150f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, Bauru, São Paulo, 2008.

GONÇALVES, J. F. S. **Proposição de método de desenvolvimento de fluido de corte de base vegetal**. 2013. 223f. Tese (Doutorado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2013.

GORANA, V. K.; JAIN, V. K.; LAL, G. K. Experimental investigation into cutting forces and active grain density during abrasive flow machining. **International Journal of Machine Tools and Manufacturing**. v. 44, p. 201-211, Feb. 2004.

HEITKOETTTER, B. F. A. **Aplicação de mapas cognitivos para a estruturação do levantamento dos critérios de utilização de óleo vegetal na produção do fluido de corte**. 2011. 117f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2011.

HELENA W.; ROLF. L.; THEO, M. Lubricant base fluids based on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification, **Appl Catal A: Gen**, v. 221, p. 429–42. 2001.

HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. **Química Tecnológica**. 1ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004. 340p.

HUSNAWAN, M.; SAIFULLAH, M. G.; MASJUKI, H. H. Development of friction force model for mineral oil basestock containing palm olein antiwear additive. **Tribology International**, v. 40, p. 74-81. 2007.

IRANI, R. A.; RAUER, R. J.; WARKNTIN, A. A review of cutting fluid application in the grinding process. **International Journal of Machine Tools e Manufacture**, p. 1696-1705. 2005.

JOSEPH, P. V.; SAXENA, D.; SHARMA, D. K. Study of some non-edible vegetable oils of Indian origin for lubricant application, **Journal of Synthetic Lubrication**, v. 24, p. 181-197. 2007.

KOBASKO, N. I. SOUZA, E. C.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Vegetable oil quenchants: calculation and comparison of the cooling properties of a series of vegetable oils. **Journal of Mechanical Engineering**. v. 56, p.131-142. 2010.

KOWALKI, B.; GRUCZYNSKA, E.; MACIASZEK, K. Kinetics of rapeseed oil oxidation by pressure differential scanning calorimetry measurements, **Journal Lipid. Sci. Techol**. p. 337-341. 2000.

KLOCKE, F.; SCHULZ, A.; GERSCHWILER, K.; REHSE, M. Clean manufacturing technologies - The competitive edge of tomorrow? **The International Journal of Manufacturing Science & Production**, v. 1, n. 2, p. 77-86. 1998.

KREVALIS, M. A.; DUNCAN, C. B.; DAVIS, G. W. The effect of structure on the performance of polyol esters as synthetic lubricants. In: **Proceedings...** Pittsburgh, USA, May. 1994.

KOMATSU, D. **Estudo do comportamento do óleo de soja como fluido de têmpera na presença de aditivos anticorrosivos**. 2009. 153f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

KURODA, M. Aumentando a lucratividade com óleos vegetais. **Revista Mundo da Usinagem**, ed. 3, n. 27, p. 14-15. 2006.

LAWAL, S. A.; CHOUDHURY, I. A.; NUKMAN, Y. Application of vegetable oil-based metalworking fluids in machining ferrous metals - A review **International Journal of Machine Tools & Manufacture**. v. 52, p. 1 - 12. 2012.

LAWAL, S. A.; CHOUDHURY, I. A.; NUKMAN, Y. A critical assessment of lubrication techniques in machining processes: a case for minimum quantity lubrication using vegetable oil-based lubricant. **Journal of Cleaner Production**. v. 41, p. 210-221. 2013.

Li J. Tribological properties of phosphate esters as additives in rape seed oil. **Journal Synth Lubr**, v. 20, p.151-8. 2003.

Li J. Tribological behavior of three phosphate esters containing the benzo-triazole group as additives in rapeseed oil. **Journal Synth Lubr**, v.18, p. 225-31. 2001.

LIMA, H. V.; SILVA, L. R.; AVILA, R. F.; MARCELINO, L. I. O.; CALADO, C. R.; ROSA, J. B. D.; MOREIRA, M. R.; OLIVEIRA, F. A.; GUIMARAES, P. P.; MORAIS, H. L. O. Análise do comportamento de fluido de corte recuperado no processo de retificação. In: VII Feira e Congresso Usinagem, 2012, São Paulo. Usinagem, 2012.

LITWINIENKO, G.; ULKOWSKI, M.; MUSIALIK, M. Use of differential scanning calorimetry to study lipid oxidation. 1. Oxidative stability of lecithin and linolenic acid. **J. Agric. Food. Chem.** v. 53, p. 9073-9077. 2005.

LOVELL, M. Increasing formability in sheet metal stamping operations using environmentally friendly lubricants. **J Mater Process Technol**, v.177, p. 87-90. 2006.

LUTZ, A. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. v. 1, ed. 3. São Paulo: IMESP. 1985, 332p.

MACHADO, A. R.; DINIZ, A. E. Vantagens e desvantagens do uso (ou não) de fluidos de corte. In: CONGRESSO DE USINAGEM, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo. 2000.

MAIA, D. A. S.; GUIMARÃES, A. P.; ARAÚJO, R. A.; CAVALCANTE, C. L.; SANT'ANA, H. B. Fluidos de corte: novas formulações e recuperabilidade. In: PDPETRO, 4. Campinas. **Anais...** Campinas: PDPETRO, p. 1-10. 2007.

MALKIN, S. Theory and applications of machining with abrasives. **Society of Manufacturing Engineers**, Michigan, p. 275. 1989.

MALEQUE, M. A.; MASJUKI, H. H.; SAPUAN, S. M. Vegetable-based biodegradable lubricating oil additives. **Ind. Lubr. Tribol**, v. 55, p.137-43. 2003.

MANCHA, M.; RUIZ, G. M.; GARCÉS, R.; CAMACHO, M. L. Thermoxidative stability of triacylglycerols from mutant sunflower seeds. **JAACS**. v. 76, n. 10, p.1169-1174. 1999.

MARCELINO, L. I. O.; SILVA, L. S.; CALADO, R. C.; LIMA, H. V.; MOREIRA, M. R.; ROSA, J. B. D.; MORAIS, H. L. O. Monitoramento possibilita caracterizar a degradação de fluido de corte. **Máquinas e Metais**. v. 50, n. 578, p.80-87. 2014.

MATTHEW, T. S.; NADER, S.; BIGYAN, A.; LAMBERT, A. D. Influence of fatty acid composition on the tribological performance of two vegetable-based lubricants. **Journal Synth Lubr.**, v. 24, p. 101–10. 2007.

MATTOS, M. et al. Recycling of oily ultrafiltration permeates to reformulate O/W emulsion. **Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects**, n. 331, p. 8-5. 2008.

MATOS, P. R. R. **Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes**. 2011. 125f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química. Universidade de Brasília, 2011.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado). Departamento de química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2010.

MIN., D. B.; SMITH, S. A.; KING, R. Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil. **Food Chemistry**. v. 102, p.1208-1213. 2007.

MONGKOLWONGROJN, M.; ARUNMETTA, P. Theoretical characteristic of hydro dynamic journal bearings lubricated with soya bean-based oil. **Journal Synth Lubr**, v. 19, p. 213. 2002.

MONICI, R. D.; BIANCHI, E. C.; CATAI, R. E.; AGUIAR, P. R. Analysis of the different forms of application and types of cutting fluid used in plunge cylindrical grinding using conventional and superabrasive CBN grinding wheels. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, p. 122-131. 2006.

MULLER, H. G. **Introduccion a la reologia de los alimentos**. Editora Zaragoza, Acribia, 1978.174p.

MUNIZ, C. A. S. **Novas formulações de fluido de corte: otimização, propriedades e recuperação do óleo usado**. 2008. 177f. Tese (Doutorado). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.

NAGENDRAMMA, P.; KAUL, S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 764-774. 2012.

NAVARRA, G.; CANNAS, M.; D'AMICO, M.; GIACOMAZZA, D.; MILITELLO, V.; VACCARO, L.; LEONE, M. Thermal oxidative process in extra-virgin olive oils studied by FTIR, rheology and time-resolved luminescence. **Journal Food Chemistry**. v. 126. p. 1226-1231. 2011.

NETO, F. F. G. **Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria de onda quadrada e métodos quimiométricos**. 2008. 117f. Dissertação (Mestrado) Centro de Ciências Exatas. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.

NORRBY, T. Environmentally adapted lubricants in swedish forest industry **Stat oil Lubricants R&D**, 2003, 161p.

OLIVEIRA, J. F. G.; ALVES, S. M. Adequação dos processos de usinagem utilizando produção mais limpa como estratégia de gestão ambiental. **Produção**, v. 17, n. 1, p. 129-138, Jan. 2007.

OLIVEIRA, J. F. G.; ALVES, S. M. Novos fluidos de corte adequado ao desempenho mecânico da retificadora e ao meio ambiente. **Máquinas e Metais**, p. 28-43, Jan. 2006.

OZCELIK, B.; KURAM, E.; CETIN, M. H.; DEMIRBAS, E. Effects of blended vegetable-based cutting fluids with extreme pressure on tool wear and force components in turning of Al 7075-T6. **Lubrication Science**, v. 25, p. 39-52. 2013.

POLITI, J. R. S.; MATOS, P. R. R.; SALES, M. J. A. Comparative study of the oxidative and thermal stability of vegetable oils to be used as lubricant bases. **Journal Therm. Anal. Calorim.** v. 111, p. 1437–1442. 2013.

POP, L.; PUSCAS, C.; BANDUR, G.; VLASE, G.; NUTIU, R. Basestock oils for lubricants from mixtures of corn oil and synthetic diesters. **Journal American Oil Chemistry Society**, Timisoara, v. 85, p. 71-76. 2008.

PRIMIERY, C. **Avaliação da estabilidade a oxidação de óleo vegetal de crambe (*Crambe abyssinica Hochst*) como fluido isolante**. 2012. 55f. Dissertação (Mestrado) – Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2012.

PUSAVEC, F.; KRAJNIK, P.; KOPAC, J. Transitioning to sustainable production – part I: application on machining technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, p.174-184. 2010.

QUEISSADA, D. D.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B. Tratamentos integrados em efluentes metal-mecânico: precipitação química e biotratamento em reator do tipo air-lift. **Eng. Sanit. Ambient**, v.16, n. 2; p. 181-188, Jun. 2011.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**, 2004, 194p.

RUDNICK, L. R.; SCHUBKIN, R. L. Synthetic lubricants and high-performance functional fluids, **Marcel Dekker Inc.**, New York. 1999.

RUNGE, P. R. F.; DUARTE, G. N. **Lubrificantes nas indústrias – produção, manutenção e controle**. Cotia, Triboconcept Edições Técnicas, 1990. 323p.

SAHM, D.; SCHNEIDER, T. A produção sem refrigerante é interessante e deve ser mais conhecida. **Máquinas e Metais**, n. 367, p. 38-55, Ago. 1996.

SALES, W. F. **Determinação das características refrigerantes e lubrificantes de fluidos de corte**. 1999. 166f. Tese (doutorado)- Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 1999.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 4, p. 401-405, Jun. 2005.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; SOBRINHO, E. V.; FERNANDES, V. J.; SILVA, A. J. N. Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation. **Fuel**. v. 83, p. 2393-2399. 2004.

SECCO, D. C.; MATSUMOTO, H.; RODRIGUES, A. R.; OLIVER, A. C.; BARRIOS, A. N. S. Análise lubrificante de fluidos de corte In: 7th BRAZILIAN CONGRESS ON MANUFACTURING ENGINEERING **Anais...** 2013 – Penedo, Itatiaia – RJ – Brasil. 2013.

SENDRA, J. M. B.; MATA, P. L.; VIDAL, A. D.; MEDINA, A. R.; RODRÍGUEZ, L. C.; CAÑADA, M. J. A. Olive oil assessment in edible oil blends by means of ATR-FTIR and chemometrics. **Journal Food Control**. v. 23, p. 449-455. 2012.

SHASHIDHARA, Y. M.; JAYARAM, S. R. Vegetable oils as a potential cutting fluid - an evolution, **Tribology International**, v. 43 p. 1073-1081. 2010.

SHERAZI, S. T. H.; TALPUR, M. Y.; MAHESAR, S. A.; KANDHRO, A. A.; SARFRAZ, A. Main fatty acid classes in vegetable oils by SB-ATR-Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, **Talanta**, v. 80, p. 600-606. 2009.

SILVA, E. J. **Análise da influência dos tipos de fluido de corte e rebolo na retificação do aço SAE HVN-3**. 2000. Dissertação de Mestrado – UNESP, Bauru – SP, 2000.

SILVA, L. R.; BIANCHI, E. C.; FUSSE, R. Y.; CATAI, R. E.; FRANÇA, T. V.; AGUIAR, P. R. Analysis of surface integrity for minimum quantity lubricant - MQL in grinding. **International Journal of Machines Tools & Manufacture**. v. 47, p. 412-418. 2007.

SILVA, C. R. et al. Caracterização físico-química e dielétrica de óleos biodegradáveis para transformadores elétricos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 16, n. 2, p. 229-234. 2012.

SILVA, R. C.; GIOIELLI, L. A. **Propriedades físicas de lipídeos estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, São Paulo, abr./jun. 2006. Disponível em: <http://WWW.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S15169332200600020007&lng=pt&nrm=iso> Acesso em: 27 mai. 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 2007. 490p.

SIMON, P.; KOLMAN, L.; SCMDIT, N. Analysis of the induction period of oxidation of edible oils by differential scanning calorimetry. **JAACS**. v. 77, n. 6, p. 639-642. 2000. SINGH A. K. et al. Metal working fluids from vegetable fluids. **Journal Synth Lubr**, p.123-76. 2006.

SKOLD, R. O.; MISRA, S. K. Lubrication studies of aqueous mixtures of inversely soluble components. **Colloids and Surfaces**. A: Physico Chemical and Engineering Aspects, v.170, p. 91. 2000.

SOKOVIC, M.; MIJANOVIC, K. Ecological aspects of the cutting fluids and its influence on quantifiable parameters of the cutting processes. **Journal of Materials Processing Technology**, p. 181-189. 2001.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, vol. 1 e 2. 9 ed. LTC. 2006. 689p.

SOUZA, E. C. **Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos antioxidantes, para uso em tratamento térmico em têmpera**. 2007. 160f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – São Carlos, 2007.

SOUZA, J. F.; GOMES, J. O. **Manual de análises microbiológicas de fluidos de corte solúveis**. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2008.

SOUZA, J. **Avaliação de fluidos de corte de base vegetal na furação de ferro fundido vermicular**. 2009. 120f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

SOUZA, E. C.; BELINATO, G.; OTERO, R. L. S.; SIMÊNCIO, E. C. A.; AUGUSTINHO, S. C. M.; CAPELUPI, W.; CONCONI, C.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G. E. Thermal oxidative stability of vegetable oils metal heat treatment quenchants. **Journal of ASTM International**, v. 9, n. 1, p.1-30. 2011.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. Ed. Elsevier. ISBN 0-7506-7836-4, p. 801. 2005.

TAN, C. P.; CHE, M. Y. B. Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. **Trends in Food Science & Technology** . v. 13, p. 312-318. 2002.

THOMAZ, G. L.; ZAGONEL, J.; COLASANTE, L. O.; NOGUEIRA, R. R. Produção do girassol e teor de óleo nos aquênios em função da temperatura do ar, precipitação pluvial e radiação solar. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 8, p.1380-1385, Ago. 2012.

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

USDA. United States Department of Agriculture. Forest Service, Madison, 2012.

WEBSTER, J. et al. Assessment of grinding fluid effectiveness in continuous-dress creep feed grinding. **Annal of the CIRP**, v. 5, p. 235-240. 2002.

WEI, Y. H.; YONG, T.; BANGYAN, Y. Characterizations and models for the thermal growth of a motorized high speed spindle. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 43, p. 1163-1170. 2003.

WENDHAUSEN, P. A. **Análises Térmicas**. Santa Catarina: UFSC. 2002. Disponível em: <www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2014.

WOODS, S. Vegetable oil-based metalworking fluids can provide better performance and environmental results than mineral oil-based fluids. **Cutting Tool Engineering Magazine**, v. 57, p. 1-3. 2005.

XIÃO, G; MALKIN, S; DANAI; K. Intelligent control of cylindrical plunge grinding. **ACC/WA11**, p. 391-399. 1992