

JACQUELINE COBIAK CORREIA

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA UV-VIS NO ESTUDO DA  
ESTABILIDADE TÉRMICA DE FLUIDOS DE CORTE

São Paulo

2014

JACQUELINE COBIAK CORREIA

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA UV-VIS NO ESTUDO DA  
ESTABILIDADE TÉRMICA DE FLUIDOS DE CORTE

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Bacharel em Engenharia  
Química

Área de Concentração:  
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Guardani

São Paulo

2014

*Aos meus pais e irmã, pelo apoio e dedicação incondicionais sem os quais  
jamais seria possível essa jornada.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Roberto Guardani pelo conhecimento compartilhado e por toda atenção e confiança dadas durante a orientação e supervisão desse trabalho.

Ao aluno de mestrado Victor Postal, pelo fundamental apoio, compartilhamento de ideias e parceria.

Ao Prof. Dr. Udo Fritsching e a Benjamin Glasse, pela supervisão e orientação na Universidade de Bremen.

Ao aluno de graduação Francisco Alcarás Doreto da Rocha, pela ajuda nos experimentos.

Ao CNPq e à CAPES, pelos auxílios concedidos.

À empresa Jokisch GmbH, pela extrema gentileza no fornecimento de fluido de corte.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e ao Stiftung Institut für Werkstofftechnik - Universidade de Bremen, por fornecerem os recursos e estrutura necessários.

Aos familiares, amigos e colegas de turma, pelo imenso apoio nos momentos de angústia e pelos ótimos momentos de alegria ao longo dessa caminhada.

## RESUMO

Essenciais na indústria metal-mecânica, os fluidos de corte têm como principais funções refrigeração, lubrificação e remoção dos cavacos na região do corte. Os altos custos da indústria com esse material e o grande impacto ambiental que gera ao ser descartado indicam a necessidade de desenvolver um método eficaz de controle de qualidade que estabeleça o momento ideal de descarte do fluido.

O presente trabalho tem como objetivo estudar a estabilidade térmica de fluidos de corte bem como a viabilidade do uso de sensor de espectroscopia UV-Vis para monitoramento em linha da qualidade desses.

Os resultados obtidos indicam que o uso do sensor se mostra promissor tanto por sua facilidade de operação quanto por sua eficácia em detectar alterações nas características dos compostos.

Palavras-chave: fluido de corte, emulsão, espectroscopia UV-Vis, estabilidade, emulsificação.

## **ABSTRACT**

Essential for the metal-mechanic industry, the metalworking fluids have as main functions lubricating and cooling the cutting tools and improving their removing machining chips capabilities. High costs with metalworking fluids and the great environmental impact when they are disposed indicate that it is necessary to develop an effective method of quality control, in order to establish the ideal moment for disposal.

The present work aims at the study of the thermal stability of metalworking fluids and the feasibility of applying a UV-Vis spectroscopy sensor to monitor their qualities.

The results obtained indicate the usage of sensor shows to be a promising method due its easy operation and efficacy to detect the changes in the compounds features.

Keywords: metalworking fluid, emulsion, UV-Vis spectroscopy, stability, emulsification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de emulsões .....	16
Figura 2. Energia potencial da interação partícula-partícula em função da distância de separação entre duas partículas coloidais <sup>10</sup> .....	17
Figura 3. Fenômenos de desemulsificação .....	19
Figura 4. Sonda do Espectrômetro.....	22
Figura 5. À esquerda, emulsão com concentração de 1% de óleo agitada assim que o óleo foi adicionado. À direita, emulsão de mesma concentração, mas agitada após alguns minutos depois da adição do óleo. ....	28
Figura 7. Variação do espectro do fluido MWF1 com os ciclos de aquecimento (30 min ; 110-120°C).....	31
Figura 6. Fluido de corte MWF1 após ser submetido a 10 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C .....	31
Figura 8. MWF1 : Variação da extinção de luz com os ciclos de aquecimento (110-120°C) para um comprimento de onda específico (450 nm).....	32
Figura 9. MWF1 : Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (450 nm) em função da perda de massa cumulativa devido aos ciclos de aquecimento (110-120°C) .....	33
Figura 10. MWF1 : Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (450 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (110-120°C).....	34
Figura 11. MWF1 : Ajuste linear da variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (450 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (110-120°C).....	35
Figura 12. MWF1 : Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (550 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (150-160°C).....	36
Figura 13. MWF1: Comparação da variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (450 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento para as diferentes faixas de temperatura.....	36
Figura 14. Variação do espectro do fluido MWF2 com os ciclos de aquecimento (30 min ; 150-160°C).....	37

Figura 16. MWF2: Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (365 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (150-160°C).....	38
Figura 15. Fluido de corte MWF2 após ser submetido a 20 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C .....	38
Figura 17. Variação do espectro do fluido MWF3 com os ciclos de aquecimento (30 min ; 150-160°C).....	40
Figura 18. Fluido de corte MWF3 após ser submetido a 20 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C .....	40
Figura 19. MWF3 : Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (650 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (150-160°C).....	41
Figura 20. Variação do espectro do fluido MWF4 com os ciclos de aquecimento (30 min ; 150-160°C).....	42
Figura 21. Fluido de corte MWF4 após ser submetido a 25 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C .....	42
Figura 22. MWF4 : Comparação da variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (550 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento para as diferentes faixas de temperatura.....	43
Figura 23. Variação do espectro do PEG com os ciclos de aquecimento (30 min ; 150-160°C).....	44
Figura 24. PEG após ser submetido a 25 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C .....	44
Figura 25. PEG : Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (650 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (150-160°C).....	45
Figura 26. Crescimento relativo do tamanho médio de gota para um sistema com perda de massa por evaporação (tamanho inicial: 26,6 nm).....	46
Figura 27. Comparação entre tamanhos médios de gota para emulsão submetida a ciclos de aquecimento e emulsões com diferentes concentrações de fase oleosa.....	47
Figura 28. Crescimento relativo do tamanho médio de gota para um sistema com condensador acoplado (tamanho inicial: 25,9 nm) .....	48

Figura 29. Crescimentos relativos de tamanho médio de gota para emulsões aquecidas em sistemas aberto e com condensador acoplado .....	49
Figura 30. Crescimentos relativos do tamanho médio de gota para sistemas abertos com reposição de água ao final de cada ciclo.....	50
Figura 31. Tamanho médio de gota (nm) por tempo entre adição do óleo e agitação para diferentes temperaturas da água.....	51
Figura 32. Aspecto das emulsões preparadas com água à temperatura ambiente. Em preto, intervalo de tempo em minutos entre adição do fluido de corte e agitação e, em branco, tamanho médio de gota .....	52
Figura 33. Espectros de extinção de luz para diferentes tamanhos médios de gota de emulsões preparadas com água destilada à 20 °C.....	52
Figura 34. Dependência linear do logaritmo da extinção de luz (comprimento de onda de 500nm) com o logaritmo do tamanho médio de gota .....	53
Figura 35. Dependência linear do logaritmo da área sob os espectros (entre 300 e 700 nm) com o logaritmo do tamanho médio de gota .....	54
Figura 36. Validação do modelo preditivo de tamanho médio de gota a partir de dados de espectro UV-Vis.....	55
Figura 37. Interface do aplicativo desenvolvido.....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Proporção usual água:óleo <sup>6</sup> .....	15
Tabela 2. Principais propriedades do fluido de corte comercial utilizado <sup>17</sup> .....	25
Tabela 3. Coeficientes dos ajustes obtidos .....	54

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	13
OBJETIVOS .....	13
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
1.1. FLUIDOS DE CORTE .....	14
1.1.1. Óleos de corte puros .....	14
1.1.2. Óleos de corte solúveis em água .....	14
1.2. EMULSÕES .....	15
1.2.1. Microemulsões .....	16
1.2.2. Estabilidade de emulsões .....	17
1.2.3. Desemulsificação .....	18
1.3. MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS EMULSÕES .....	19
1.3.1. Espectroscopia de correlação de fótons (pcs) .....	20
1.3.2. Espectroscopia UV-Vis .....	21
2. METODOLOGIA .....	23
2.1. ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ÓLEOS E FLUIDOS DE CORTE INTEGRAIS .....	23
2.2. ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE EMULSÕES DE FLUIDOS DE CORTE .....	24
2.2.1. Estudo da estabilidade térmica de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento em sistema aberto .....	25
2.2.2. Estudo da estabilidade térmica de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento em sistema com condensador .....	26
2.2.3. Análise da influência da reposição de água a emulsões submetidas a perdas controladas de volume sob aquecimento .....	27
2.2.4. Análise da influência de fatores do processo de emulsificação nas características finais da emulsão .....	27
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	30
3.1 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ÓLEOS E FLUIDOS DE CORTE INTEGRAIS .....	30

3.1.1. MWF1.....	30
3.1.2. MWF2.....	37
3.1.3. MWF3.....	39
3.1.4. MWF4.....	41
3.1.5. Polietilenoglicol (PEG).....	43
3.2. ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE EMULSÕES DE FLUIDOS DE CORTE .....	45
3.2.1. Estudo da estabilidade térmica de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento em sistema aberto .....	46
3.2.2. Estudo da estabilidade térmica de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento em sistema com condensador .....	47
3.2.3 análise da influência da reposição de água a emulsões submetidas a perdas controladas de volume sob aquecimento .....	49
3.2.4. Análise da influência de fatores do processo de emulsificação nas características finais da emulsão .....	50
4. CONCLUSÕES .....	56
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58

## **INTRODUÇÃO**

O fluido de corte é componente fundamental no processo de usinagem, uma vez que auxilia tanto no resfriamento do produto quanto na lubrificação. O consumo mundial é estimado em  $2 \cdot 10^9$  litros por ano, podendo ultrapassar em até dez vezes esta estimativa, se for considerada a diluição necessária antes do uso<sup>1</sup>.

A participação nos custos de produção, chega a cerca de 17%, sendo esses divididos entre a manutenção das propriedades do fluido e o descarte. O valor é elevado, principalmente se comparado a outros custos de produção, como por exemplo ferramentas, que é de 2% a 4%<sup>2</sup>.

Além da relevância em garantir que as propriedades funcionais do fluido, as quais vão se perdendo conforme avança a degradação, estejam suficientemente adequadas durante todo o período de uso e dos consideráveis números de consumo mundial e participação nos custos de produção, é válido ressaltar também a questão ambiental.

Na composição desses fluidos há graxas e óleos de alta toxicidade não degradáveis por processos microbiológicos. Além disso, ao atingir altas temperaturas, como é comum nos processos em que é utilizado, há a formação de ácidos orgânicos e compostos aromáticos polinucleares potencialmente carcinogênicos, sendo exigidos alto custo e rigoroso controle no descarte.

Considerando esses três pilares de análise, é notável a importância da determinação do período ideal de troca do fluido, determinação essa que se acredita ser possível com o monitoramento do fluido através de técnicas de espectroscopia.

O presente trabalho está inserido no contexto do projeto “Emulsion-Process-Monitor”, feito em parceria com a Universidade de Bremen na Alemanha e é parte do programa BRAGECRIM - Iniciativa Brasil-Alemanha para Pesquisa Colaborativa em Tecnologia de Manufatura.

## **OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivo estudar a estabilidade de fluidos de corte e emulsões desses ao serem submetidos a ciclos de aquecimento, bem como analisar a possibilidade de uso de técnicas de espectroscopia para controle em linha da qualidade do fluido.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. FLUIDOS DE CORTE

Utilizados em processos na indústria metal-mecânica, os fluidos de corte têm, como principais funções, a refrigeração, a lubrificação e a remoção dos cavacos na região do corte. Neste contexto, o uso do fluido melhora o acabamento e reduz a dilatação térmica das peças metálicas, bem como protege contra corrosão e reduz o desgaste das ferramentas, aumentando a vida útil dessas e a qualidade daquelas.

O rápido avanço da complexidade nas formulações desses fluidos é notável. Registros apontam que em 1890 foi introduzida na usinagem de materiais a utilização de fluidos de corte, inicialmente compostos somente de água<sup>3</sup>. Atualmente, porém, a composição consiste em diferentes óleos e aditivos químicos como emulsificantes, inibidores de corrosão, biocidas e antiespumantes, os quais são escolhidos dependendo da operação e do material, podendo apresentar mais de 60 compostos diferentes na formulação<sup>4</sup>.

Devido às inúmeras possibilidades de composição, os fluidos de corte são comumente divididos em 3 principais grupos: óleo de corte puro, solúvel em água e gases.

#### 1.1.1. Óleos de corte puros

Também conhecidos como óleos integrais, os óleos de corte puros podem ser divididos em óleos minerais, graxos (origem animal ou vegetal), compostos (mistura de óleos minerais e graxos), semissintéticos (apresentam pequena quantidade de óleo mineral) e sintéticos.

#### 1.1.2. Óleos de corte solúveis em água

Os fluidos de corte solúveis em água podem ser divididos em óleos emulsionáveis, fluidos sintéticos e fluidos semissintéticos.

O tipo de fluido mais utilizado na indústria são os óleos emulsionáveis. Normalmente são vendidos na forma concentrada, sendo diluídos na própria indústria em concentrações de óleo entre 1 e 20%, sendo 5% a mais comum<sup>5</sup>. Processos que exigem alto nível de refrigeração devem ter maior concentração de água, bem como processos que necessitam maior lubrificação, maior quantidade de óleo, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Proporção usual água:óleo<sup>6</sup>

Tipo de Material	Tipos de Serviços					
	Torneamento	Fresagem	Rosqueamento	Retificação	Perfuração	Corte de engrenagens
Aços-carbono	20:1	20:1	(1)	20:1	(1)	20:1
Ligas de aços	15:1	15:1	(1)	20:1	(1)	15:1
Ferro em lingotes	15:1	15:1	(1)	20:1	(1)	15:1
Aços inoxidáveis	10:1	10:1	(1)	20:1	(1)	10:1
Alumínio	25:1	25:1	30:1	20:1	20:1	30:1
Cobre e latão	25:1	25:1	30:1	(1)	20:1	30:1
Zinco e suas ligas	25:1	30:1	30:1	(1)	20:1	(1)
Bronze e ligas de cobre	10:1	10:1	10:1	20:1	(1)	10:1
Magnésio e suas ligas	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
Titânio e suas ligas	10:1	10:1	(1)	(1)	(1)	(1)
Níquel e suas ligas	10:1	10:1	10:1	20:1	(1)	10:1

(1) Raramente empregado (2) Risco de incêndio.

## 1.2. EMULSÕES

Emulsões são dispersões coloidais formadas por dois líquidos imiscíveis, sendo que um está disperso no outro sob a forma de gotículas. São sistemas termodinamicamente instáveis, havendo, assim, necessidade de fornecer energia para formá-las e adição de emulsificantes para retardar a separação das fases.

As emulsões são comumente classificadas de acordo com as fases dispersa e contínua. Quando a água é a fase contínua e o óleo a fase dispersa, a emulsão é do tipo óleo em água (O/W). Já quando a água é a fase dispersa, é conhecida como emulsão água em óleo (W/O). Há também as emulsões múltiplas, nas quais há gotículas menores dentro das gotículas da fase dispersa, podendo ser do tipo água em óleo em água (W/O/W) ou óleo em água em óleo (O/W/O), conforme apresentado na Figura 1.

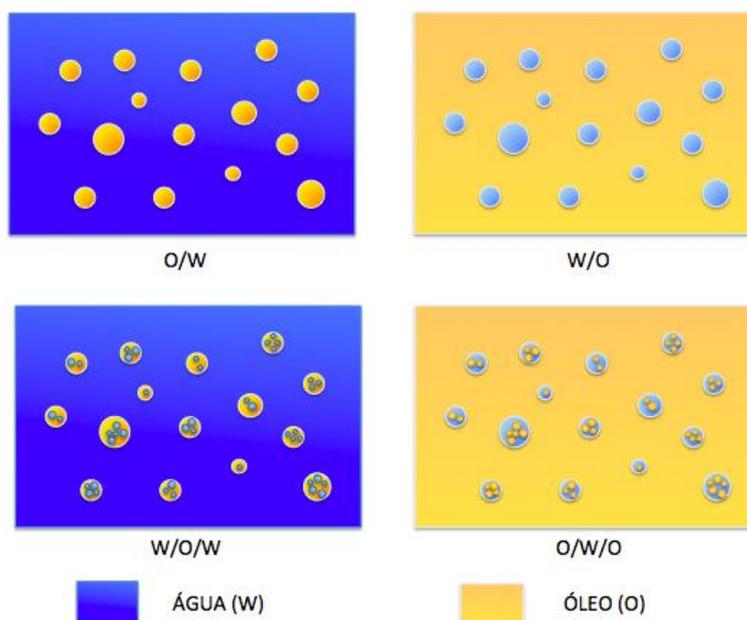


Figura 1. Tipos de emulsões

O tipo de emulsão formada depende essencialmente do volume das fases e da natureza do emulsificante.

### 1.2.1. Microemulsões

O termo microemulsão foi introduzido em 1943 por Hoar e Schulman, ao descreverem um sistema transparente (devido ao diminuto tamanho das gotículas, de até  $2\mu\text{m}$ ), fluido, opticamente isotrópico e termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis com quantidades determinadas de tensoativos e, quando necessário, de cotensoativos, cuja função é diminuir a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados pelos tensoativos comuns<sup>7,8</sup>.

Do ponto de vista estrutural, podem-se encontrar nas microemulsões, além dos sistemas possíveis também em emulsões, água em óleo (W/O) e óleo em água (O/W), estruturas bicontínuas, nas quais ambos os componentes formam domínios contínuos impenetrantes, não havendo, portanto, uma fase rodeada por outra<sup>9</sup>.

### 1.2.2. Estabilidade de emulsões

Propriedade física mais importante para avaliar emulsões, a estabilidade dessas depende de diversos fatores como, por exemplo, proporção volumétrica das fases, distribuição dos tamanhos das gotas, viscosidade, temperatura e emulsificante utilizado.

Segundo a teoria DLVO, desenvolvida, independentemente, por Derjagin e Landau e Verwey e Overbeek, se duas partículas dispersas em uma emulsão se aproximarem, há um balanço de forças atrativas (forças de London-Van der Waals, resultantes da orientação de dipolos) e repulsivas (sobreposição de duplas camadas elétricas), como pode ser observado na Figura 2. Partindo-se disso, é possível, então, estimar as energias potenciais de atração e repulsão, as quais dependem da distância entre as partículas em questão, obtendo-se assim a energia total de interação e a barreira de energia à coalescência, magnitude essa que serve como bom indicativo da estabilidade de emulsões.

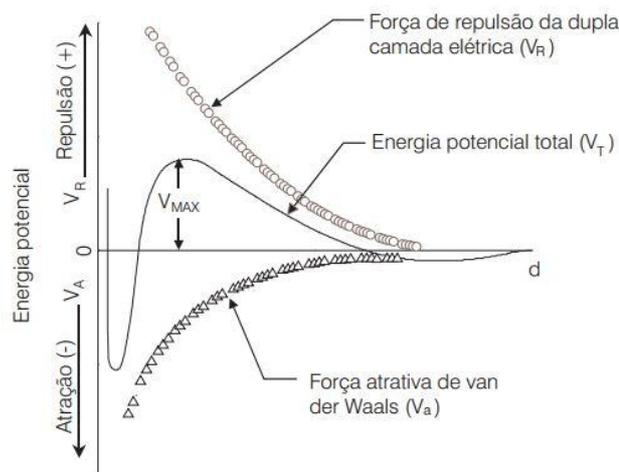


Figura 2. Energia potencial da interação partícula-partícula em função da distância de separação entre duas partículas coloidais<sup>10</sup>

### 1.2.3. Desemulsificação

O tempo para desemulsificação, ou seja, para a separação das fases aquosa e oleosa, pode variar de segundos a anos, dependendo da estabilidade da emulsão gerada. Porém, esse processo pode ser acelerado, o que é desejável na fase final de vida da emulsão de fluido de corte, posto que se necessita maximizar a separação das fases, devido tanto ao tratamento do efluente, quanto a um possível reciclo do óleo. Os métodos mais comuns são: termicamente, ao aquecer a emulsão a elevadas temperaturas; mecanicamente, mediante o cisalhamento através de centrifugação ou agitação, e quimicamente, ao alterar o balanço de forças atrativas e repulsivas com a adição de sal, por exemplo. O presente trabalho se concentrou efeito de ciclos de aquecimento sobre a estabilidade das emulsões.

O processo de desemulsificação contém essencialmente quatro fenômenos que ocorrem sequencial ou simultaneamente. São eles:

- **Cremagem:** ocorre devido à diferença de densidades entre as duas fases que compõem a emulsão, consistindo assim da migração de uma das substâncias ao topo da emulsão. O processo pode ser acelerado mediante à centrifugação ou retardado com o aumento da viscosidade da dispersão.
- **Floculação:** processo de aglomeração das gotas, no qual ainda é possível reconhecer as formas das gotas individualmente. Ocorre quando a força atrativa Van der Waals supera a soma das forças repulsivas elétrica e estérica. Em muitos casos é um processo reversível com fornecimento de energia, porém essa em quantidade muito menor do que a necessária para emulsificação.
- **Coalescência:** fenômeno irreversível no qual as gotas se unem formando gotas de volume maior e, conseqüentemente, de área específica menor, o que é energeticamente favorável na grande maioria dos casos. Normalmente é a etapa lenta do processo de desemulsificação, sendo uma competição entre a barreira energética

(referente à quebra da película interfacial e à drenagem da fase externa existente entre as gotas) e os fatores desestabilizantes (como energia de choque e vibração e coeficiente de difusão das gotas).

- Separação das fases: etapa na qual há completa separação das fases oleosa e aquosa.

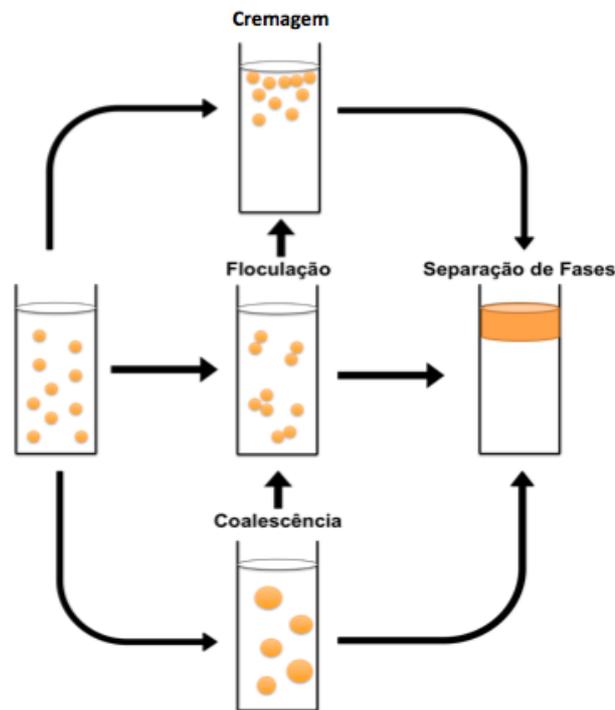


Figura 3. Fenômenos de desmulsificação

### 1.3. MONITORAMENTO DA QUALIDADE DAS EMULSÕES

O monitoramento de propriedades da emulsão que possibilita verificar a qualidade dessa tem sido feito normalmente através de medidas periódicas de parâmetros como viscosidade, pH e teor de sólidos. Porém, tal forma de controle impossibilita a identificação do momento exato em que o fluido deixa de atender as características necessárias e, portanto, deve ser trocado.

Posto isso, estão sendo desenvolvidas novas técnicas, com destaque, por sua eficiência, às de espalhamento de luz para correlação com tamanho de gota, como nos trabalhos de ASSENHAIMER et al. (2013)<sup>11</sup>, em que são feitas as correlações entre propriedades ópticas e tamanho de gota via redes neurais

artificiais e ELIÇABE e GARCIA-RUBIO (1990)<sup>12</sup>, via algoritmos de inversão. Para obtenção de distribuição de tamanho e tamanho médio de gota de emulsão comumente utilizam-se comumente as técnicas de espectroscopia de correlação de fótons (PCS), utilizada no presente trabalho, e a difração de laser.

### 1.3.1. Espectroscopia de correlação de fótons (PCS)

Técnica também conhecida como espalhamento dinâmico da luz, a espectroscopia de correlação de fótons é baseada na determinação das flutuações na intensidade da luz espalhada pelas partículas, em função do tempo, e no cálculo da respectiva função de autocorrelação<sup>13</sup>. Devido às colisões com as moléculas presentes no meio, as partículas se movem de forma aleatória segundo a teoria do movimento Browniano, cuja estimativa do coeficiente de difusão  $D$  é dado pela equação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}$$

Em que:

$k_B$  – constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-16}$  erg/K);

$T$  – temperatura (K);

$\eta$  – viscosidade (P);

$d$  – diâmetro da esfera equivalente (m).

Assim sendo, é possível estimar o diâmetro médio se conhecidas a temperatura e viscosidade e obtido o coeficiente de difusão  $D$  a partir de uma transformação matemática da variação do sinal de luz detectado através de uma função de autocorrelação<sup>14</sup>:

$$G(\tau) = \langle I(t) \times I(t + \tau) \rangle$$

Em que:

$G(\tau)$  - função de autocorrelação;

$I(t)$  - intensidade detectada no instante  $t$ ;  
 $I(t + \tau)$  - intensidade detectada no instante  $t + \tau$ ;  
 $\tau$  - tempo de atraso;  
 $\langle \rangle$  - média temporal de  $I(t) \times I(t + \tau)$ .

Admitindo que a emulsão seja monodispersa (gotas de mesmo tamanho e formato), a função de autocorrelação da intensidade da luz espalhada pelas gotas é um decaimento exponencial:

$$G(\tau) \propto \exp^{-2\Gamma\tau}$$

A constante de decaimento  $\Gamma$ , assim, será igual a  $DK^2$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão e  $K$  tem a seguinte formulação:

$$K = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Sendo:

$n$  – índice de refração do diluente;  
 $\lambda$  – comprimento de onda do laser no vácuo;  
 $\theta$  - ângulo da medição da intensidade de espalhamento.

Para amostras polidispersas, a função de autocorrelação será a soma das exponenciais para cada um dos tamanhos de gota existentes.

### 1.3.2. Espectroscopia UV-Vis

Sendo um dos métodos analíticos mais utilizados em diversas áreas para análises qualitativas e quantitativas, o espectrômetro UV-Vis mede a extinção de luz ao incidir na substância em estudo. Quando um feixe de luz incide sobre uma molécula, as cargas elétricas dessa são excitadas e podem então rerradiar a energia em diversas direções (espalhamento) ou convertê-la

em energia térmica (absorção), sendo, assim, a combinação de ambos os fenômenos a extinção de luz<sup>1</sup>.

Segundo a teoria de Mie, na qual é considerada apenas a extinção devido a espalhamento de luz, pode-se correlacionar a extinção da luz com o tamanho da partícula, conforme a fórmula abaixo:

$$\tau(\lambda_0) = \int_0^{\infty} \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot Q_{ext}(\lambda_0, D) \cdot f(D) dD$$

Em que para cada comprimento de onda ( $\lambda_0$ ) se tem uma integral relacionando a função da distribuição do tamanho de partícula, o diâmetro e um coeficiente de extinção, que leva em conta os índices de refração (real e complexo)<sup>16</sup>.

No presente trabalho foi utilizado um sistema em que há um detector, uma fonte de luz e uma sonda de transmissão (Figura 4) com uma ponteira de 2 mm de caminho óptico. Na ponteira, a luz passa pela lente convergente e posteriormente pelo líquido, onde é espelhada e retorna pelo mesmo caminho óptico.

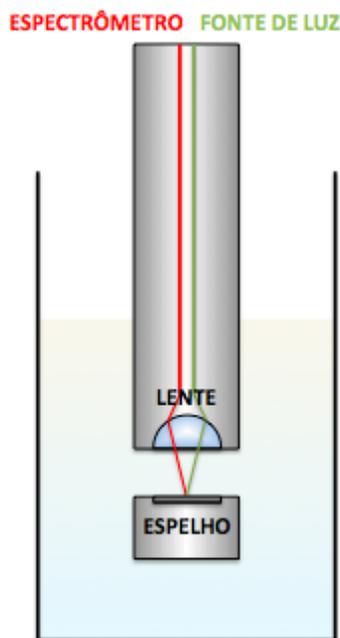


Figura 4. Sonda do Espectrômetro

## 2. METODOLOGIA

Os experimentos realizados neste trabalho são divididos em duas partes:

- Estudo da estabilidade térmica de óleos e fluidos de corte integrais : experimentos realizados no Stiftung Institut für Werkstofftechnik (Bremen, Alemanha), em que foi estudado o comportamento de diferentes tipos de óleos e fluidos de corte comerciais ao serem submetidos a ciclos de aquecimento.
- Estudo da estabilidade térmica de emulsões de fluidos de corte : experimentos realizados no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (São Paulo, Brasil), em que foram estudados o comportamento de emulsões de fluidos de corte ao serem submetidas a ciclos de aquecimento bem como a influência de fatores do processo de emulsificação nas características finais da emulsão.

### 2.1. ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ÓLEOS E FLUIDOS DE CORTE INTEGRAIS

Foram utilizados nos experimentos diferentes óleos e fluidos de corte comerciais, os quais foram degradados termicamente ao submetê-los a 25 ciclos de aquecimento consecutivos.

Para simular os ciclos de aquecimento e resfriamento em que os fluidos de corte são submetidos nos processos industriais, as amostras foram aquecidas até 110°C, e, então, a temperatura foi mantida por intervalos de tempo de 5, 15 e 30 minutos entre 110 e 120°C. Após esse período de aquecimento, as amostras eram resfriadas até 30°C e então medições de perda de massa eram feitas em uma balança analítica e de extinção de luz no espectrômetro HR 2000+ES (Ocean Optics), com fonte de luz DH 2000-BAL (200-1100 nm) e ponta de 2 mm de caminho óptico (1mm de fenda), utilizando

como linha de base o espectro do óleo ou do fluido de corte original sem degradação térmica.

Esse procedimento foi repetido 25 vezes para cada uma das 6 amostras de cada fluido de corte ou óleo (três com 10 gramas e três com 20 gramas iniciais) e para cada intervalo de tempo.

A fim de comparar o efeito em temperaturas mais elevadas, a mesma metodologia foi aplicada para uma temperatura de aquecimento na faixa de 150 a 160°C, porém apenas para massas iniciais de 20g.

## 2.2. ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE EMULSÕES DE FLUIDOS DE CORTE

Foram realizados diferentes experimentos para o estudo de emulsões de fluidos de corte:

- Estudo da estabilidade térmica de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento em sistema aberto
- Estudo da estabilidade térmica de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento em sistema com condensador
- Análise da influência da reposição de água a emulsões submetidas a perdas controladas de volume sob aquecimento
- Análise da influência de fatores do processo de emulsificação nas características finais da emulsão

Em todos os experimentos citados, foram preparadas emulsões com concentração mássica inicial de 5% de um fluido de corte comercial, sendo a fase contínua composta por água destilada. As principais características desse fluido de corte estão apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2. Principais propriedades do fluido de corte comercial utilizado<sup>17</sup>

Propriedade	Valor
Viscosidade cinemática a 20 °C	70
Densidade a 20 °C (kg/m <sup>3</sup> )	960
pH (5%)	8,9
Cor	Marrom
Conteúdo de óleo (%)	40
Índice de refração	1,35

As emulsões submetidas a ciclos de aquecimento foram preparadas em béqueres de vidro de borossilicato e, no intuito de tornar os ensaios reprodutíveis, adotou-se uma metodologia padrão de preparo com as seguintes etapas:

1. Pesagem da água destilada em balança analítica;
2. Tara da balança e adição do fluido de corte sobre a superfície da água até se completar a massa total de emulsão;
3. Agitação manual imediata após a adição do fluido de corte.

A padronização descrita anteriormente mostrou-se de grande importância para a reprodutibilidade de emulsões com tamanhos médios de gota iniciais semelhantes, posto que alguns parâmetros característicos do processo de emulsificação, como a temperatura da água e o intervalo de tempo entre a adição do fluido de corte e a agitação, desempenham, como será abordado posteriormente, forte influência nas características da emulsão preparada.

#### 2.2.1. Estudo da estabilidade térmica de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento em sistema aberto

Para o estudo da influência de ciclos de aquecimento na estabilidade de emulsões de fluido de corte, foram preparados 100 mL de emulsão contendo

5% em massa do fluido de corte descrito anteriormente, respeitando-se o procedimento de preparo já mencionado. O aquecimento foi feito em uma chapa metálica. O ciclo consistiu em elevar a temperatura da emulsão até o ponto de ebulição (entre 96 e 98 °C), mantendo-a nesta temperatura por 10 minutos e, posteriormente, resfriá-la até retornar à temperatura ambiente. Nesse caso, não houve impedimento à perda de massa para o ambiente na forma de vapor.

Dado o intuito de analisar a estabilidade térmica (coalescência de gotas), foi medido, ao final de cada ciclo de aquecimento (ou seja, quando a emulsão havia novamente atingido a temperatura ambiente), o tamanho médio de gota da emulsão, o qual é calculado conforme descrito na Revisão Bibliográfica, utilizando-se a técnica de espectroscopia por correlação de fótons (PCS) em um analisador N4 Plus Submicron Particle Analyzer (Beckman-Coulter). Após cada medição, a emulsão era novamente submetida a aquecimento, sendo esse ciclo repetido até que uma perda de aproximadamente 90% do volume da emulsão fosse atingida.

#### 2.2.2. Estudo da estabilidade térmica de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento em sistema com condensador

A fim de estudar como apenas a submissão a altas temperaturas interfere na estabilidade das emulsões, acoplou-se um condensador a um kitassato de forma a minimizar a perda de volume na forma de vapor, diminuindo, assim, a influência do aumento da concentração da fase oleosa na emulsão conforme era submetida aos ciclos de aquecimento.

A emulsão preparada continha 5% em massa do fluido de corte em estudo, sendo o volume inicial de 100 mL. A emulsão foi submetida a ciclos de aquecimento com duração de 1 hora sendo mantida a temperatura de ebulição da mesma (entre 96 e 98°C). Após a emulsão ser resfriada até a temperatura ambiente, foi medido o tamanho médio de gota, o qual é calculado conforme descrito na Revisão Bibliográfica, por espectroscopia por correlação de fótons (PCS). Este procedimento foi repetido até não mais se observar alteração no tamanho médio de gota.

### 2.2.3 Análise da influência da reposição de água a emulsões submetidas a perdas controladas de massa sob aquecimento

Uma vez verificada a influência da perda de volume devido ao aquecimento na estabilidade das emulsões, buscou-se melhor entender tal comportamento. Para tanto, foram preparadas duas emulsões de 90 mL cada, contendo 5% em massa do fluido de corte em estudo.

A temperatura nos ciclos de aquecimento foi mantida entre 96 e 98°C (temperatura de ebulição da emulsão) e esses eram finalizados quando, na amostra 1, 10% ou, no caso da amostra 2, 50% de massa eram perdidos.

Após as amostras retornarem à temperatura ambiente, media-se o tamanho médio de gota por PCS, o qual é calculado conforme descrito na Revisão Bibliográfica, e completava-se a massa perdida adicionando-se água destilada, partindo da suposição de que toda a perda de massa era proveniente apenas da evaporação do meio contínuo (água). Após a adição de água, o tamanho médio de gota era novamente medido e reiniciava-se o ciclo de aquecimento.

### 2.2.4. Análise da influência de fatores do processo de emulsificação nas características finais da emulsão

Durante os ensaios realizados com o fluido de corte acima descrito, foi constatado que parâmetros do processo de emulsificação poderiam alterar significativamente o tamanho médio de gota da emulsão ao final do preparo dessa, como pode ser observado na Figura 5. Foram estudados, então, como a temperatura da água e o intervalo de tempo entre adição do óleo e agitação (manutenção por tempo predeterminado de uma camada de óleo sobrenadante) poderiam afetar as características da emulsão.

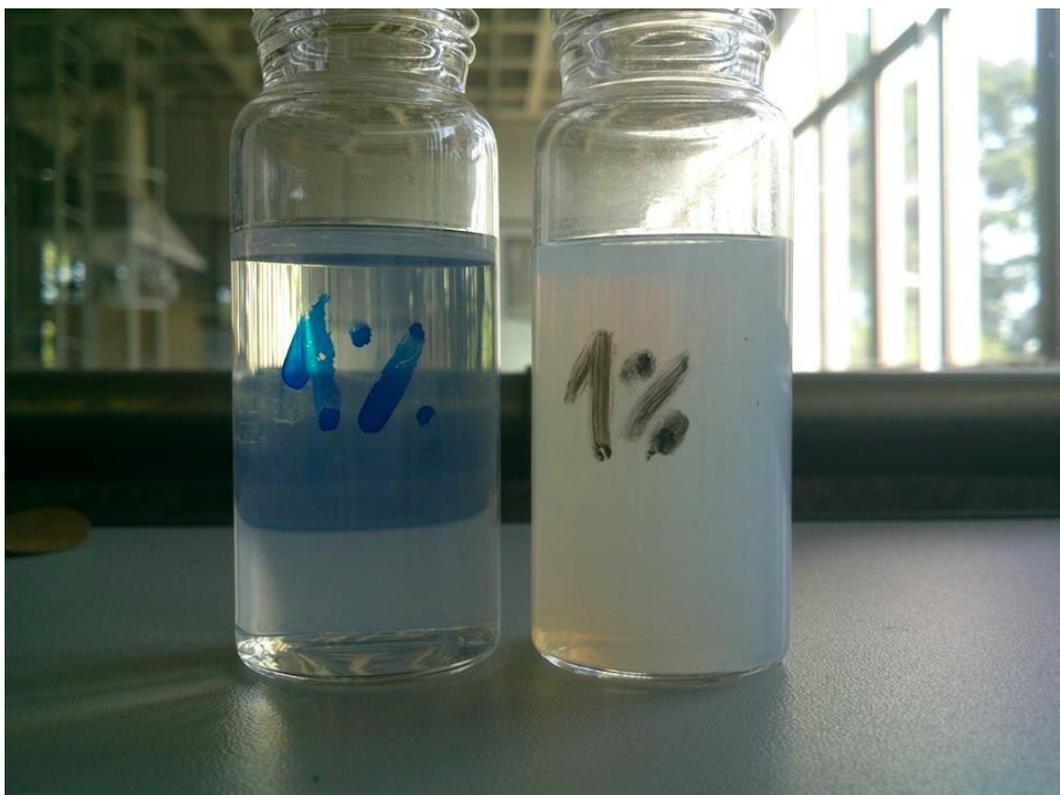


Figura 5. À esquerda, emulsão com concentração de 1% de óleo agitada assim que o óleo foi adicionado. À direita, emulsão de mesma concentração, mas agitada após alguns minutos após a adição do óleo.

Para tornar os ensaios reprodutíveis, foi adotada a seguinte metodologia padrão de preparo:

1. Adição no recipiente de vidro de 7,6 g de água destilada em temperatura ambiente, sendo utilizada para pesagem uma balança analítica;
2. Estabilização térmica da massa de água em um banho termostático em temperatura previamente selecionada;
3. Adição de 0,4 g de fluido de corte por meio de gotejamento sobre a superfície da água, deixando imóvel o recipiente de vidro no interior do banho termostático.
4. Agitação manual com baqueta de vidro após tempo predeterminado da adição do fluido de corte.

As temperaturas escolhidas para os ensaios, realizados em duplicata, foram 10°C, 15°C, 20°C e 25°C, enquanto que os intervalos de tempo selecionados variaram entre 0 (agitação imediata) e 60 minutos cronometrados a partir do final da adição do fluido de corte sobre a fase aquosa.

É válido dizer que, apesar de ter sido mantido um padrão de agitação manual, foram realizados previamente testes variando o modo e a intensidade de agitação para verificar e, posteriormente garantir, que tais fatores não influenciam o tamanho médio de gota inicial. Isso ocorre devido à complexa formulação do fluido utilizado, a qual é desenvolvida para permitir uma completa emulsificação mesmo em misturas sob baixo cisalhamento.

Posteriormente a essas etapas de preparo das emulsões, alíquotas eram retiradas para aferição do tamanho médio de gota, o qual é calculado conforme descrito na Revisão Bibliográfica, por PCS. O espectrômetro foi utilizado nesses testes para obtenção do espectro de extinção, tendo como linha de base o espectro da água destilada.

Após a aquisição dos dados, buscou-se correlacioná-los. É importante destacar que foram preparadas emulsões para obtenção do ajuste em si, e outras para validação da correlação obtida.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ÓLEOS E FLUIDOS DE CORTE INTEGRAIS

Conforme foi mencionado na Metodologia, foram realizados ciclos de aquecimentos com diversos óleos e fluidos de corte comerciais em diferentes intervalos de tempo de aquecimento e faixas de temperatura. Devido à grande quantidade de dados, serão apresentados apenas os resultados mais relevantes à compreensão do efeito da temperatura na degradação de óleos e fluidos de corte e à discussão da possibilidade de monitoramento da qualidade de fluidos mediante espectroscopia UV-Vis.

Os nomes comerciais dos fluidos de corte testados não são apresentados porque que não é a finalidade deste trabalho fazer qualquer aferição sobre a qualidade dos fluidos ou compará-los, uma vez que cada formulação é desenvolvida para aplicações específicas. Os fluidos foram, portanto, denominados com a sigla “MWF” seguida por um número, a fim de distingui-los. Para os ensaios envolvendo espectroscopia UV-Vis, será também indicada a coloração desses óleos.

##### 3.1.1. MWF1

O fluido de corte comercial MWF1 é sintético e possui coloração laranja acastanhada. Foram realizados 25 ciclos de aquecimento para o intervalo de temperatura entre 110 e 120°C e intervalos de tempo de 5, 15 e 30 minutos. Quando o fluido foi submetido a ciclos de aquecimento na faixa de temperatura entre 150 e 160°C, não foi possível realizar o número de ciclos desejados devido ao aumento da viscosidade. É válido lembrar que para a obtenção do espectro o fluido deve passar pela fenda do sensor e, estando ele pastoso, a medida fica comprometida. O aspecto final do fluido após alguns ciclos a 150 – 160°C para os tempos de 5, 15 e 30 minutos pode ser visto na Figura 6, bem como a coloração do fluido original.

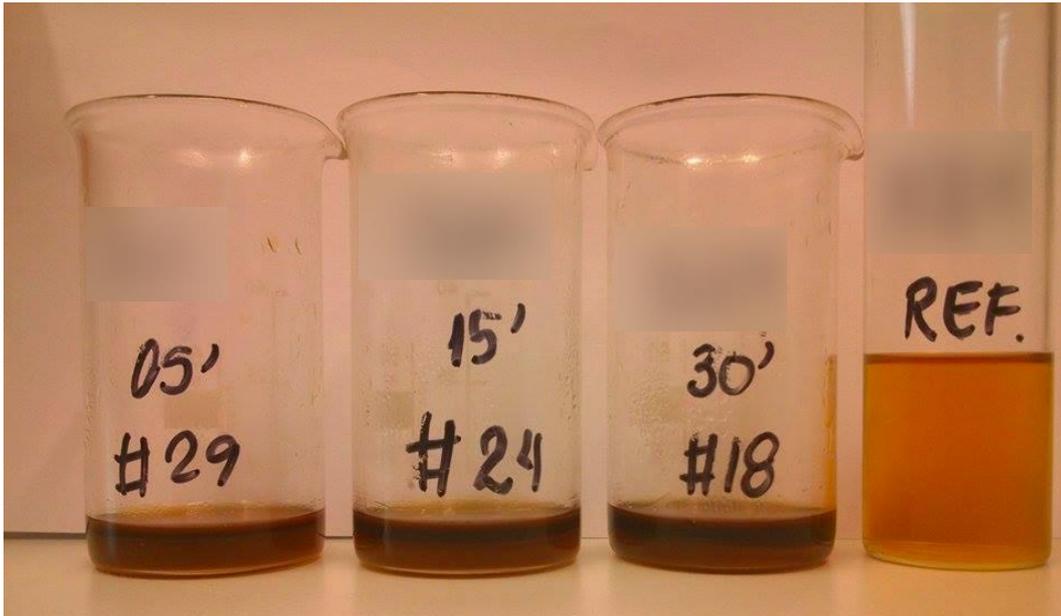


Figura 6. Fluido de corte MWF1 após ser submetido a 10 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C

Na Figura 7 observa-se que o espectro se modifica progressivamente conforme o fluido é submetido aos ciclos de aquecimento. Na figura, os espectros correspondem a ciclos de aquecimento de 30 minutos na faixa de temperatura entre 110 e 120°C.

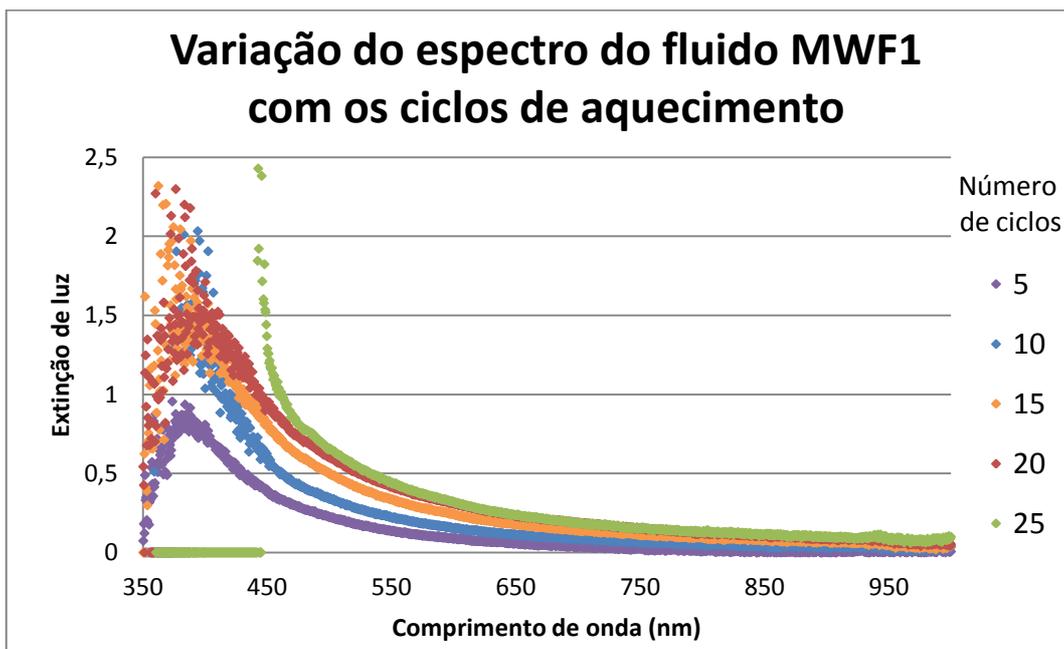


Figura 7. Variação do espectro do fluido MWF1 com os ciclos de aquecimento (30 min ; 110-120°C)

Com a degradação do fluido de corte, o espectro desse sofre um deslocamento para a direita. Para um dado comprimento de onda, nota-se um aumento da extinção de luz, como mostrado na Figura 8 .

Foi escolhido para as análises desse fluido o comprimento de onda de 450 nm. Conforme já mencionado na metodologia, os experimentos foram feitos em triplicata e com valores de massa iniciais diferentes (10 e 20g). Calcularam-se então as médias dos valores de extinção de luz nesse comprimento de onda para cada intervalo de tempo e massa inicial. Na Figura 8 estão apresentados os valores apenas para os ciclos de intervalo de temperatura entre 110 e 120°C.

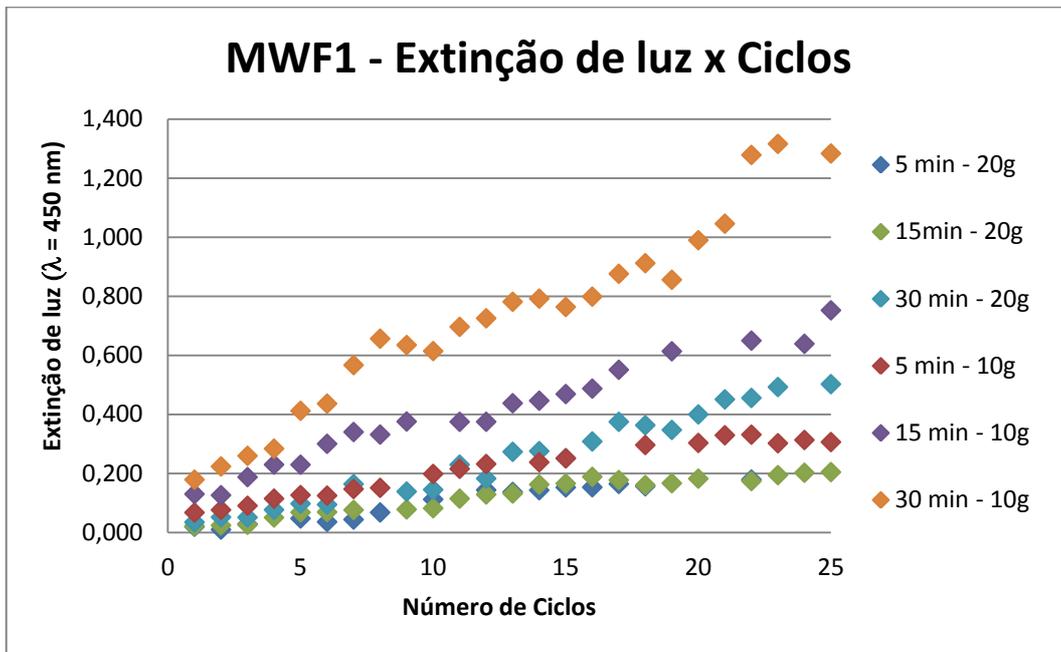


Figura 8. MWF1 : Variação da extinção de luz com os ciclos de aquecimento (110-120°C) para um comprimento de onda específico (450 nm)

Como esperado, para intervalos de tempo maiores de aquecimento há uma maior variação da extinção de luz, sendo notável também o quanto a massa inicial influencia os resultados. Devido a esse efeito, é importante levar em conta também no estudo a porcentagem cumulativa de perda de massa com os ciclos.

Para a Figura 9, assim como foi feito com a extinção de luz, foram calculadas as médias das triplicatas para a porcentagem cumulativa de perda de massa.

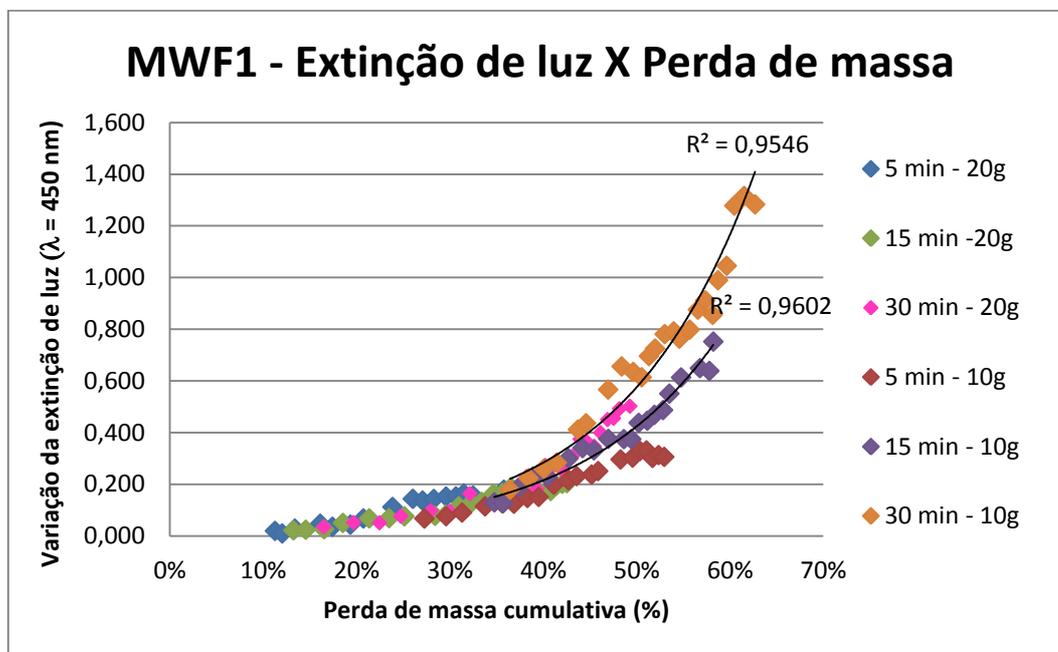


Figura 9. MWF1 : Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (450 nm) em função da perda de massa cumulativa devido aos ciclos de aquecimento (110-120°C)

Nota-se que, para perdas de massa acima de 50%, a variação da extinção de luz é acentuada, indicando a maior degradação do fluido. Ajustando uma linha de tendência exponencial para os casos de maior degradação (15 e 30 minutos para 10g iniciais), chegou-se a boas correlações, ambas com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) acima de 0,95.

Outra forma de avaliar o efeito dos ciclos de aquecimento na degradação do fluido é não considerar apenas o número de ciclos pelo qual esse foi submetido, mas o tempo total em que ficou exposto ao aquecimento, como mostrado na Figura 10.

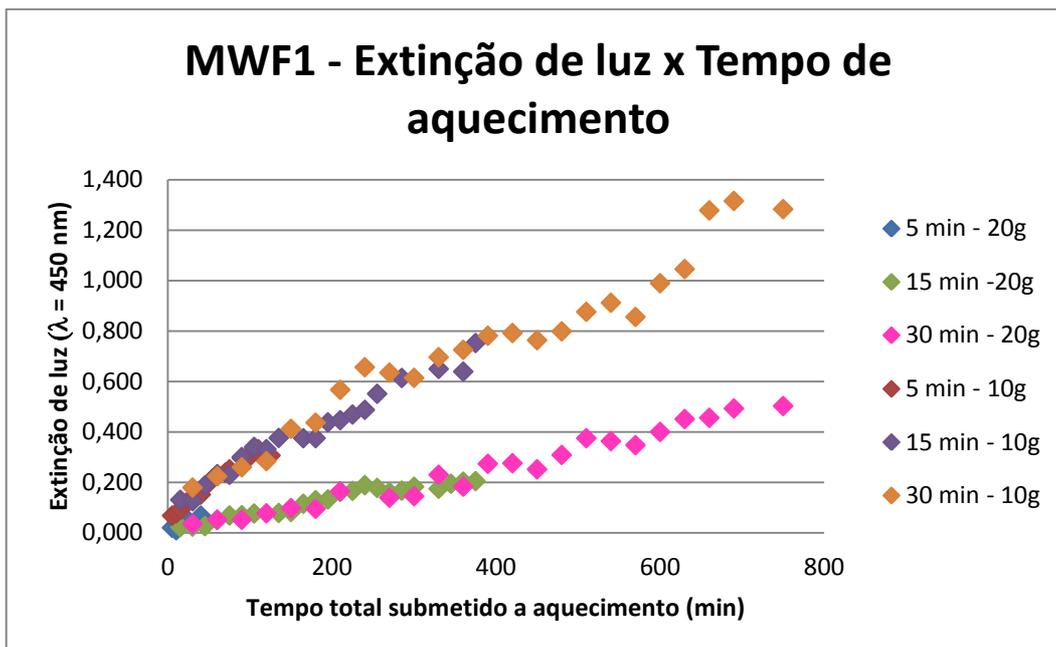


Figura 10. MWF1 : Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (450 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (110-120°C)

Observa-se que há uma correlação aparentemente linear entre aumento da extinção de luz e tempo total submetido a aquecimento, bem como que a massa inicial interfere no coeficiente angular dessa correlação. Considerando os pontos correspondentes aos intervalos de tempo de ciclo de 5, 15 e 30 minutos para uma mesma massa inicial pertencentes a uma mesma reta, obtêm-se ajustes lineares com alta correlação (Figura 11).

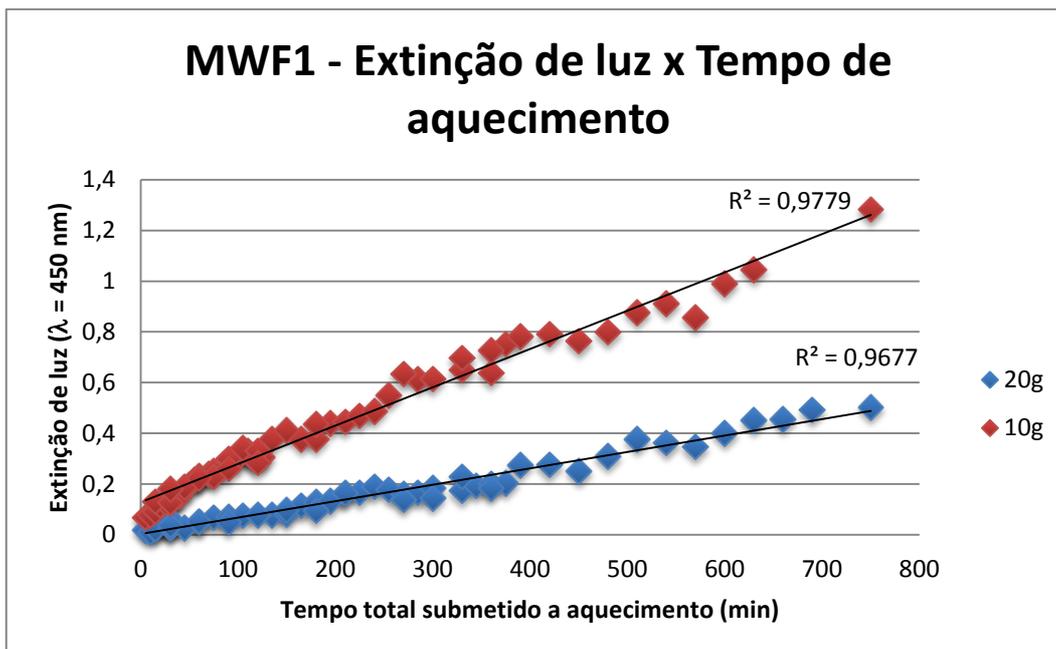


Figura 11. MWF1 : Ajuste linear da variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (450 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (110-120°C)

Quanto ao aquecimento entre 150 e 160°C desse fluido, foi verificado que submetê-lo repetidas vezes à oscilação de temperatura intensificou a degradação. É possível observar na Figura 12 que, para um mesmo tempo total do fluido submetido a aquecimento, a amostra submetida a ciclos de 5 minutos, ou seja, um intervalo menor, para ter o mesmo tempo total de aquecimento das outras, passou por um número maior de ciclos (três vezes mais que as de 15 e seis vezes mais para as de 30 minutos) oscilando entre temperaturas entre 150 e 160°C e 30°C, quando resfriado, apresentou uma maior variação da extinção de luz.

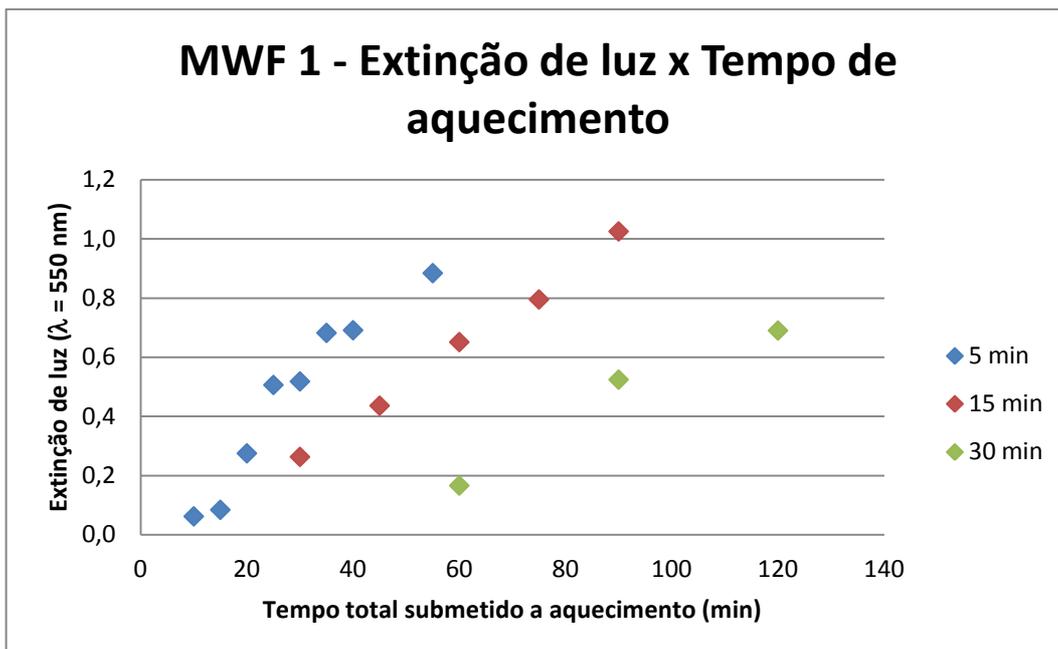


Figura 12. MWF1 : Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (550 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (150-160°C)

Por fim, a Figura 13, mostra o comportamento do fluido para as duas diferentes faixas de temperatura dos ciclos.

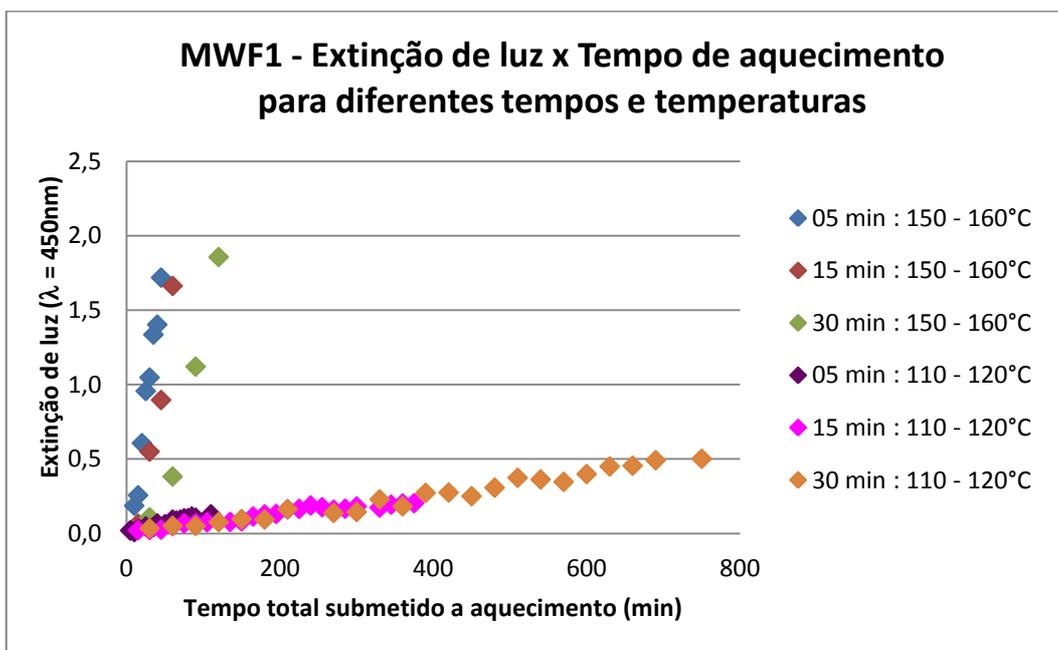


Figura 13. MWF1: Comparação da variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (450 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento para as diferentes faixas de temperatura

### 3.1.2. MWF2

O fluido de corte comercial MWF2 é de origem mineral, transparente e incolor. Foram realizados 25 ciclos de aquecimento para o intervalo de temperatura entre 110 e 120°C e intervalos de tempo de 5, 15 e 30 minutos, porém não foi observada nenhuma modificação nas características do fluido com os ciclos, sendo os espectros idênticos ao fluido original.

Já para a faixa de temperatura entre 150 e 160°C, foram feitos 20 ciclos de aquecimento para os três intervalos de tempo e a variação do espectro com os ciclos pode ser observada na Figura 14, para ciclos de aquecimento de 30 minutos.

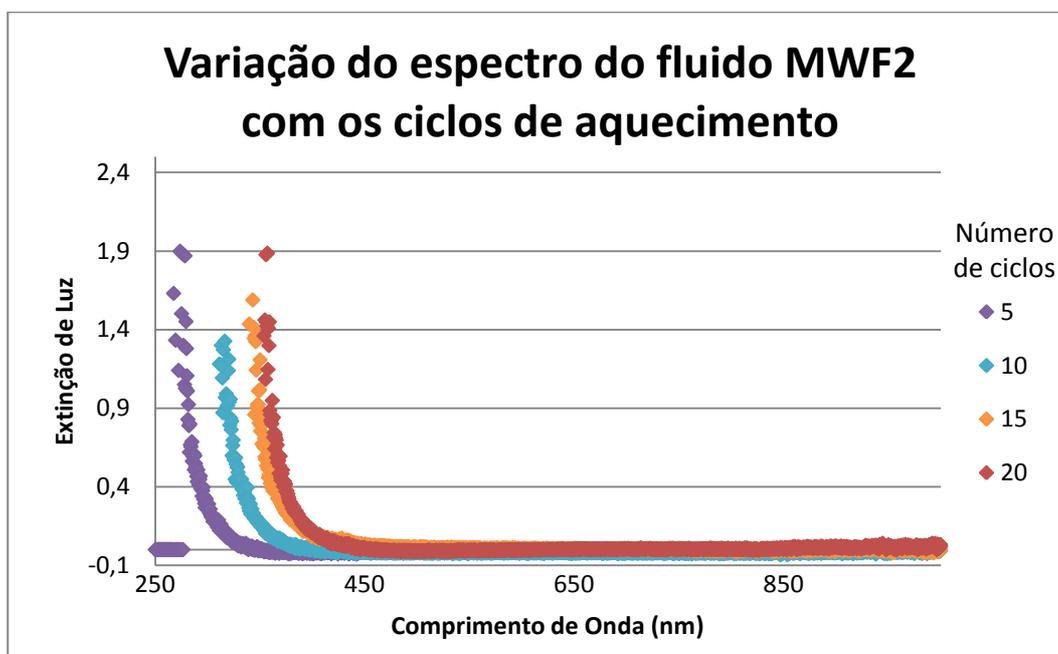


Figura 14. Variação do espectro do fluido MWF2 com os ciclos de aquecimento (30 min ; 150-160°C)

Nota-se que, conforme o fluido é aquecido, há um deslocamento para a direita da curva do espectro. No caso desse fluido, tal constatação também era possível de ser feita visualmente, pois a mudança de coloração foi notável. A Figura 15 apresenta o aspecto do fluido após 20 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C com intervalos de tempo de 5, 15 e 30 minutos e, à direita, o fluido original sem ser degradado.



Figura 15. Fluido de corte MWF2 após ser submetido a 20 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C

Para melhor visualização de como o espectro varia conforme o fluido é submetido aos ciclos de aquecimento, foi fixado um valor de comprimento de onda para a análise, para esse caso, 365 nm.

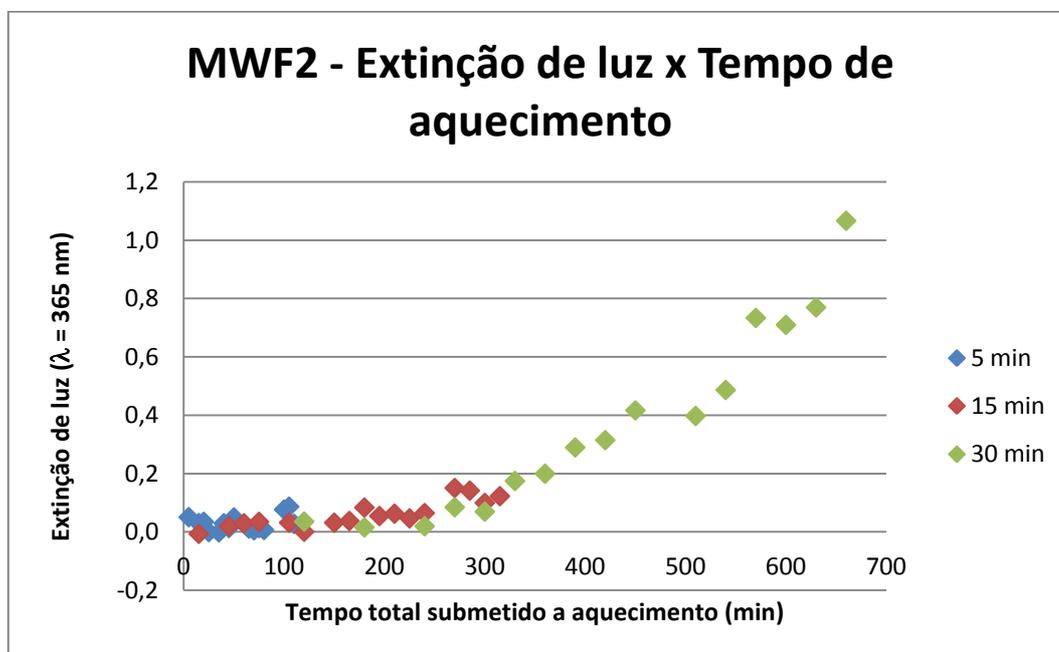


Figura 16. MWF2: Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (365 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (150-160°C)

Nota-se, na Figura 16, nota-se que o comportamento desse fluido ao ser submetido a aquecimento difere do MWF1. Enquanto no anterior há uma tendência linear entre extinção de luz e tempo, neste caso é observada uma outra tendência na forma da curva. Outra importante diferença é que para o MWF2 não foi notada uma acentuação da degradação com o número de vezes em que o fluido foi aquecido e esfriado. Os pontos das curvas de 5, 15 e 30 minutos apresentam continuidade, indicando que apenas o tempo submetido a aquecimento interferiu na degradação, enquanto o MWF1 mostrou-se influenciado pela quantidade de ciclos, tendo o de 5 minutos, assim, uma maior inclinação que os demais (Figura 12).

### 3.1.3. MWF3

O fluido de corte comercial MWF3 é sintético e possui coloração amarela acastanhada. Foram realizados 20 ciclos de aquecimento para a faixa de temperatura entre 150 e 160°C e intervalos de tempo de aquecimento de 5, 15 e 30 minutos. Os ensaios foram interrompidos no 20º ciclo devido ao aumento da viscosidade.

A variação do espectro conforme o fluido era submetido aos ciclos aquecimento é mostrada na Figura 17 (para intervalos de tempo de aquecimento de 30 minutos) e a mudança no aspecto do fluido de corte após 20 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C com intervalos de tempo de 5, 15 e 30 minutos pode ser observada na Figura 18.

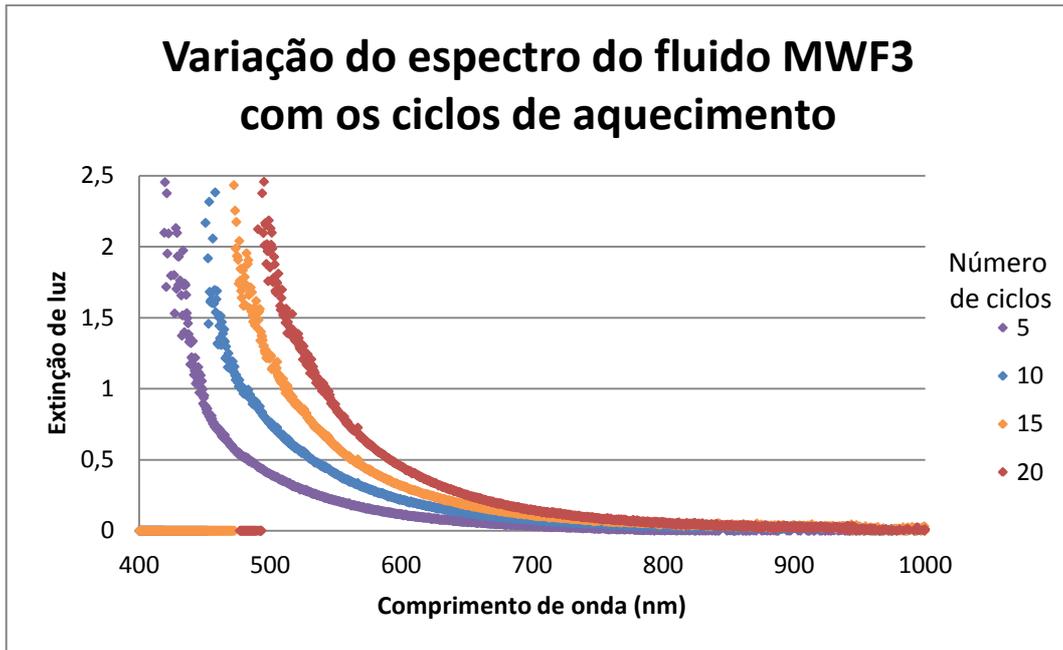


Figura 17. Variação do espectro do fluido MWF3 com os ciclos de aquecimento (30 min ; 150-160°C)

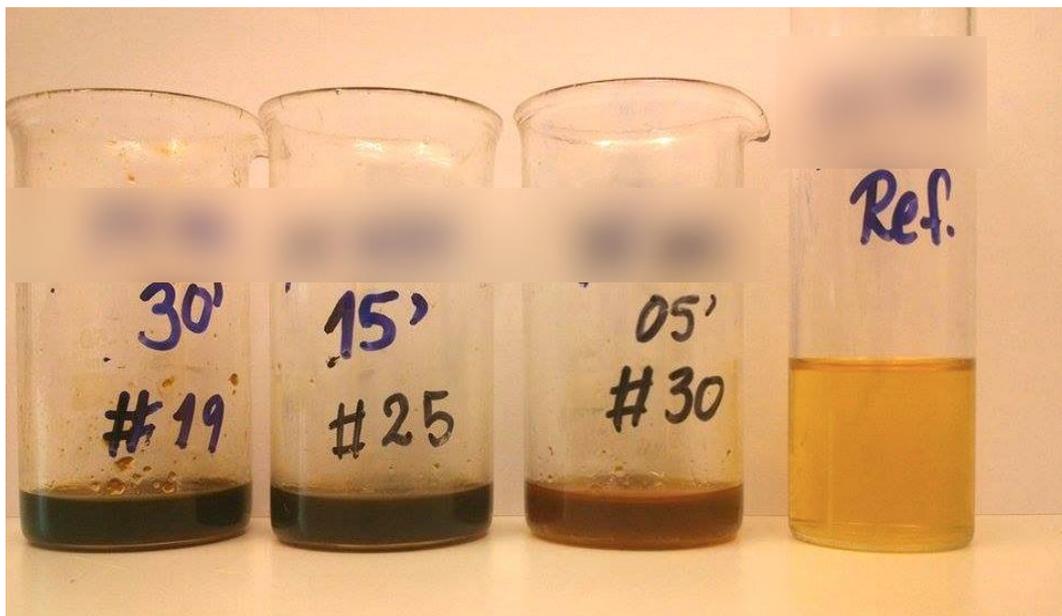


Figura 18. Fluido de corte MWF3 após ser submetido a 20 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C

Para o comprimento de onda do espectro selecionado, para esse caso, 650 nm, observa-se melhor o comportamento do fluido ao ser submetido aos diferentes tempos de ciclo de aquecimento, como mostra a Figura 19.

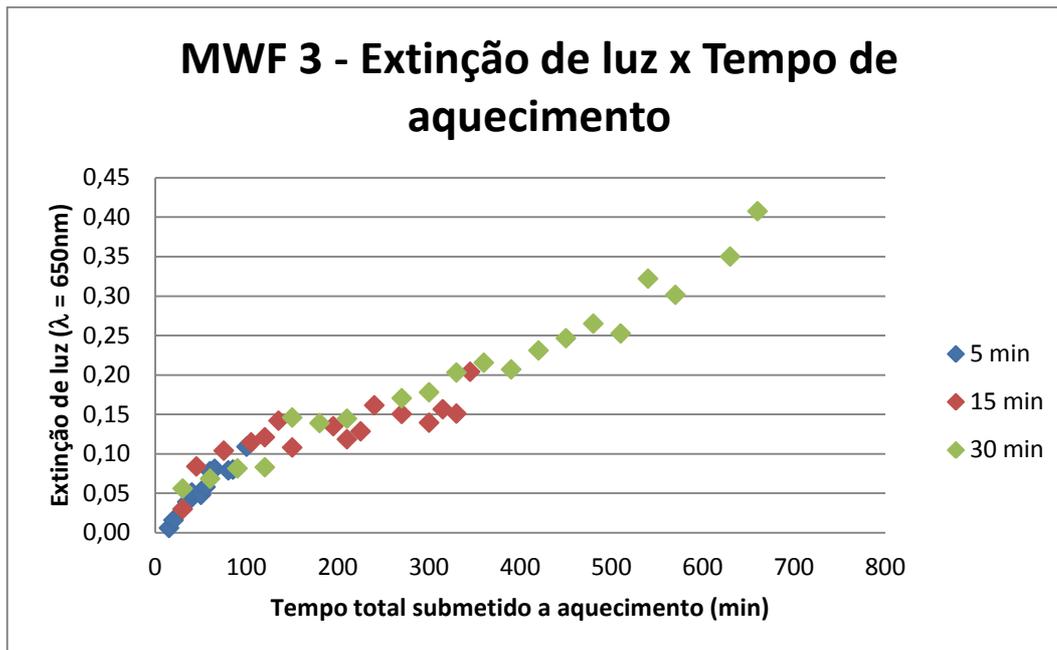


Figura 19. MWF3 : Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (650 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (150-160°C)

Esse fluido também apresentou sobreposição das curvas para diferentes tempos de aquecimento, indicando que a quantidade de vezes que passou por alternância entre temperaturas quente e fria não influenciou significativamente a degradação, tendo essa então como principal fator o tempo em que o fluido ficou submetido a altas temperaturas.

#### 3.1.4. MWF4

O fluido de corte comercial MWF4 é sintético e possui coloração laranja acastanhada. Foram realizados 25 ciclos de aquecimento para as faixas de temperatura entre 110 e 120°C e entre 150 e 160°C e intervalos de tempo de 5, 15 e 30 minutos.

A Figura 20 mostra como o espectro se modificou conforme o fluido era submetido a consecutivos ciclos de aquecimento de 30 minutos na faixa de temperatura de 150-160°C.

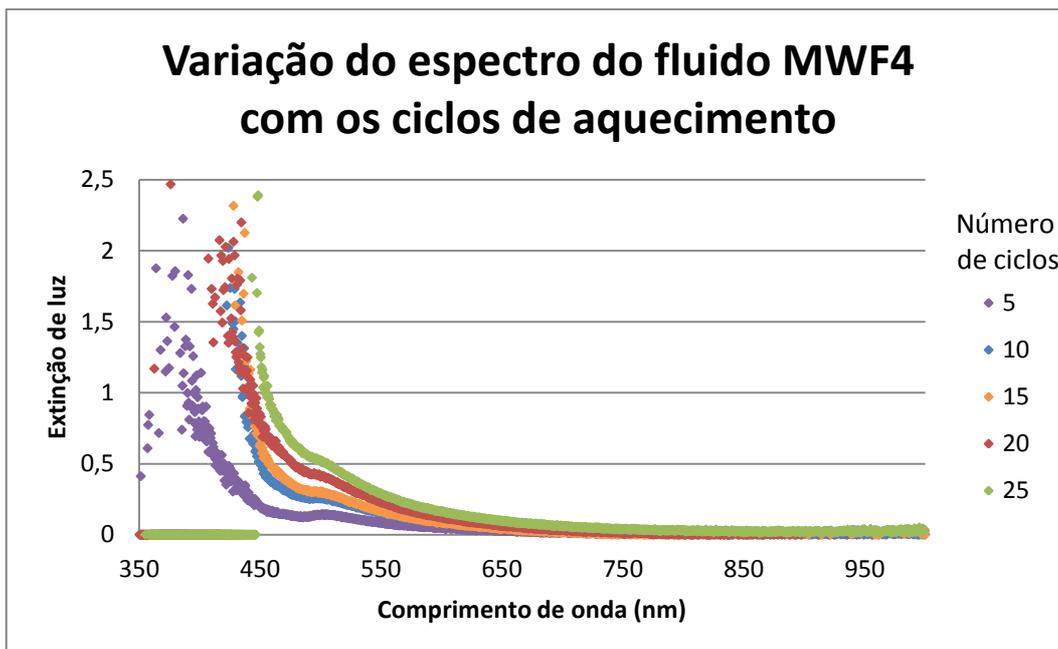


Figura 20. Variação do espectro do fluido MWF4 com os ciclos de aquecimento (30 min ; 150-160°C)

Como aconteceu com os demais fluidos de corte, os ciclos de aquecimento causam um aumento da extinção de luz se fixado um comprimento de onda e há um deslocamento para a direita da curva do espectro. Essa variação do espectro reflete em uma mudança de coloração do fluido, alteração essa mostrada na Figura 21.

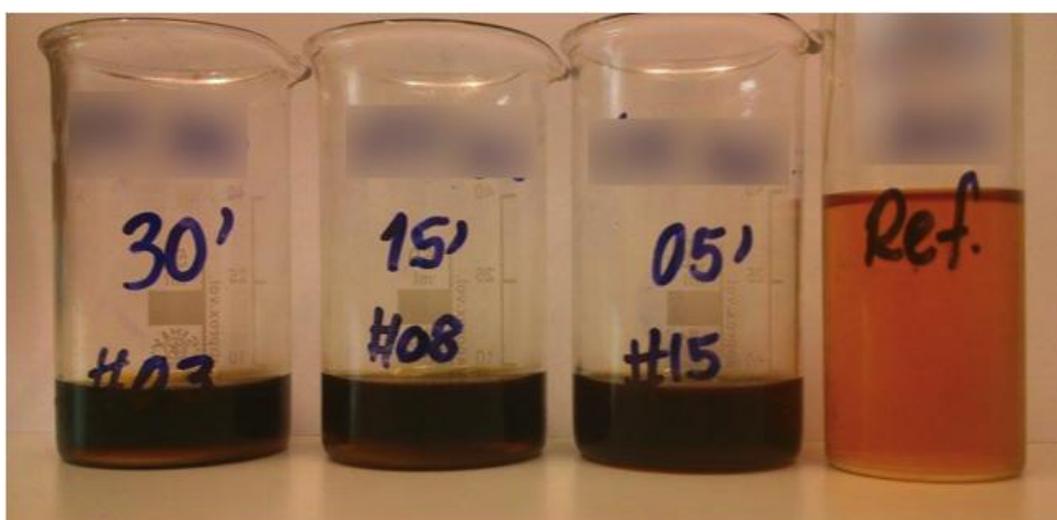


Figura 21. Fluido de corte MWF4 após ser submetido a 25 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C

Na Figura 22, em que foi fixado um comprimento de onda de 550nm, observa-se o quanto a faixa de temperatura maior influencia na degradação.

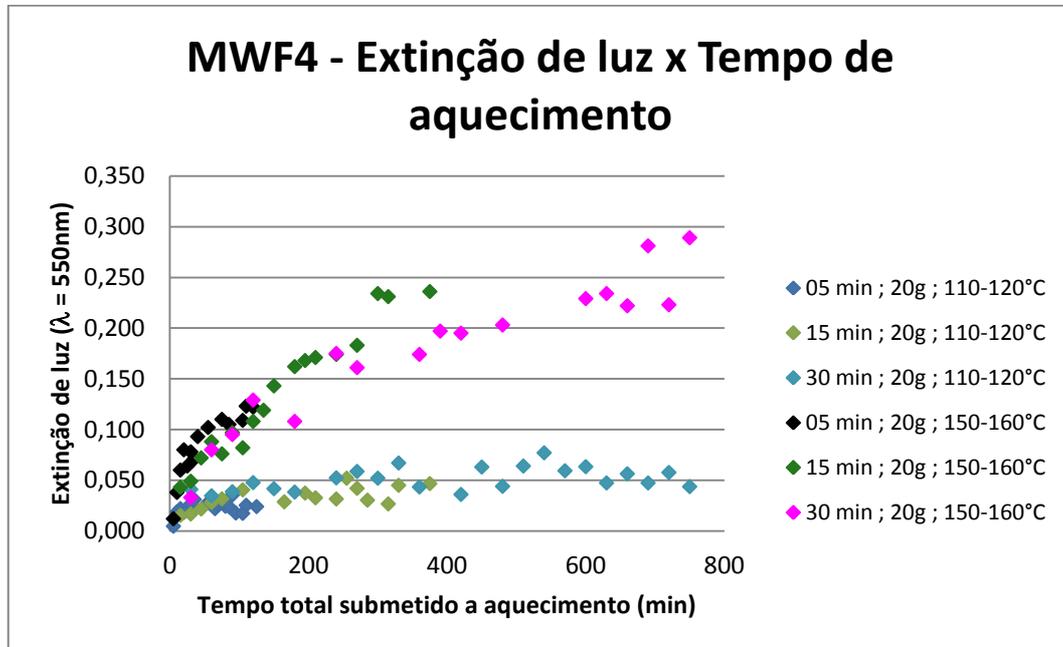


Figura 22. MWF4 : Comparação da variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (550 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento para as diferentes faixas de temperatura

### 3.1.5. Polietilenoglicol (PEG)

Além dos fluidos de corte comerciais e óleos, foram também testados alguns compostos químicos utilizados na formulação dos fluidos de corte, como polietilenoglicol (PEG) e trietanolamina (TEA). Será apresentado como exemplo de composto puro apenas o PEG.

Utilizado desde aplicações industriais até produtos medicinais, o PEG é um polímero transparente. Foram feitos 25 ciclos de aquecimento para a faixa de temperatura entre 150 e 160°C e intervalos de tempo de aquecimento de 5, 15 e 30 minutos.

Na Figura 23 observa-se como o espectro se altera ao ser submetido a ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C (para intervalos de tempo de aquecimento de 30 minutos). A mudança de coloração após 25 ciclos para os

tempos de 5, 15 e 30 minutos pode ser notada visualmente, conforme mostrado na Figura 24.

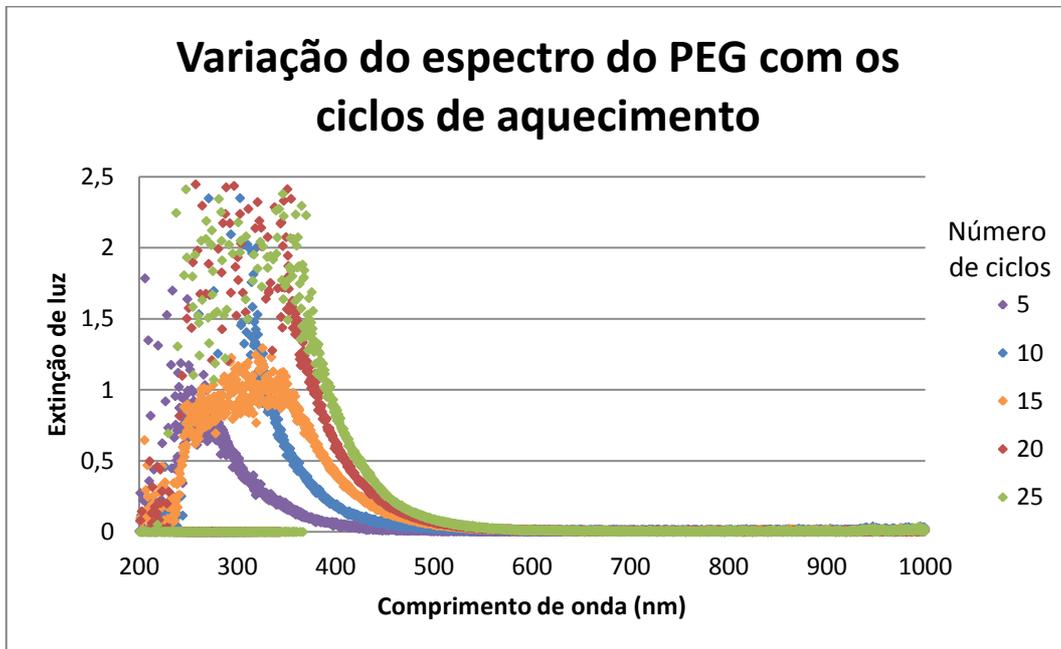


Figura 23. Variação do espectro do PEG com os ciclos de aquecimento (30 min ; 150-160°C)

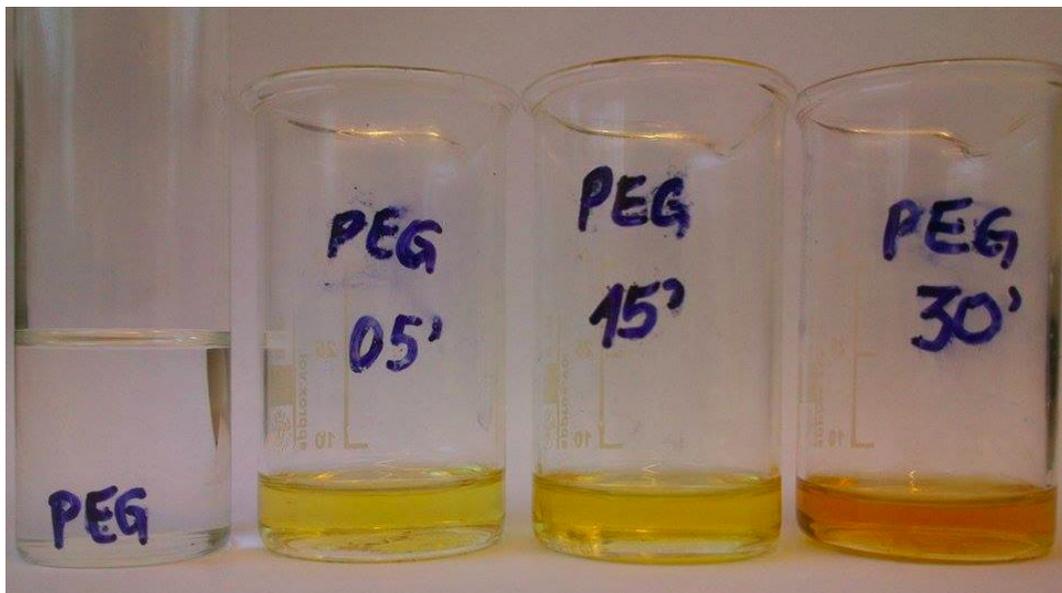


Figura 24. PEG após ser submetido a 25 ciclos de aquecimento na faixa de 150-160°C

Para melhor compreender o comportamento do PEG ao ser degradado, foi fixado um comprimento de onda (400nm) e obtida a extinção de luz correspondente no espectro para cada intervalo de tempo de aquecimento e cada ciclo, como mostrado na Figura 25.

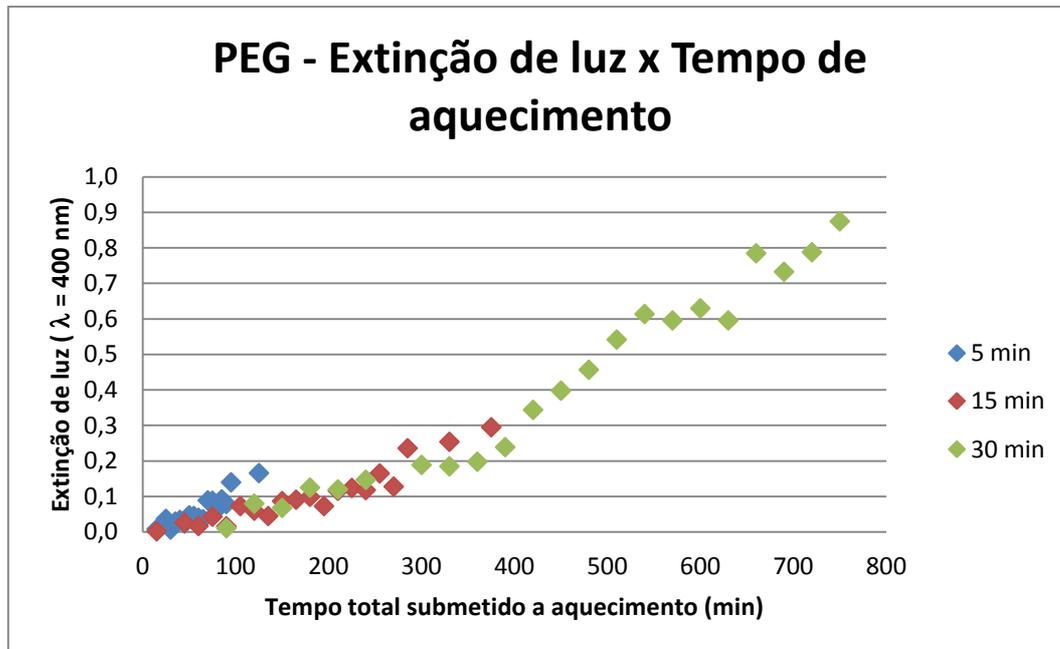


Figura 25. PEG : Variação da extinção de luz para um comprimento de onda específico (650 nm) em função do tempo total em que o fluido ficou submetido a aquecimento (150-160°C)

A degradação térmica do PEG parece ser influenciada pela oscilação de temperatura, assim como acontecia com o MWF1, uma vez que, para um mesmo tempo total de aquecimento, há uma maior extinção de luz para intervalos de tempos de 5 minutos de aquecimento, ou seja, para uma maior quantidade de ciclos.

### 3.2. ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE EMULSÕES DE FLUIDOS DE CORTE

As variações de tamanho médio de gota das emulsões quando essas eram submetidas a aquecimento para casos com perda de massa por evaporação foram distintas daquelas obtidas para ensaios em que se utilizou um condensador para repor a água evaporada durante os ciclos de

aquecimento. Foi observado que a redução de volume da emulsão é o fator que mais influencia a coalescência de gotas quando expostas a altas temperaturas, tendo a elevada temperatura em si um efeito menor sobre a desestabilização da emulsão.

### 3.2.1. Estudo da estabilidade térmica de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento em sistema aberto

Ao submeter a emulsão a ciclos de aquecimento em sistema aberto, ou seja, sem impedimento à perda de volume por evaporação, foi observado um crescimento lento do tamanho médio de gota até se atingir uma perda de 50% da massa inicial. Acima desse valor, ocorre um repentino aumento do tamanho médio, como pode ser observado na Figura 26, sendo crescimento relativo o tamanho médio correspondente a cada ciclo dividido pelo tamanho médio inicial (26,6 nm). Ao ser atingida uma perda de massa de 90%, o experimento foi interrompido pois o aumento da viscosidade tornou inviáveis as medições.

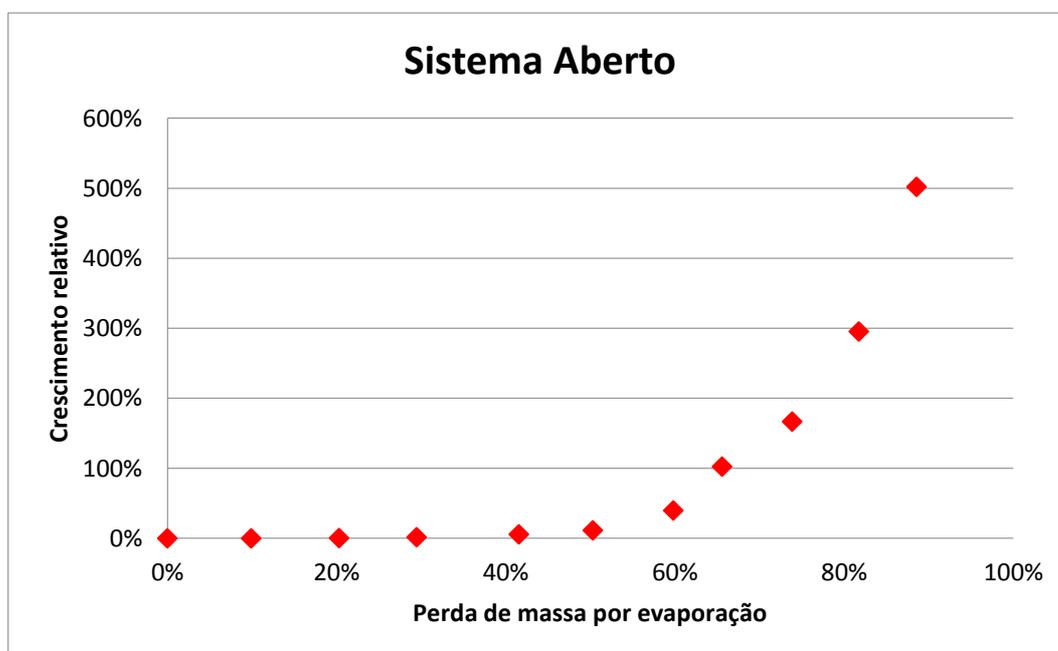


Figura 26. Crescimento relativo do tamanho médio de gota para um sistema com perda de massa por evaporação (tamanho inicial: 26,6 nm)

Analisando o resultado obtido, percebe-se que o aumento da concentração da fase oleosa na emulsão, posto que na evaporação perde-se essencialmente água, tem grande influência na coalescência de gotas. Assim sendo, foram preparadas emulsões com concentrações iguais às concentrações obtidas após cada ciclo de aquecimento e mediram-se os tamanhos de gota correspondentes, a fim de compará-los (Figura 27).

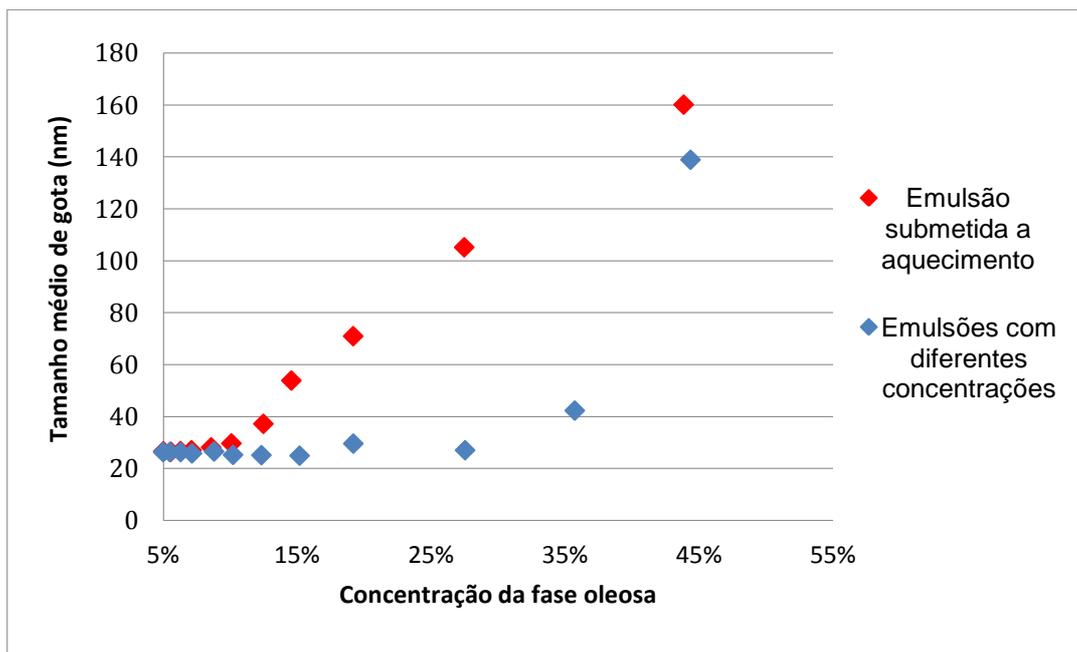


Figura 27. Comparação entre tamanhos médios de gota para emulsão submetida a ciclos de aquecimento e emulsões com diferentes concentrações de fase oleosa

Observa-se que a concentração da fase oleosa contribui para o aumento do tamanho médio de gota, mas somente esse fator não resultaria na variação obtida ao submeter a emulsão a aquecimento. Há um indício, portanto, que, em altas temperaturas, há degradação térmica de componentes do fluido de corte.

### 3.2.2. Estudo da estabilidade térmica de emulsões submetidas a ciclos de aquecimento em sistema com condensador

Com o intuito de estudar como apenas a exposição a altas temperaturas influencia a estabilidade da emulsão, foi acoplado um condensador ao sistema para evitar a perda de água por evaporação. Essa nova configuração

possibilitou ciclos de aquecimentos mais longos (1 hora). Após 8 ciclos, a perda total de massa foi de aproximadamente 2%. Os dados obtidos nos ensaios são mostrados da Figura 28, sendo crescimento relativo o tamanho médio correspondente a cada ciclo dividido pelo tamanho médio inicial (25,9 nm).

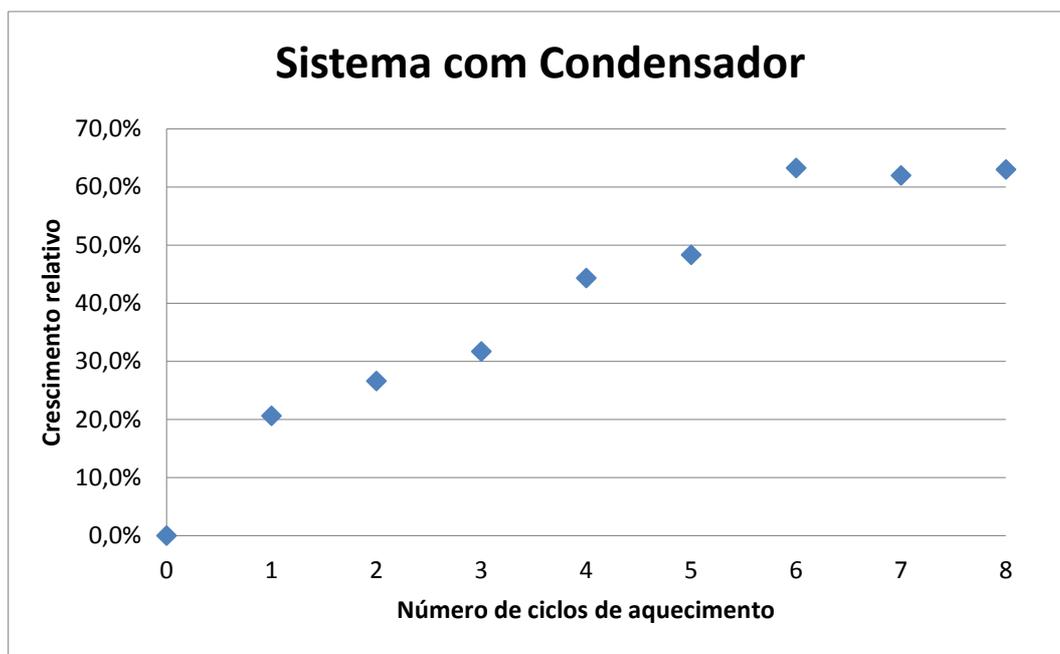


Figura 28. Crescimento relativo do tamanho médio de gota para um sistema com condensador acoplado (tamanho inicial: 25,9 nm)

Comparando com os resultados obtidos para sistema aberto, nota-se que em ambos houve aumento relativo do tamanho de gota, porém com tendências distintas. Enquanto a perda de massa foi o principal fator que desencadeou o aumento no tamanho médio de gota no primeiro caso, a exposição prolongada à temperatura de ebulição foi a causa predominante do crescimento relativo quando se utilizou um condensador acoplado ao sistema.

É importante destacar que o tempo total de aquecimento no caso do sistema aberto não chegou a 2 horas, total este muito inferior a esse segundo caso, de 8 horas. A perda de massa de emulsão, principalmente para valores superiores a 50%, causou um crescimento maior no tamanho médio de gota quando comparado ao efeito da temperatura para os casos em que se tem uma perda de massa de no máximo 2%, como mostrado na Figura 29.

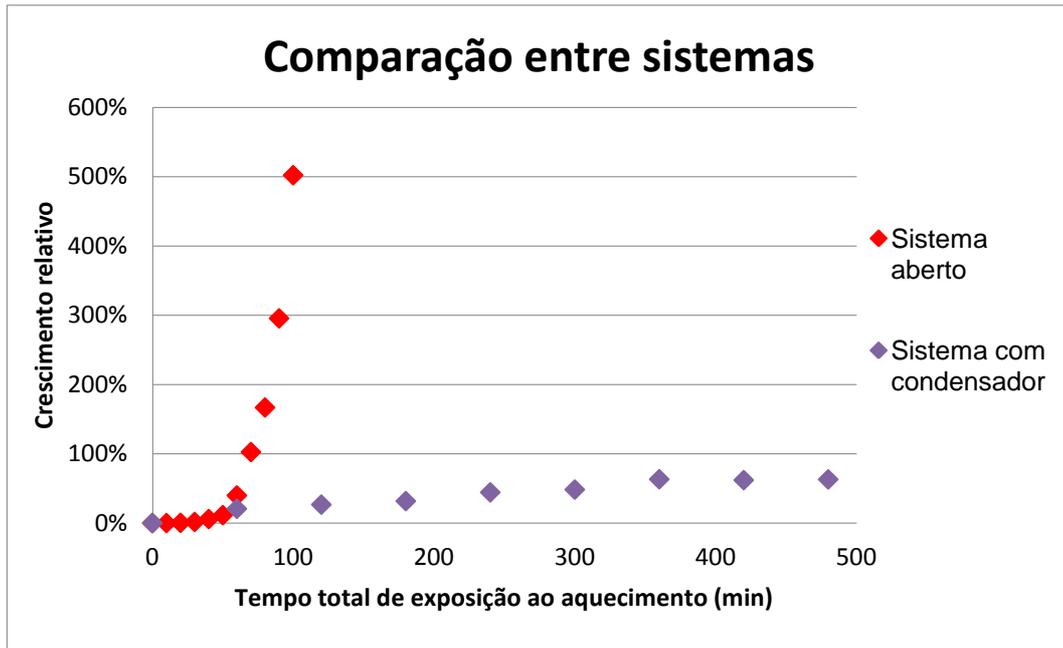


Figura 29. Crescimentos relativos de tamanho médio de gota para emulsões aquecidas em sistemas aberto e com condensador acoplado

### 3.2.3 análise da influência da reposição de água a emulsões submetidas a perdas controladas de volume sob aquecimento

Os experimentos com reposição de água, para compensar a perda de massa por evaporação durante os ciclos de aquecimento, apresentaram um aumento progressivo no tamanho médio de gota menor do que aquele observado em sistema aberto sem reposição de água. No entanto, verificou-se que, como esperado, perdas de massa maiores por ciclo, aceleram o processo de coalescência de gotas, mesmo com a reposição do volume perdido após cada ciclo de aquecimento, como mostrado na Figura 30.

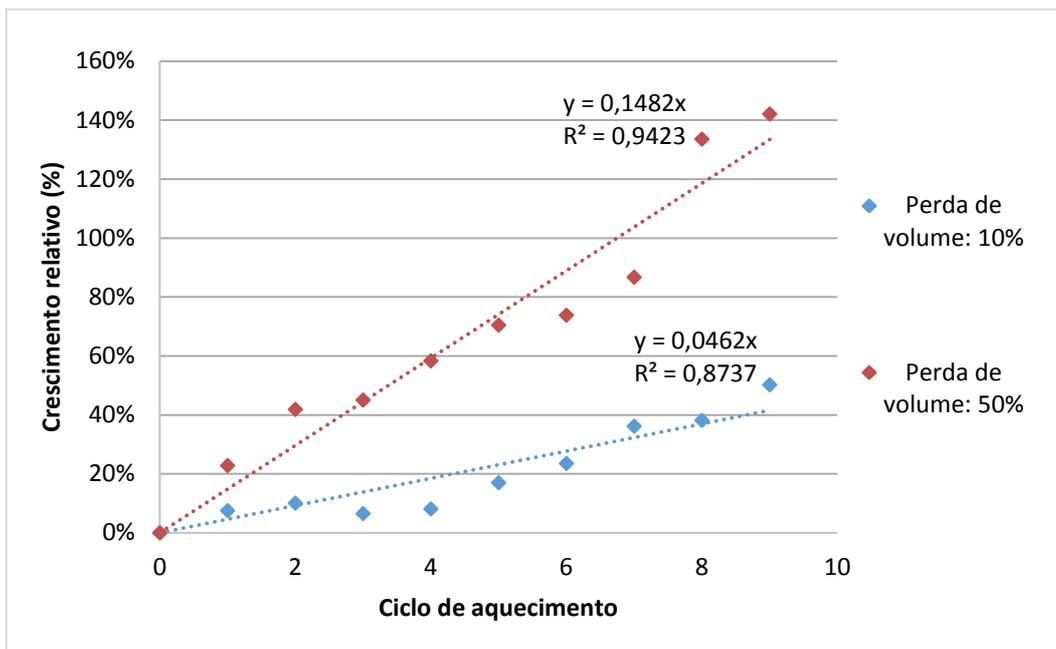


Figura 30. Crescimentos relativos do tamanho médio de gota para sistemas abertos com reposição de água ao final de cada ciclo

Nota-se que a taxa de aumento do tamanho de gota para uma emulsão submetida a perdas cíclicas de 50% de sua massa é mais de três vezes superior àquela para uma emulsão cuja massa evaporada representava 10% de sua massa total a cada ciclo. Foi verificada a possível interferência da diluição ao fim de cada ciclo. O tamanho médio de gota foi medido antes e após a reposição de água perdida, mas a diferença entre os valores mostrou-se não significativa.

### 3.2.4. Análise da influência de fatores do processo de emulsificação nas características finais da emulsão

Como pode ser observado na Figura 31, maiores temperaturas da água destilada e maiores intervalos de tempo entre adição do óleo e agitação, produzem emulsões de maiores tamanhos médios de gotas. Nota-se também que, para baixas temperaturas, o impacto do tempo no aumento do tamanho médio de gota é menor.

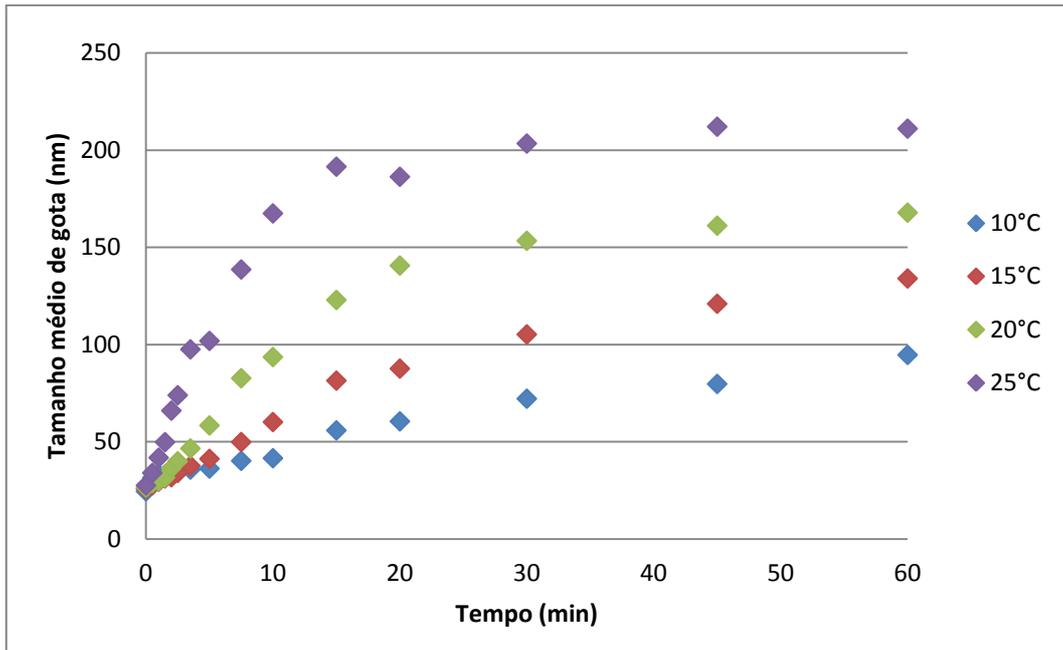


Figura 31. Tamanho médio de gota (nm) em função do tempo entre adição do óleo e agitação para diferentes temperaturas da água

É importante ressaltar que o aumento observado do tamanho médio de gota, devido a parâmetros da fase de preparo da emulsão, podem resultar em emulsões com aspecto diferente do desejado, como já foi exibido na Metodologia. O fluido de corte utilizado nesses experimentos, por exemplo, é formulado com objetivo de gerar, após a diluição em água, emulsões transparentes, o que facilita a visualização das peças durante a usinagem. Porém, se os parâmetros da dispersão, como os estudados neste trabalho, não forem adequadamente controlados, podem-se gerar, como mostrado, emulsões com tamanho médio de gota maior e, conseqüentemente, com menor transparência (Figura 32).

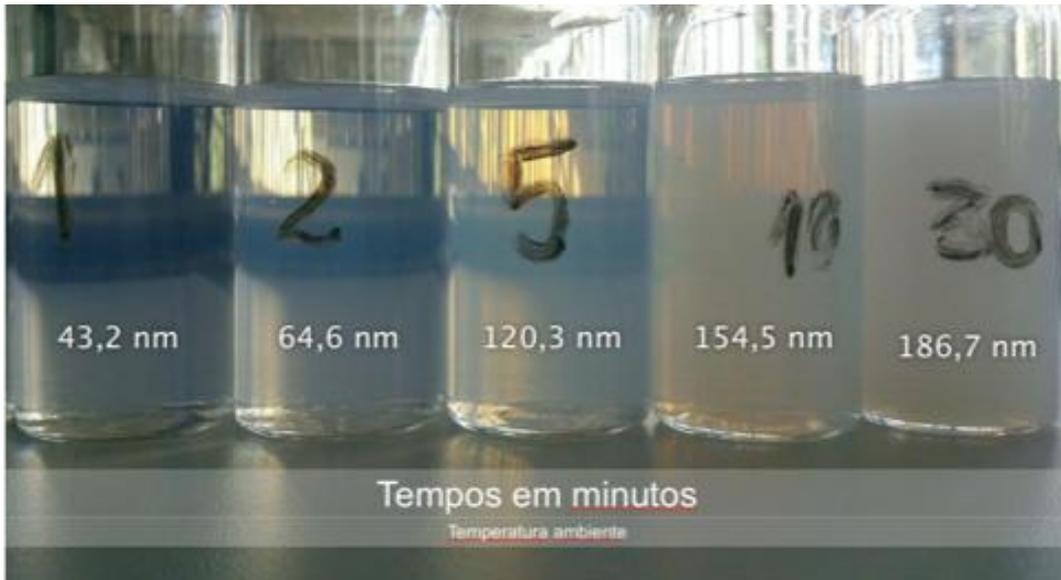


Figura 32. Aspecto das emulsões preparadas com água à temperatura ambiente. Em preto, intervalo de tempo em minutos entre adição do fluido de corte e agitação e, em branco, tamanho médio de gota

Os espectros, por sua vez, mostraram-se dependentes do tamanho médio de gota, sendo possível observar um aumento da extinção de luz para emulsões com tamanhos médios de gota maiores, como mostra a Figura 33.

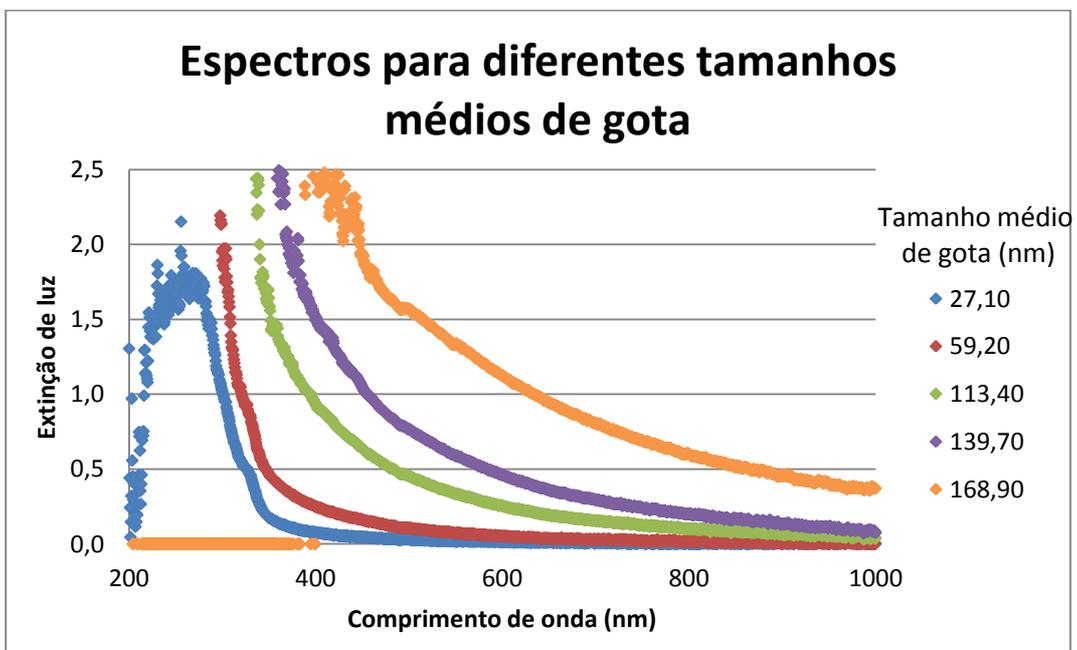


Figura 33. Espectros de extinção de luz para diferentes tamanhos médios de gota de emulsões preparadas com água destilada à 20 °C

Como mostrado por Morrison e Ross (2002)<sup>18</sup>, para partículas com tamanhos na mesma ordem de grandeza das válidas na dispersão de Rayleigh, como as deste estudo, é esperada uma correlação linear entre o logaritmo da extinção de luz e o logaritmo do tamanho da partícula. Para tal análise foi escolhido um comprimento de onda específico do espectro. Na Figura 34, observa-se que a correlação prevista na literatura é atendida.

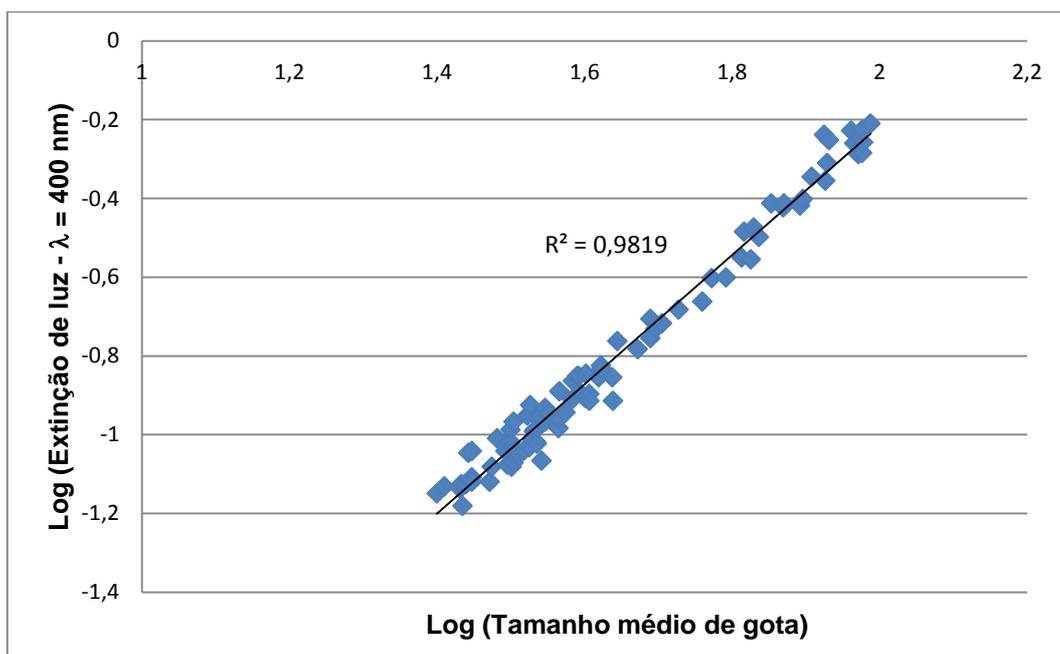


Figura 34. Dependência linear do logaritmo da extinção de luz (comprimento de onda de 400nm) com o logaritmo do tamanho médio de gota

Tendo como objetivo final relacionar de forma eficaz espectros com seus respectivos tamanhos médios de gota, buscou-se uma forma alternativa de correlacionar tais dados. Foi observado então que o logaritmo da área sob os espectros, em um determinado intervalo de comprimento de onda (no caso, entre 300 e 700 nm), apresenta uma tendência linear em relação ao logaritmo dos tamanhos médios obtidos. Além deste fato, a temperatura é um fator causador da aceleração do crescimento dos tamanhos médios de gota, não desempenhando, porém, um papel que afastasse o sistema do comportamento linear mencionado, como pode ser visto na Figura 35:

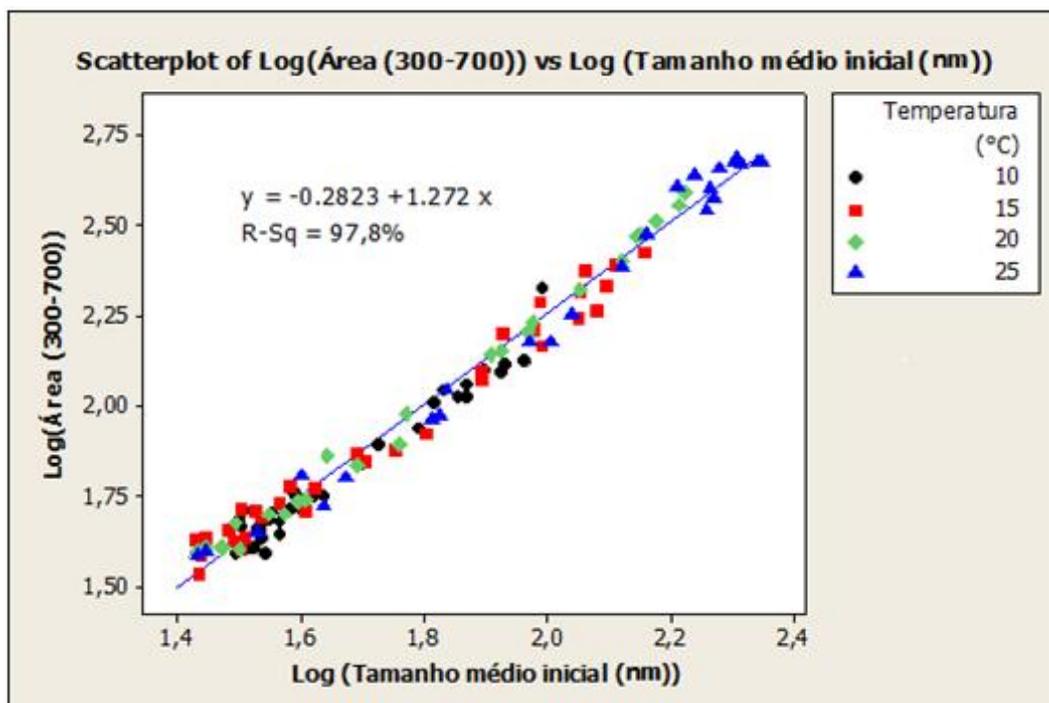


Figura 35. Dependência linear do logaritmo da área sob os espectros (entre 300 e 700 nm) com o logaritmo do tamanho médio de gota

Uma vez obtido um ajuste com boa correlação ( $R^2 = 0,978$ ), pode-se afirmar que é possível a utilização da área sob o espectro como meio de predição do tamanho médio de gota. Nota-se, porém, que nos extremos do ajuste há uma maior dispersão dos pontos. Com o intuito de obter um modelo preditivo mais refinado, foi feita uma identificação de outliers pelo método da distância de Cook e, em seguida, uma análise de agrupamentos (clusters) através do software Minitab®, em que os dados de área sob o espectro na faixa de 300 a 700 nm e seus respectivos tamanhos foram agrupados em três grupos.

Após a divisão dos grupos, criou-se um procedimento de programação para encontrar a faixa de espectro para cálculo da área que apresentava o melhor ajuste para cada um dos três grupos. A Tabela 3 exhibe os coeficientes dos ajustes obtidos.

Tabela 3. Coeficientes dos ajustes obtidos

Grupo	Tamanho médio de gota (nm)	Faixa do espectro considerada	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear
1	< 60	350 - 450 nm	1,3616	-1,0180
2	60 - 100	420 - 520 nm	2,1358	-2,6732
3	> 100	660 - 760 nm	4,3362	-7,8044

Obtido o modelo, foram preparadas novas emulsões para usar no teste de validação. Conforme mostrado na Figura 36, em que se compara o valor medido do tamanho médio de gotas com o calculado pelo ajuste, é possível dizer que o modelo obtido é válido e tem bom poder preditivo.

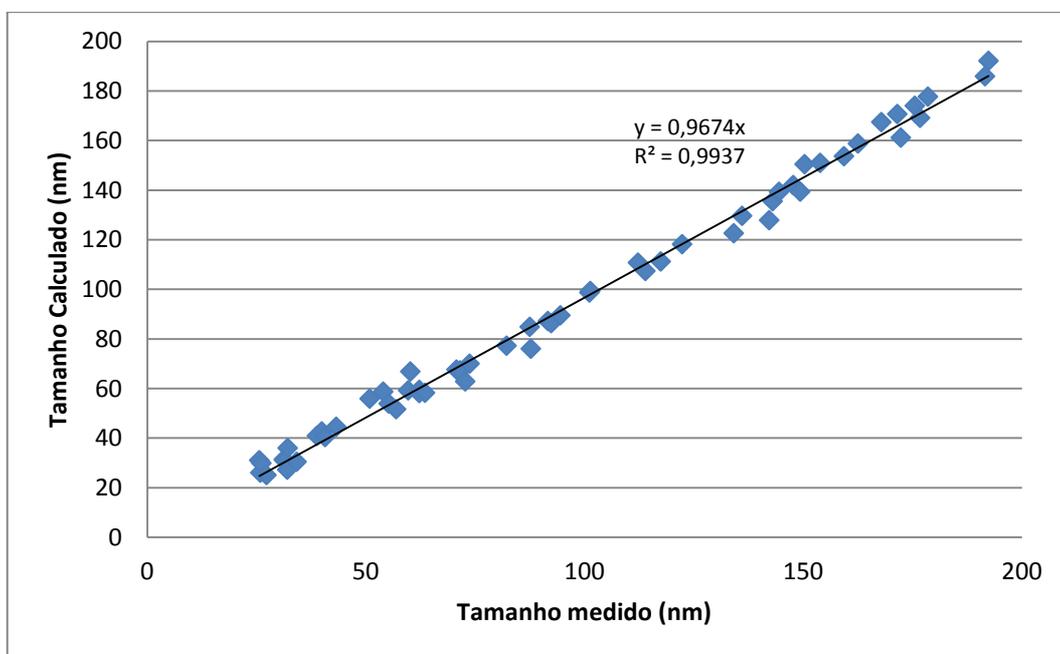


Figura 36. Validação do modelo preditivo de tamanho médio de gota a partir de dados de espectro UV-Vis

Por fim, tendo o modelo validado, foi criado um aplicativo com uma interface gráfica amigável (Figura 37), no qual o usuário pode inserir dados de diversos espectros e o programa calcula, com base na rotina inserida, os tamanhos médios de gota estimado para cada um dos espectros em estudo.

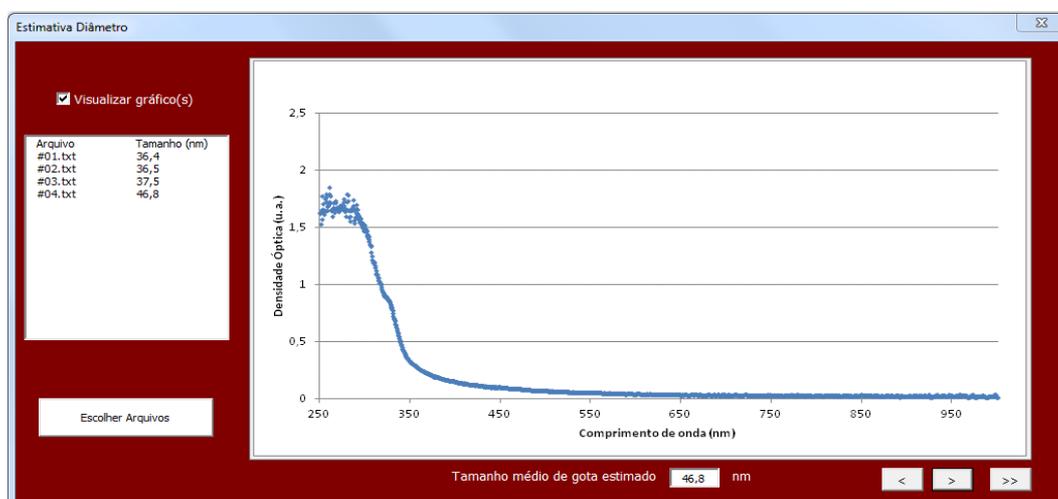


Figura 37. Interface do aplicativo desenvolvido

#### 4. CONCLUSÕES

Os fluidos de corte comerciais integrais apresentam comportamentos diversos quando submetidos a ciclos de aquecimento, o que pode ser explicado pelas complexas e distintas formulações adotadas na sua produção. Os experimentos mostraram que é possível e interessante, dada a rapidez e facilidade de obtenção dos dados, o monitoramento em linha da qualidade dos fluidos via espectroscopia UV-Vis. Porém, deve-se futuramente verificar se é possível correlacionar a alteração do espectro, que ocorre devido a degradação térmica, com variações de outras características do fluido, por exemplo, viscosidade.

Quanto às emulsões, a perda de massa por evaporação consequente da submissão das emulsões de fluido de corte a ciclos de aquecimento mostrou-se como um fator importante para o processo de coalescência de gotas, sendo a elevação da temperatura menos importante para o crescimento do tamanho médio de gotas quando pouco volume é perdido por evaporação. A reposição contínua de massa perdida pela adição de água destilada diminuiu a taxa de aumento de tamanho das gotas. No entanto, mesmo nestas condições, quanto maior for a massa evaporada a cada de ciclo de aquecimento, maior será a taxa de crescimento de gotas.

Foi observado durante os ensaios que fatores relacionados ao tempo de preparo da emulsão podem interferir no tamanho médio de gotas inicial. Observou-se que uma maior temperatura da água e a manutenção do fluido de corte sobrenadante à água por certo intervalo de tempo para só depois agitar causam um crescimento no tamanho médio de gota inicial, levando a maiores espalhamentos de luz e consequente perda de transparência, como constatado nos respectivos espectros de extinção. O mecanismo causador desse fenômeno, por sua vez, está sob investigação e serão necessários trabalhos futuros para compreendê-lo.

Na tentativa de correlacionar tamanho médio de gota e espectro, foi observado que a utilização da área sob o espectro se mostra uma alternativa eficaz em tratamentos de dados desse tipo. Foi obtido então um modelo e um aplicativo que estima o tamanho médio de gota a partir apenas de informações de espectro. O modelo se mostrou eficaz quando feito o teste de validação.

Tais resultados mostram que o monitoramento em linha com o sensor também é possível e eficaz no caso de emulsões.

Por fim, é válido ressaltar que neste trabalho foi estudada e confirmada a viabilidade do uso do sensor de espectroscopia UV-Vis para monitoramento em linha da qualidade de fluidos de corte e emulsões de fluido de corte, mas as possibilidades de utilização desse são inúmeras, devido a facilidade de operação e rapidez na obtenção de dados desse sistema.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CHENG, C.; PHIPPS, D.; ALKHADDAR, R.M. Thermophilic aerobic wastewater treatment of waste metalworking fluids, *Water and Environment Journal*, v. 20, p. 227-232, 2006.
- (2) NOVASKI, O. E DÖRR, J. Usinagem sem refrigeração. *Revista Máquinas e Metais*, Aranda, p. 18-27, 1999.
- (3) CAKIR, O., YARDIMEDEN, A. , OZBEN, T. , KILICKAP, E. , Selection of Cutting Fluids in Machining Processes. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 25(2): p. 99-102, 2007
- (4) GLASSE, B., FRITSCHING, U., KOCH, T., PAIVA. J. L., GUARDANI, R., Turbidimetric Spectroscopy for the Evaluation of Metalworking Fluids Stability. *Tribology Transactions*, v. 55, n. 2, p. 237–244, mar. 2012.
- (5) BYERS, J. P. *Metalworking Fluids*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- (6) PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S.A. *Lubrificantes, Fundamentos e Aplicações*, Volume I, 1999.
- (7) (9) OLIVEIRA, A. G; SCARPA, M. V. ; CORREA, M. A. ; CERA, L. F. R; FORMARIZ, T. P. , Microemulsões: Estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 1, 131-138, 2004.
- (8) FORMARIZ, T. P, *Formulação e caracterização físico-química e biofarmacêutica de microemulsões lipídicas contendo doxorrubicina*. Araraquara, 2008.
- (10) JAFELICCI JUNIOR, M.; VARANDA, L. C.; *O mundo dos colóides*. *Quím. Nova na Escola*, n. 9, p. 9-13, 1999.
- (11) ASSENHAIMER, C., MACHADO, L. J., GLASSE, B., & FRITSCHING, U., Guardani, R. (2013). Use of a Spectroscopic Sensor to Monitor Droplet Size Distribution in Emulsions Using Neural Networks. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* , 9999.
- (12) ELIÇABE, G. E., & GARCIA-RUBIO, L. H. (1990). Latex particle size distribution from turbidimetry using a combination of regularization techniques and generalized cross validation. *Advances in Chemistry Series* , 227, 83-104.
- (13) CASTANHEIRA, R. G. Nanopartículas bioadesivas para administração intramamária: Desenvolvimento, caracterização físico-química, cinética de liberação e avaliação biológica *EX VIVO*. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Escola de Farmácia da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

- (14) DE JARGER, N., DEMEYERE, H., FINSY, R., SNEYERS, R., VANDERDEELEN, J., VAN DER MEEREN, P., et al. (1991). Particle Sizing by Photon Correlation Spectroscopy - Part I: Monodisperse Latices: Influence of Scattering Angle and Concentration of Dispersed Material. Part. Part. Syst. Charact. , 8, pp. 179-186.
- (15) ASSENHAIMER, C. Study on emulsion stability monitoring for the treatment of metalworking fluid effluents. Qualificação (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
- (16) García-Rubio, L. H., Eliçabe, G. E. (1988): Latex Particle Size Distribution from Turbidimetry Using Inversion Technique. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 129, No. 1, April 1989.
- (17) JOKISCH GmbH. Jokisch Kompakt YV Neu – Technisches Merkblatt. Disponível em [http://jokisch-fluids.de/uploads/Kompakt\\_YV\\_neu.pdf](http://jokisch-fluids.de/uploads/Kompakt_YV_neu.pdf), 2012.
- (18) MORRISON, I. D.; ROSS, S. Colloidal Dispersions – Suspensions, Emulsions, and Foams. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2002