UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Adriana Marques

**Estudo do efeito da adição de diésteres em fluidos industriais de
origem vegetal e suas propriedades.**

São Carlos - SP

2012

Adriana Marques

Estudo do efeito da adição de diésteres em fluidos industriais de origem vegetal e suas propriedades.

Versão Corrigida

Dissertação apresentada na Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais (Tribologia, Lubrificantes e Meios de têmpera)

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais
Orientador: Profa. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale.

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

Ficha catalográfica elaborada pela Seção de Tratamento da Informação do
Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Marques, Adriana

M357e

Estudo do efeito da adição de diésteres em fluidos industriais de origem vegetal e suas propriedades / Adriana Marques; Orientadora Profa. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale – São Carlos, 2012.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Viscosidade do fluxo dos líquidos. 2. Óleos vegetais. 3. Aditivos antioxidantes. 4. Remolhamento. I. Título.

* Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original segundo as alterações da Comissão Julgadora, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 27de abril de 2012.

Adriana Marques

Dedicatória

À minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

Ao Senhor Jesus, que não me abandonou nas horas difíceis e por ter me ajudado a chegar neste momento da vida com fé, saúde e com muita perseverança.

À Universidade de São Paulo - Campus de São Carlos, pelo auxílio dispendido à minha pesquisa, aos professores e aos funcionários pelo conhecimento e ajuda.

À Professora Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale, pela oportunidade, dedicação e disposição na orientação deste trabalho.

Ao Dr. George Edward Totten, pela oportunidade de aprender e pela ajuda durante este trabalho.

À aluna de doutorado Rosa Simêncio de Otero, pela ajuda e orientação neste trabalho.

Aos técnicos químicos, Nivaldo Boralle – UNESP e Sylvana Cardoso Miguel Agostinho da Central de Análises Químicas Instrumentais do IQSC – USP, pela obtenção e orientação na caracterização das análises de RMN do trabalho.

À minha família que sempre me fortalece e ajudaram-me a concluir mais uma etapa importante e continuar minha jornada passo a passo.

Aos meus amigos de laboratório e alunos do grupo pela colaboração, amizade e boa convivência.

Ao Instituto de Química, ao Instituto de Física e ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (Campus I da cidade de São Carlos) pela infraestrutura.

À empresa Quimifort Indústria e Comércio Ltda., pela infraestrutura de seus laboratórios para realização de análises deste trabalho.

À Dhaymers Química Fina pelo fornecimento dos materiais empregados neste estudo.

À Capes pelo suporte financeiro.

RESUMO

MARQUES, Adriana. **Estudo do efeito da adição de diésteres em fluidos industriais de origem vegetal e suas propriedades**. 2012, 215 p. 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, 2012.

Os óleos vegetais vêm sendo estudados como substitutos aos minerais em várias aplicações industriais, em particular no resfriamento de aços, no processo de tratamento térmico de têmpera. Este trabalho trata do estudo das características de viscosidade e propriedades de resfriamento de óleos vegetais e de formulações feitas a partir desses óleos com diésteres: Bis (2-etilhexil) adipato – DOA, Bis (2-etilhexil) sebacato – DOS e Diiso Tridecil adipato – DITA, nas proporções de 2,5% e 5,0% (m/m). Realizou-se também nos óleos vegetais, sem aditivos, uma avaliação prévia da estabilidade oxidativa feita por RMN, baseando-se nas proporções de ácidos graxos saturados e insaturados presentes na cadeia. Avaliações foram também feitas para formulações com óleo de soja após o processo de envelhecimento acelerado. Os resultados indicaram como sendo o óleo de coco, o de maior estabilidade oxidativa. Os óleos de amendoim e soja apresentaram menores variações de viscosidade com a temperatura, caracterizados pelos menores valores do coeficiente de Walther ("B"). Das formulações estudadas, no estado não oxidado, a adição de 2,5% de DOS ao óleo de soja foi a que proporcionou maiores taxas máximas e camada de vapor menos estável. Após a oxidação de 48 horas, a composição de óleo de soja adicionado a 5,0% de DOA foi a que sofreu menores alterações comparadas do estado não oxidado.

Palavras chaves: Óleos vegetais. Aditivos antioxidantes. Meios de resfriamento. Viscosidade. Remolhamento.

ABSTRACT

MARQUES, Adriana. **Effect of diesters additions on the properties of industrial fluids vegetable oil based**. 2012, 215 p. Dissertation (Master's degree) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Vegetable oils have been studied in the replacement of mineral oils in many industrial applications particularly on the quenching steel in the heat treatment process. This work presents studies conducted to vegetable oils in terms of viscosity characteristics and cooling behavior. Such studies incorporate also formulations on vegetable oil based by diesters additions [Bis (2-ethylhexyl) Adipate - DOA, Bis (2-ethylhexyl) Sebacate – DOS, Diiso Trydecil Adipate – DITA] in the proportions of 2.5 and 5.0 % (m/m). Oxidation stability was evaluated by NMR performed in the vegetable oil without diesters additions. This evaluation was based in the saturated and insaturated compounds presented in the vegetable oil chain. Similar evaluations were also performed for formulations based on the soybean oil, before and after the accelerated oxidation tests. Results indicated coconut oil as the most stable in terms of oxidation. Peanut oil and soybean oil shown minor alterations on the viscosity values when the raise of temperature, since they presented lower Walther coefficient (B). Comparing the formulations soybean oil based in the not oxidized condition, the addition of 2,5% DOS was that shown greater maximum cooling rates (CR_{max}) and less stable vapour phase. After accelerated oxidation tests (48 hours), formulation with 5% DOA (soybean oil based) was that presented minor variations in terms of cooling parameters compared with not oxidized condition.

Key-words: Vegetable Oils. Antioxidant additives. Quenchant. Viscosity. Rewetting

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do triglicerídeo simples e composto.....	37
Figura 2 – Representação de mono e diglicerídeos.	38
Figura 3 – Representação do ácido esteárico/ octadecanóico.....	40
Figura 4 – Reação de esterificação.	41
Figura 5 – Esquema de ligação saturada e insaturada.....	42
Figura 6 – Esboço de ligações insaturadas conjugadas e não conjugadas.....	44
Figura 7 – Esboço esquemático das ligações cis e trans.	45
Figura 8 – Esboço esquemático dos ácidos graxos e suas diferenciações.	46
Figura 9 – Representação esquemática da formação do triacilglicerol (24).	49
Figura 10 – Processo de oxidação em três estágios: iniciação, propagação e terminação.	67
Figura 11 – Reações de iniciação e propagação pela presença de íons metálicos.....	69
Figura 12 – Taxa de oxidação relativa devido ao número de duplas ligações nos ácidos graxos.....	72
Figura 13 – Antioxidantes naturais: a) Tocoferol; b) ácido ascórbico e c) beta caroteno.	76
Figura 14 – Antioxidantes sintéticos: a) estrutura molecular do BHA; b) estrutura molecular do BHT; c) estrutura molecular do galato de propila e d) estrutura molecular do tertibutil hidroquinona - TBHQ.....	77
Figura 15 – Ésteres de Trimetil-propano (TMP), Pentaeritritol (PE) e Neopentil-glicol (NPG).....	80
Figura 16 – Curva e taxa de resfriamento identificando as fases de resfriamento em meio líquido.	85
Figura 17 – Representação comparativa dos diferentes mecanismos de resfriamento exibidos entre (i) o óleo de soja e a água e (ii) o óleo de soja e o óleo mineral.....	86
Figura 18 – Ensaio de Resfriamento para o óleo de soja, identificando os tempos de remolhamento (71).	87
Figura 19 – Estrutura do Bis (2-etilhexil) adipato.....	89
Figura 20 – Estrutura do Bis (2-etilhexil) sebacato.	90
Figura 21 – Estrutura do Diiso tridecil adipato.....	90
Figura 22 – Espectro de RMN de ^1H (hipotético) para um óleo vegetal a 500 MHz em CDCl_3	97
Figura 23 – Ilustração esquemática da sonda de múltiplos termopares. Esta é uma sonda cilíndrica com um diâmetro de 15,0 mm e comprimento total de 500 mm, sendo o corpo de prova oco na extremidade inicial com um diâmetro de 15,0 mm e 45,0 mm de comprimento. A profundidade total dos quatro (4) termopares no interior da sonda são 30.0 (TC3), 22.5 (TC), 15.0 (TC2) e 2.0 (TC1) mm, respectivamente.....	103
Figura 24 – Ilustração esquemática da determinação cinética do remolhamento para sonda de múltiplos termopares com três termopares posicionados em seu interior e um localizado no centro geométrico; nesta figura demonstra-se a extrapolação para o cálculo de remolhamento baseado na equação $t_w = (t_f - t_s)$. (84).....	104
Figura 25 – Esboço esquemático do sistema de envelhecimento acelerado de óleos (85).	105
Figura 26 – Esboço esquemático da caixa plástica para resfriamento do sistema (85).	106
Figura 27 – Fluxograma das análises realizadas em materiais e métodos.	108
Figura 28 – Espectro esquemático contendo as descrições de cada constituinte e as áreas de integração do espectro ^1H – RMN a 500 MHz em CDCl_3	109
Figura 29 – Comparação dos índices de viscosidade dos óleos vegetais analisados.	116
Figura 30 – Comparação das propriedades de viscosidade/temperatura para cada óleo sem oxidação.....	116
Figura 31 – Curvas de resfriamento para o óleo de algodão na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.....	120
Figura 32 – Curvas de resfriamento para o óleo de amendoim na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.....	122
Figura 33 – Curvas de resfriamento para o óleo de canola na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.	123

Figura 34 – Curvas de resfriamento para o óleo de coco na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.....	125
Figura 35 – Curvas de resfriamento para o óleo de dendê na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.....	126
Figura 36 – Curvas de resfriamento para o óleo de girassol na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.....	128
Figura 37 – Curvas de resfriamento para o óleo de milho na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.....	130
Figura 38 – Curvas de resfriamento para o óleo de soja na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.....	131
Figura 39 – Curva de resfriamento para o óleo Lubrifort Temp 2A na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.....	133
Figura 40 – (a, b, c) Verificação das viscosidades dos óleos vegetais de Coco, Dendê e Soja com e sem aditivos, respectivamente; (d) Verificação das viscosidades dos diésteres empregados no trabalho, nas temperaturas de análise.....	141
Figura 41 – Verificação do índice de viscosidade para os óleos vegetais de (a) coco; (b) dendê e (c) soja, em ordem decrescente de valores (adimensional).	147
Figura 42 – Comparação das propriedades de Viscosidade/temperatura para os óleos vegetais de (a) coco, (b) dendê e (c) soja com associações de diésteres, de acordo com a Equação de Walther.	149
Figura 43 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	153
Figura 44 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	154
Figura 45 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.....	155
Figura 46 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.....	156
Figura 47 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Diiso Tridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	157
Figura 48 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Diiso Tridecil adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	158
Figura 49 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	159
Figura 50 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	160
Figura 51 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	161
Figura 52 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	162
Figura 53 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Diiso Tridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C. .	163
Figura 54 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Diiso Tridecil adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C. .	164
Figura 55 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	165
Figura 56 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	166
Figura 57 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.....	167

Figura 58 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	168
Figura 59 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a DiisoTridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	169
Figura 60 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a DiisoTridecil adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	170
Figura 61 – (a) Verificação do índice de viscosidade do óleo vegetal de soja sem envelhecimento, (b) no estado oxidado envelhecido 24 horas e (c) envelhecido 48 horas em ordem decrescente.	180
Figura 62 – Comparação das propriedades de Viscosidade/temperatura para o óleo de soja com associações de diésteres, de acordo com a Equação de Walther (a) sem envelhecimento, (b) envelhecido durante 24 horas e (c) envelhecido durante 48 horas.	183
Figura 63 – (a) Curvas de resfriamento e (b) Taxas de resfriamento para os óleos de soja e formulações não oxidadas e oxidadas com o DOA.	187
Figura 64 – (a) Curvas de resfriamento e (b) Taxas de resfriamento para os óleos de soja e formulações não oxidadas e oxidadas com o DOS.	188
Figura 65 – (a) Curvas de resfriamento e (b) Taxas de resfriamento para os óleos de soja e formulações não oxidadas e oxidadas com o DITA.	189
Figura 66 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de coco a 500 MHz em CDCl_3	206
Figura 67 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de coco oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl_3	207
Figura 68 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de dendê a 500 MHz em CDCl_3	207
Figura 69 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de dendê oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl_3	208
Figura 70 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja a 500 MHz em CDCl_3	208
Figura 71 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl_3	209
Figura 72 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DOA (2,5 %) a 500 MHz em CDCl_3	209
Figura 73 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DOA (2,5 %) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl_3	210
Figura 74 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DOA (5,0 %) a 500 MHz em CDCl_3	210
Figura 75 – Expansão do espectro de RMN de ^1H – RMN do óleo de soja adicionado ao DOA (5,0 %) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl_3	211
Figura 76 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DOS (2,5 %) a 500 MHz em CDCl_3	211
Figura 77 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DOS (2,5 %) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl_3	212
Figura 78 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DOS (5,0 %) a 500 MHz em CDCl_3	212
Figura 79 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DOS (5,0 %) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl_3	213
Figura 80 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DITA (2,5 %) a 500 MHz em CDCl_3	213
Figura 81 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DITA (2,5 %) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl_3	214
Figura 82 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DITA (5,0 % m/m) a 500 MHz em CDCl_3	214
Figura 83 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de soja adicionado ao DITA (5,0 % m/m) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl_3	215

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ácidos graxos saturados (20-22).....	43
Tabela 2 – Ácidos graxos insaturados (20-22).....	43
Tabela 3 – Características físico-químicas do óleo de algodão.....	53
Tabela 4 – Composição graxa do óleo de algodão.....	54
Tabela 5 – Características físico-químicas do óleo de amendoim.....	55
Tabela 6 – Composição graxa do óleo de amendoim.....	55
Tabela 7 – Características físico-químicas do óleo de canola.....	56
Tabela 8 – Composição graxa do óleo de canola.....	57
Tabela 9 – Características físico-químicas do óleo de coco.....	58
Tabela 10 – Composição graxa do óleo de coco.....	58
Tabela 11 – Características físico-químicas do óleo de dendê.....	59
Tabela 12 – Composição graxa do óleo de dendê.....	60
Tabela 13 – Características físico-químicas do óleo de girassol.....	61
Tabela 14 – Composição graxa do óleo de girassol.....	61
Tabela 15 – Características físico-químicas do óleo de milho.....	62
Tabela 16 – Composição graxa do óleo de milho.....	63
Tabela 17 – Características físico-químicas do óleo de soja.....	64
Tabela 18 – Composição graxa do óleo de soja.....	65
Tabela 19 – Resultados dos testes de biodegradabilidade em diferentes tipos de fluidos.....	82
Tabela 20 – Informações referentes ao diéster Bis (2-etilhexil) adipato.....	89
Tabela 21 – Informações referentes ao diéster Bis (2-etilhexil) sebacato.....	90
Tabela 22 – Informações referentes ao diéster Diiso tridecil adipato.....	90
Tabela 23 – Nomenclatura referente às amostras formuladas.....	93
Tabela 24 – Porcentagem de alguns ácidos graxos presentes nas amostras de óleos vegetais estudados (valores intermediários).....	95
Tabela 25 – Porcentagem média de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.....	96
Tabela 26 – Localização dos termopares da sonda de múltiplos termopares.....	103
Tabela 27 – Atribuições das posições dos hidrogênios do espectro de RMN de ^1H dos óleos vegetais a 500MHz em CDCl_3	110
Tabela 28 – Áreas das integrações das posições dos hidrogênios do espectro de RMN de ^1H a 500 MHz em CDCl_3 para os óleos vegetais (normalizadas).....	111
Tabela 29 – Composição graxa e propriedades físico-químicas obtidas por ^1H RMN a 500 MHz em CDCl_3 dos óleos vegetais estudados.....	111
Tabela 30 – Correlação de viscosidade e propriedades físicas dos óleos vegetais no estado não oxidado.....	114
Tabela 31 – Nomenclatura dos parâmetros de resfriamento.....	119
Tabela 32 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de algodão obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.....	120
Tabela 33 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de amendoim obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.....	122
Tabela 34 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de canola obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.....	124
Tabela 35 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.....	125
Tabela 36 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.....	127
Tabela 37 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de girassol obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.....	128
Tabela 38 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de milho obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.....	130
Tabela 39 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.....	131

Tabela 40 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de Lubrfort Temp 2A obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.	133
Tabela 41 – Tabulação dos parâmetros de resfriamento obtidos na temperatura de banho a 80 °C e sem agitação.	134
Tabela 42 – Tempos referente ao Remolhamento dos óleos analisados.	137
Tabela 43 – Viscosidades dos óleos vegetais com adição de aditivos nas temperaturas de 40 e 100 °C.	139
Tabela 44 – Propriedades Físicas de viscosidade/temperatura do óleo vegetal de coco com e sem aditivos.....	144
Tabela 45 – Propriedades Físicas de viscosidade/temperatura do óleo vegetal de dendê com e sem aditivos.....	144
Tabela 46 – Propriedades Físicas de viscosidade/temperatura do óleo vegetal de soja com e sem aditivos.	145
Tabela 47 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	153
Tabela 48 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	154
Tabela 49 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.....	155
Tabela 50 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.....	156
Tabela 51 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Diiso Tridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	157
Tabela 52 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Diiso Tridecil adipato 5,0 % (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	158
Tabela 53 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	159
Tabela 54 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	160
Tabela 55 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.....	161
Tabela 56 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.....	162
Tabela 57 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Diiso Tridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	163
Tabela 58 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Diiso Tridecil adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	164
Tabela 59 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	166
Tabela 60 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	167
Tabela 61 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	168
Tabela 62 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	169
Tabela 63 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Diiso Tridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	170
Tabela 64 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Diiso Tridecil adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.	170
Tabela 65 – Áreas das integrações das posições dos hidrogênios do espectro de RMN de ¹ H a 500 MHz em CDCl ₃ para as formulações do óleo de soja.....	172
Tabela 66 – Composição graxa e propriedades físico-químicas obtidas por ¹ H RMN a 500 MHz em CDCl ₃ das formulações do óleo de soja estudadas.....	173

Tabela 67 – Viscosidades do óleo vegetal de soja com adição de aditivos no estado oxidado com o tempo de envelhecimento de 0, 24 e 48 horas.	175
Tabela 68 – Correlação de viscosidade e propriedades físicas do óleo de soja no estado não oxidado com e sem aditivos.	178
Tabela 69 – Correlação de viscosidade e propriedades físicas do óleo de soja no estado oxidado (envelhecido 24 horas), com e sem aditivos.	178
Tabela 70 – Correlação de viscosidade e propriedades físicas do óleo de soja no estado oxidado (envelhecido 48 horas), com e sem aditivos.	179
Tabela 71 – Parâmetros de resfriamento das análises do óleo de soja e suas formulações com o Bis (2-etilhexil) adipato ensaiado com temperatura de banho a 80 °C.	187
Tabela 72 – Parâmetros de resfriamento das análises do óleo de soja e suas formulações com o Bis (2-etilhexil) sebacato ensaiado com temperatura de banho a 80 °C.	188
Tabela 73 – Parâmetros de resfriamento das análises do óleo de soja e suas formulações com o Diiso Tridecil adipato ensaiado com temperatura de banho a 80 °C.	190
Tabela 74 – Parâmetros de resfriamento das formulações de óleo de soja oxidado e sem oxidação na temperatura de 80 °C.	191
Tabela 75 – Tempos referente ao remolhamento das condições ensaiadas do óleo de soja e formulações com oxidação.	192

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional da Vigilância Sanitária
APE	Posições alílicas equivalentes
B2	2% de biodiesel ao óleo diesel mineral
B5	5% de biodiesel ao óleo diesel mineral
BAPE	Posições bis-alílicas equivalentes
BHA	Butil Hidroxi Anisol
BHFs	Fluídos Hidráulicos Bio-baseados
BHT	Butil Hidroxi Tolueno
BR	Brasil
CAS	Índice numérico de referência para compostos químicos
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DITA	Diiso tridecil adipato
DOA	Bis (2-etilhexil) adipato
DOS	Bis (2-etilhexil) sebacato
EDTA	Etilenodiamina tetra-acético
EUA	Estados Unidos da América
FAME	Ésteres metílicos em ácidos graxos
FFA	Ácidos graxos livres
FT	Transformada de Fourier
IA	Índice de acidez
II	Índice de iodo
IS	Índice de saponificação
ISO	Organização Internacional para Padronização
IV	Índice de viscosidade
NPG	Neopentil-glicol
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development (Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento)
OSI	Índice de estabilidade de óleos/ biodiesel
PE	Pentaeritritol
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PETROBRÁS	Petróleo Brasileiro S/A
PG	Galato de Propila
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RBOT	Rotating Bomb Oxidation Test
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
¹³ C RMN	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C
¹ H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H
SP	São Paulo
TAG	Triacilgliceróis
TBHQ	Terbutil Hidroxi Quinona
TMP	Trimetil propano
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>a</i>	Hidrogênios metílicos
<i>A_p</i>	Área relativa do sinal espectral de C-H do glicerol normatizado
<i>b</i>	Hidrogênios metílicos do ácido linolênico
<i>c</i>	Hidrogênios metílicos dos ácidos graxos do triacilglicerol
<i>C</i>	Carbono
¹³ C	Carbono-13
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cu	Cobre
°C/s	Taxa de resfriamento
(CR _{DH min})	Taxa de resfriamento da nucleação de bolhas
(CR _{max})	Taxa de resfriamento máxima
(CR ₂₀₀)	Taxa de resfriamento a 200 °C
(CR ₃₀₀)	Taxa de resfriamento a 300 °C
(CR ₇₀₀)	Taxa de resfriamento a 700 °C
°C	Temperatura na escala Celsius
(cSt)	Unidade de viscosidade cinemática em centi-Stokes
<i>d</i>	Hidrogênios β-carboxílicos
δ	Deslocamentos químicos de RMN ¹ H
<i>e</i>	Hidrogênios alílicos externos
<i>f</i>	Hidrogênios α-carboxílicos
Fe	Ferro
<i>g</i>	Hidrogênios metilênicos do glicerol
g	gramas
g/cm ³	gramas por centímetros ao cubo
g I ₂ / 100g	gramas de iodo por cem gramas de óleo analisado
g/moles	gramas por moles de um constituinte
¹ H	Hidrogênio
h	hora
(<i>i+h</i>)	Hidrogênios metilênicos C-H do glicerol
<i>j</i>	Hidrogênios metilênicos do glicerol
(<i>k+j</i>)	Área correspondente a prótons vinílicos
<i>k</i>	Hidrogênios olefínicos
kcal/g	Quilocalorias divididos pelos gramas de peso
K	Temperatura absoluta na escala Kelvin
(L/hora)	Litros por hora
log	logaritmo na base10
L (%)	Proporção de ácido linoleico
Ln (%)	Proporção de ácido linolênico
(m/m)	Concentração (massa por massa)
mg KOH/g	miligramas de hidróxido de potássio por gramas de óleo analisado
meq/kg	miliequivalente é a milésima parte do equivalente do quilograma [um grama]
mm	milímetros de comprimento
mL	mililitros
(NiCr/NiAl)	Liga metálica de níquel cromo e níquel alumínio para o termopar do tipo K
O (%)	Proporção de ácido oleico
¹ O ₂	Oxigênio simpleto
Pb	Chumbo
ppm	Deslocamento espectral em partes por milhão do espectro de ¹ H RMN
PM	Peso molecular médio de triacilgliceróis
Ro,a	Relação linear entre os prótons olefínicos/alifáticos
S (%)	Proporção de ácidos graxos saturados
Sn	Estanho
T	Total de prótons
(t _{A-B})	Tempo de transição para a nuclear-se as bolhas

(T_{A-B})	Temperatura de formação do filme de ebulição na nucleação
(T_{CRmax})	Temperatura da taxa de resfriamento máxima
t_w	Intervalo de tempo de transição
t_s	Tempo de transição inicial, extraído do termopar TC1
t_f	Tempo de finalização do remolhamento, extraído do termopar TC3
(t_{200})	Tempo de resfriamento à 200 °C
(t_{300})	Tempo de resfriamento à 300 °C
TC	Termopar central distante 22,5 mm da extremidade da sonda de múltiplos
termopares	
TC1	Termopar 1 distante 2,0 mm da extremidade da sonda de múltiplos termopares
TC2	Termopar 2 distante 15,0 mm da extremidade da sonda de múltiplos termopares
TC3	Termopar 3 distante 30,0 mm da extremidade da sonda de múltiplos termopares
V	Hidrogênios olefínicos
ν	Viscosidade cinemática (mm ² /s) em cSt

Sumário

CAPÍTULO 1.....	29
1. INTRODUÇÃO.....	29
CAPÍTULO 2.....	32
2. OBJETIVOS.....	32
2.1. Objetivo.....	32
CAPÍTULO 3.....	33
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
3.1. Fluidos Industriais.....	33
3.2. Composição Química dos Bio-fluidos.....	36
3.2.1. Os principais componentes: os Triglicerídeos.....	37
3.2.2. Ácidos graxos e seus derivados.....	40
3.2.2.1. Classificação dos ácidos graxos.....	42
3.2.2.2. Fatores que afetam as características físicas de gorduras e óleos.....	45
3.2.3. Triacilgliceróis ou triglicerídeos.....	48
3.3. Óleos Vegetais no Brasil.....	50
Óleo de algodão (<i>Gossypium herbaceum</i>).....	53
Óleo de amendoim (<i>Arachis hypogea</i>).....	54
Óleo de canola (<i>Brassica campestris</i>).....	56
Óleo de coco (<i>Cocos nucifera</i>).....	57
Óleo de dendê (<i>Elaeis guineensis</i>).....	59
Óleo de girassol (<i>Helianthus annuus</i>).....	60
Óleo de milho (<i>Zea mays</i>).....	62
Óleo de soja (<i>Glycine Max</i>).....	63
3.4. Oxidação de óleos vegetais.....	65
3.5. Antioxidantes.....	75
3.5.1. Ésteres Sintéticos.....	79
3.6. Biodegradabilidade.....	81
3.7. Ecotoxicidade.....	82
3.8. Características de resfriamento	83
CAPÍTULO 4.....	88
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	88
4.1. Amostras de óleos vegetais	88
4.2. Amostras de diésteres.....	89
4.2 Métodos	91
4.2.1. Preparação das Formulações.....	91
4.2.2. Caracterização dos Óleos Vegetais.....	94

4.2.2.1. Ressonância Magnética Nuclear ^1H -RMN.....	96
4.2.3.Ensaios efetuados.....	100
4.2.3.1. Viscosidade	100
4.2.3.2. Índice de Viscosidade	101
4.2.3.3. Curvas de Resfriamento com sonda tipo Wolfson.....	101
4.2.3.4. Curvas de Resfriamento com sonda de múltiplos termopares	102
4.2.3.5. Envelhecimento Acelerado.....	105
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	109
5.1. Caracterização dos Óleos Vegetais por meio de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	109
5.1.1.Viscosidade e Índice de viscosidade dos óleos vegetais puros não oxidados.....	113
5.1.2. Desempenho das Curvas de Resfriamento.....	118
5.2. Análise Físico - química dos Óleos Vegetais com Aditivos Antioxidantes..	138
5.2.1.Viscosidade dos óleos vegetais com adição de aditivos.....	138
5.2.2.Relação Viscosidade-Temperatura e Índice de Viscosidade dos óleos vegetais com aditivos.....	143
5.2.3. Desempenho das Curvas de Resfriamento dos óleos vegetais com aditivos.....	152
5.2.3.1. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Coco adicionado ao Bis (2- etilhexil) adipato	152
5.2.3.2. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Coco adicionado ao Bis (2-etilhexil) sebacato	155
5.2.3.3. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Coco adicionado ao Diiso Tridecil adipato	157
5.2.3.4. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Dendê adicionado ao Bis (2-etilhexil) adipato	159
5.2.3.5. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Dendê adicionado ao Bis (2-etilhexil) sebacato	161
5.2.3.6. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Dendê adicionado ao Diiso Tridecil adipato	163
5.2.3.7. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Soja adicionado ao Bis (2-etilhexil) adipato	165

5.2.3.8. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Soja adicionado ao Bis (2- etilhexil) sebacato.....	167
5.2.3.9. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Soja adicionado ao Diiso Tridecil adipato.....	169
5.3. Análise Físico - Química do óleo de Soja com Aditivos Antioxidantes no estado oxidado.....	171
5.3.1. Caracterização do Óleo de Soja e suas formulações por meio das análises de RMN de ^1H	171
5.3.2. Viscosidade do óleo vegetal de soja com adição de aditivos no estado oxidado e não oxidado.....	175
5.3.3. Relação Viscosidade-Temperatura e Índice de Viscosidade do óleo vegetal de soja com adição de aditivos no estado oxidado e não oxidado.....	177
5.3.4. Análise do comportamento em resfriamento do óleo de soja oxidado com e sem adição de aditivos comparativamente à situação não oxidada.....	186
5.3.4.1. Análises comparativas entre o óleo de soja e as diferentes condições analisadas.....	186
CAPÍTULO 6.....	193
6. CONCLUSÕES.....	193
CAPÍTULO 7.....	195
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	195
Referências.....	196
Anexo A: Espectros de RMN de ^1H para os óleos estudados.....	206
A1. Óleos vegetais com e sem oxidação.....	206
Óleo de Coco.....	206
Óleo de Dendê.....	207
Óleo de Soja.....	208
Óleo de Soja adicionado ao DOA.....	209
Óleo de Soja adicionado ao DOS.....	211
Óleo de Soja adicionado ao DITA.....	213

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Os fluidos industriais são empregados em várias aplicações, como meios de resfriamento para tratamento térmico; como fluídos hidráulicos, lubrificantes, fluidos de corte, entre outros. A maioria dessas formulações é oriunda dos derivados de petróleo, ou seja, constituem-se por uma base mineral, que são misturas altamente complexas de difícil biodegradabilidade e alta toxicidade, que variam de acordo com a fonte do óleo cru (1). Há vários problemas associados ao constante uso e ao mau uso deste recurso (2). Estas e outras preocupações levam pesquisadores e ambientalistas a moverem esforços globais visando encontrar um fluído alternativo com fonte renovável de recursos, que reduz os impactos ambientais e toxicológicos (3). Uma das alternativas para substituir os fluidos industriais de origem mineral é utilizar fluidos derivados de óleos vegetais ou de ésteres sintéticos (4), como a polialfaolefina (5), entretanto somente os óleos vegetais são uma fonte renovável.

No Brasil tem crescido o interesse em desenvolver e estudar possíveis empregabilidades dos óleos vegetais, especialmente o óleo de soja como base de fluídos industriais, uma vez que a soja corresponde a 95% de toda produção agrícola, sendo o Brasil o segundo maior produtor deste grão em 2004, correspondendo a 25 % da safra mundial e recentemente na safra 2010/2011, obtendo uma produção de 75 milhões de toneladas com produtividade de 3,106 Kg/ha (6,7). Entretanto outras sementes de oleaginosas também têm despertado interesse, tais como os óleos de dendê, coco, palma, canola, mamona, milho, girassol e algodão, entre outros.

Reporta-se a aplicação industrial dos óleos vegetais de canola, soja e girassol em mecanismos hidráulicos (8). O óleo de soja por apresentar grande disponibilidade no mercado mundial tem sido avaliado como base para formulação de fluídos industriais com ampla empregabilidade, devido ao alto teor de ácido oleico (9,10). O óleo de canola também está entre os mais comuns para

formulação de óleo hidráulico, sendo utilizados com sucesso nos Estados Unidos (11).

Estudos evidenciam que os óleos de origem vegetal apresentam excelente desempenho em várias aplicações comerciais (10,12). Entretanto, sua instabilidade oxidativa, evidências de menores propriedades de proteção à corrosão e sua estreita faixa de viscosidade, são os principais obstáculos no uso dos mesmos em tratamentos térmicos (13,14).

As características de resistência à oxidação e a viscosidade dos óleos minerais, utilizados na têmpera são normalmente obtidas durante o processo de refinamento e formulação. No entanto, quando são expostos a altas temperaturas durante a têmpera, estes óleos sofrem o processo de deterioração ou oxidação, que provocam mudanças físicas e físico-químicas em suas propriedades, alterando as características de extração de calor. Assim, o controle das características e propriedades físico-químicas dos óleos para tratamento térmico são uma das grandes preocupações que impulsionam pesquisas e mercado, pois estas propriedades influenciam diretamente nas características e resistência mecânica das peças de aço em geral, submetidas ao processo de tratamento térmico de têmpera.

Devido à instabilidade oxidativa e sua estreita faixa de viscosidade, inúmeros estudos vem sendo propostos para encontrar uma melhor composição entre os óleos vegetais e melhores aditivos, que proporcionem melhor resistência à oxidação mantendo a biodegradabilidade, para uso em tratamentos térmicos de têmpera e também como fluido de lubrificação (15).

Os óleos vegetais apresentam baixa volatilidade devido ao alto peso molecular da molécula de triacilglicerol, estreita faixa de viscosidade e boa compatibilidade com os óleos minerais. A instabilidade oxidativa dos óleos vegetais é atribuída à presença de prótons bis-alílicos (16).

Os óleos vegetais ou fluídos bio-baseados são altamente susceptíveis ao ataque de radicais livres, que conduz a transferência de um elétron a um radical intermediário que está reagindo com oxigênio molecular da reação, de forma a dar origem a compostos polares oriundos da oxidação. Estes fenômenos resultam na formação de depósitos de compostos insolúveis, aumento da acidez

e viscosidade nos óleos, isso acontece no processo de envelhecimento desses óleos.

Os óleos vegetais exibem propriedades pobres de proteção à corrosão, devido à funcionalidade do éster que os tornam suscetíveis ao desarranjo hidrolítico. Ácidos graxos livres e outros produtos da degradação formados nos óleos vegetais levam ao aumento da corrosão (12).

O que se pretende nesse estudo é compreender as interações entre composições de óleos vegetais e aditivos, e seu processo de envelhecimento nas propriedades físico-químicas desses óleos, fornecendo subsídios para a formulação de fluidos industriais de base vegetal.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo

- Estudar os efeitos das variáveis de composição dos fluídos obtidos a partir de formulações e seu desempenho em termos de capacidade de extração de calor e resistência oxidativa.

- Determinar a influência dos diésteres (tipo, composição e concentração) na análise das propriedades físico-químicas em adições aos fluídos de origem vegetal: a interação molecular entre os triacilgliceróis e os diésteres (DOA, DOS, DITA).

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fluidos Industriais

Boa parte da formulação dos fluidos industriais é destinada a processos de lubrificação.

Estima-se que aproximadamente 50% de todos os lubrificantes comercializados mundialmente já prejudicaram o meio ambiente devido a perdas totais em aplicações, sua volatilidade, derramamentos ou acidentes. Mais de 95% destes materiais são de origem mineral, apresentando altos índices de toxicidade e baixa biodegradabilidade, constituindo-se como uma ameaça considerável ao meio ambiente. Em contraste, muitos lubrificantes e fluidos hidráulicos de origem vegetal são rapidamente e completamente biodegradáveis apresentando baixos índices de toxicidade, e exibindo propriedades tribológicas excelentes.

Porém para competir com produtos de origem mineral, os fluidos vegetais devem ser melhorados nos aspectos de sensibilidade a hidrólise e a oxidação em baixas temperaturas.

Para o desenvolvimento de lubrificantes e fluidos hidráulicos com base em recursos renováveis é necessário manter um compromisso e controle entre o desempenho, baseando-se na estrutura química, biodegradabilidade e toxicidade controlada (17).

Algumas propriedades são requeridas em boa parte dos lubrificantes, tais como: lubricidade adequada, estabilidade química, fluidez, compatibilidade, e propriedades anti-corrosivas. Outras propriedades que são específicas a certas aplicações ou condições incluem: resistência à chama, emulsificidade, resistência à radiação, pureza, baixa toxicidade, boa adesão, resistência à água (imiscibilidade), resistência à ferrugem, baixa capacidade de formação de espuma, etc. Tais exigências podem ser satisfeitas se ao óleo básico apropriado

forem adicionados aditivos adequados e que apresentem compatibilidade de aplicação (18).

Óleo hidráulico é um lubrificante industrial usado em muitas aplicações. Há vários problemas que podem ocorrer com a deterioração do fluido hidráulico, sendo a oxidação um dos fatores que mais afetam o bom funcionamento dos sistemas hidráulicos.

Para um perfeito funcionamento, o fluido deve ser relativamente incompressível e tem que fluir prontamente. Além disso, deve contar com lubridade adequada para as partes móveis, estabilidade para as condições de uso, compatibilidade com materiais usados em construção de sistemas hidráulicos, proteção dos componentes de sistemas contra reação química com materiais presentes e finalmente, devem promover um mínimo impacto ao ambiente.

Entre as principais funções dos fluidos hidráulicos estão:

Lubrificação (reduz a fricção e o desgaste) – os lubrificantes reduzem a fricção e o desgaste por manter um filme lubrificado entre as partes mecânicas, favorecendo um movimento contínuo nas engrenagens e pistões. Essencialmente, a presença de um filme lubrificante minimiza o contato metal-metal de forma a reduzir: a força de atrito entre as superfícies de contato, o desgaste e a energia (18).

Resfriamento (transferência de calor) – os lubrificantes atuam como dissipadores de calor para áreas de contato do equipamento, diminuindo assim a possibilidade de deformação dos componentes da máquina. O calor pelo aquecimento friccional é resultado do contato das superfícies do metal ou é conduzido e radiado devido à íntima proximidade da fonte de combustão, tais como a câmara de combustão do automóvel (18).

Remoção e Suspensão – os lubrificantes facilitam operação no equipamento removendo e suspendendo produtos potencialmente prejudiciais, como carbono, borra, e verniz; e outros materiais, como escórias e detritos de uso. Esta função dos lubrificantes é importante em operações que envolvem temperaturas operacionais altas, como no caso de um motor de combustão interna ou de sistemas de transmissão, porque nestas aplicações o lubrificante é

oxidado para formar precursores de oxidação depositados nas superfícies quentes (18,19).

Proteção – os lubrificantes previnem dano ao metal, devido a produtos de oxidação, corrosão e desgaste que ocorrem durante a aplicação. Alcançam isto formando um filme físico em superfícies do metal que são de menor suscetibilidade ao oxigênio, água e ácidos; ou formando filmes físicos e químicos através de aditivos, como inibidores de corrosão, extrema pressão (EP), e agentes anti-desgaste que estão presentes no lubrificante (18,19).

Transferência de força – os lubrificantes são usados em transferência de força em algumas aplicações, por exemplo, em sistemas hidráulicos. Os lubrificantes executam esta função além de sua função de lubrificação. Exemplos de equipamentos que usam tecnologias hidráulicas incluem transmissões, sistemas circulantes, elevadores de automóveis em estações de serviço automotivo, pistões hidráulicos de caminhões vasculantes e equipamentos de mineração, macacos hidráulicos, entre outros (19).

Os fluidos de origem vegetal exibem:

- Propriedades tribológicas excelentes (filme lubrificante entre as superfícies de metal);
- Menores coeficientes de fricção;
- Baixa evaporação, até 20% menor que fluidos de origem mineral;
- Maiores índice de viscosidade;
- Excelente biodegradabilidade;
- Alto ponto de fulgor;
- Propriedades físicas e químicas diversas;
- Baixa fluidez em temperaturas baixas;
- Instabilidade oxidativa;
- Custo relativo.

Entretanto comparativamente aos fluidos derivados de petróleo, apresentam propriedades térmicas menos estáveis, sensíveis a hidrólise e ao ataque por oxidação com menor fluidez em baixas temperaturas. No entanto, há medidas que podem ser tomadas e podem trazer melhorias, como:

- Troca de gliceróis por polióis, em particular, pelo aditivo trimetil propano (TMP);
- Evitando ou modificando a multiplicação de ácidos graxos não saturados;
- Realizando uma aditivação satisfatória. (17)

São considerados **Fluídos Hidráulicos Bio-baseados** (BHF's) aqueles que são extraídos através de grãos de leguminosas, tais como, o óleo de girassol, milho, soja, canola, coco, dendê, entre outros; assim como os ésteres sintéticos como o polióis, e outros aditivos. Suas propriedades de lubrificação são similares aos óleos minerais, embora apresentem alta biodegradabilidade e baixa toxicidade.

Outra boa razão para usar fluídos hidráulicos bio-baseados é ampliar o cultivo de produção agrícola, aumentar a confiabilidade no uso de fontes renováveis de energia e diminuir a extração e poluição causada pelo uso intensivo do petróleo cru e seus derivados (14).

3.2. Composição Química dos Bio-fluidos

Os bio-fluidos de origem animal e vegetal são constituídos principalmente por triglicerídeos, também denominados triacilgliceróis. Os triglicerídeos pertencem a classificação dos lipídeos.

Os lipídeos são biomoléculas que exibem uma grande variedade estrutural, caracterizados pela alta solubilidade em compostos orgânicos e solventes apolares (éter, clorofórmio, benzeno e alguns alcoóis) e baixa solubilidade em substâncias polares, tais como a água (20).

Ao contrário das demais biomoléculas, os lipídeos não são polímeros, isto é, não são repetições de uma unidade básica. Embora possam apresentar uma estrutura química relativamente simples, as funções dos lipídeos são complexas e diversificadas.

Os lipídeos são classificados nos seguintes grupos: Ácidos graxos e seus derivados, triacilgliceróis ou triglicerídeos; entre outros (21).

Os componentes secundários dos bio-fluidos incluem os mono-glicerídeos e diglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteroides, vitaminas lipossolúveis, tocoferóis, pigmentos, ceras e alcoóis-graxos. O conteúdo de ácido graxo livres de óleo cru apresenta uma grande variedade, de acordo com a fonte de origem do mesmo (20).

Nos óleos vegetais crus (in natura) apresentam aproximadamente 2% destes componentes secundários. Já em fontes de origem animal os ácidos graxos livres apresentam quantias menores (20).

3.2.1 Os principais componentes: os Triglicerídeos

Os triglicerídeos consistem de três ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol. Se todos os três ácidos graxos são idênticos, diz-se que o triglicerídeo é simples, embora as formas mais comumente encontradas sejam os triglicerídeos compostos, que podem apresentar de dois a três tipos de ácidos graxos presentes na molécula. Conforme ilustrado na Figura 1 abaixo:

Figura 1 – Representação do triglicerídeo simples e composto.

Os ácidos graxos definem propriedades e características diferenciadas para a molécula de triglicerídeos (20).

Outros componentes menores incluem:

1. Os mono e diglicerídeos são mono e diésteres de ácidos graxos ligados ao glicerol. Estes são preparados comercialmente através do processo de esterificação do glicerol, e são encontrados naturalmente em óleos animais e vegetais, e também no trato intestinal de animais, devido à digestão dos triglicerídeos. Segue abaixo na Figura 2, as estruturas moleculares de mono e diglicerídeos (20).

Figura 2 – Representação de mono e diglicerídeos.

2. O ácido graxo livre, como o próprio nome sugere não se apresentam ligados a outros ácidos nas gorduras e óleos vegetais. Alguns óleos não refinados apresentam uma grande porcentagem de ácidos graxos livres, e no processo de refino eles são reduzidos (20).

3. Os fosfolipídeos consistem de alcoóis, geralmente o glicerol, combinados com ácidos graxos e éster- fosfatos. A maioria dos fosfolipídeos é removida dos óleos durante o processo de refino (21).

4. Esteroides são encontrados em óleos de origem vegetal e animal, mas estas substâncias são biologicamente diferentes. O colesterol é encontrado em animais e o sitosterol é encontrado em pequenas quantidades nos óleos vegetais (21,22).

5. Os tocoferóis e tocotrienóis são os mais importantes e menores constituintes da maioria das gorduras vegetais. Estes atuam como antioxidantes para retardar a rancidez em alimentos e possui um nutriente essencial, a vitamina E. As propriedades antioxidantes e presença de vitamina E, variam de acordo com as diferenciações existentes entre os tocoferóis e tocotrienóis. Os tocoferóis estão presentes naturalmente em muitos óleos vegetais e são parcialmente removidos durante o processo de refino. Os óleos de soja e milho apresentam uma boa quantidade destes, embora não estejam presentes em quantidades apreciáveis na maioria dos óleos e gorduras de origem animal. Os tocotrienóis são principalmente encontrados em óleo de dendê, e se apresentam também em óleos derivados do refino de arroz e germe de trigo e outros vegetais em germinação (20,22).

6. Os pigmentos, que são carotenoides presentes em gorduras de origem animal e vegetal, possuem coloração que varia de amarelo a vermelho. São principalmente constituídos de carotenos e xantofilas. O óleo de dendê apresenta uma alta concentração de carotenos. A clorofila é um pigmento natural e é essencial para a fotossíntese. O óleo de canola contém os mais altos níveis de clorofila entre os óleos vegetais. Os níveis da maioria destes pigmentos naturais reduzem durante o processo de refino, para conferir aos óleos cor aceitável, sabor e estabilidade (20, 21).

7. Os alcoóis graxos, que são longas cadeias de alcoóis com pequena influência para a maioria dos óleos comestíveis. Estão presente em pequenas quantidades esterificadas com ácidos graxos em gorduras e óleos vegetais, embora sejam encontrados em grandes quantidades em alguns animais marinhos (20,21).

3.2.2. Ácidos graxos e seus derivados

A hidrólise ácida dos triglicerídeos leva aos correspondentes ácidos carboxílicos, conhecidos como ácidos graxos. Os ácidos graxos são ácidos mono carboxílicos de longas cadeias de hidrocarbonetos acíclicas, não polares, sem ramificações e em geral apresentam número par de átomos de carbono. Podem ser saturados, monoinsaturados (contém uma dupla ligação) ou poli-insaturados (contém duas ou mais ligações duplas). As duplas ligações nos ácidos graxos poli-insaturados estão separadas por um grupo metileno $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, para evitar a oxidação em meios contendo oxigênio. Os ácidos graxos mais abundantes contêm C_{16} e C_{18} átomos, e em geral são representados por um símbolo numérico que designa o comprimento da cadeia, sendo assim numerados a partir do carbono pertencente ao grupo carboxila. Por exemplo: a numeração do símbolo 18:0 designa um ácido graxo com C_{18} sem ligações duplas, e o ácido graxo 18:1^{Δ9}, representa um ácido graxo com C_{18} com ligação dupla no nono carbono C_9 (21).

Figura 3 – Representação do ácido esteárico/ octadecanóico.

Os átomos são enumerados a partir do carbono carboxílico, os átomos de carbono, C2 e C3 do ácido esteárico/octadecanóico são designados α e β , respectivamente (21), como ilustrado na Figura 3.

Os ácidos graxos possuem uma longa cauda de hidrocarbonetos e um terminal carboxílico. No sistema de nomenclatura "International Union Pure and Applied Chemistry" (IUPAC), os carbonos são numerados a partir do ácido carboxílico, que é considerado como o primeiro carbono da cadeia (número 1). Por meio desta convenção, uma ligação específica em uma cadeia é identificada pelo menor número entre os dois carbonos que une, deste modo no ácido oleico (ácido de cis-9-octadecenóico), por exemplo, a ligação dupla está entre o nono e o décimo átomos de carbono (20, 21).

Outro sistema de nomenclatura em uso para ácidos graxos não saturados é a classificação "ômega" ou "n minus". Este sistema é frequentemente usado em bioquímica para designar locais de reatividade enzimática ou especificidade. O termo "ômega" ou "n minus" refere-se à posição da ligação dupla no ácido graxo separado por um grupo metil. Assim, ácido oleico tem uma ligação dupla no nono carbono e é considerado um ácido graxo ômega-9 (ou n-9).

Os pontos de fusão dos ácidos graxos se elevam com o aumento da cadeia de hidrocarbonetos. Os ácidos graxos saturados com dez ou mais átomos de carbono estão solidificados em temperatura ambiente, e todos os insaturados são líquidos em temperatura ambiente. (20, 21)

Uma das importantes reações dos ácidos graxos é a esterificação (22), que da origem a formação de ésteres, como ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Reação de esterificação.

Essa reação é reversível e assim, em condições favoráveis, um éster de ácido graxo pode reagir com água para formar um ácido graxo e um álcool.

Além das gorduras provenientes da dieta, o homem pode sintetizar a maioria dos ácidos graxos, embora seja incapaz de produzir o ácido linoleico e linolênico, que são ácidos graxos essenciais obtidos através da dieta. Os ácidos graxos essenciais são precursores de vários metabólitos importantes para a saúde, geralmente encontrados em fontes vegetais (21).

3.2.2.1. Classificação dos ácidos graxos

Os ácidos graxos presentes em gorduras animais e óleos vegetais são classificados de acordo com o grau de saturação (20).

- Ácidos graxos saturados contêm ligações simples entre os carbonos e são menos reativos quimicamente. As ligações simples e duplas estão demonstradas na Figura 5 e os ácidos graxos saturados seguem listados na Tabela 1 e os insaturados estão na Tabela 2.

Figura 5 – Esquema de ligação saturada e insaturada.

Tabela 1 – Ácidos graxos saturados (20-22).

Nomenclatura IUPAC	Nome usual	Nº. de átomos de carbono	Identificação
Butanoico	Butírico	4	C 4:0
Hexanoico	Capróico	6	C 6:0
Octanoico	Caprílico	8	C 8:0
Decanoico	Capríco	10	C 10:0
Dodecanoico	Láurico	12	C 12:0
Tetradecanoico	Mirístico	14	C 14:0
Hexadecanoico	Palmítico	16	C 16:0
Heptadecanoico	Margárico	17	C 17:0
Octadecanóico	Esteárico	18	C 18:0
Eicosanoico	Araquídico	20	C 20:0
Docosanoico	Beênico	22	C 22:0
Tetracoanoico	Lignocérico	24	C 24:0

Tabela 2 – Ácidos graxos insaturados (20-22).

Nomenclatura IUPAC	Nome usual	Nº. de átomos de carbono	Identificação
9-Decenoico	Caproleico	10	C 10:1
9-Dodecanoico	Lauroleico	12	C 12:1
9-Tetradecanoico	Miristoleico	14	C 14:1
9-Hexadecenóico	Palmitoleico	16	C 16:1
Cis-9-Octadecenoico	Oleico	18	C 18:1
Trans-9- Octadecenóico	Elaidico	18	C 18:1
11- Octadecenóico	Vacênico	18	C 18:1
9,12- Octadecadienoico	Linoleico	18	C 18:2
9,12,15- Octadecadienoico	Linolênico	18	C 18:3
9-Eicosenóico	Gadoleico	20	C 20:1
5,8,11,14-Eicosatetraenoico	Araquidônico	20	C 20:4
5,8,11,14,17-Eicosapentaenoico	–	20	C 20:5
13- Docosenoico	Euricico	22	C 22:1
4,7,10,13,16,19 - Docosaexaenoico	–	22	C 22:6
15 - Tetracosenoico	Nervônico	24	C 24:1

- Ácidos graxos insaturados: são ácidos graxos que contêm uma ou mais duplas ligações entre os carbonos. Quando o ácido graxo contém somente uma dupla ligação é chamado “monoinsaturado”; se contém mais que uma dupla ligação é chamado “ácido graxo poli-insaturado” (20,21).
- Ácidos graxos poli-insaturados podem ser descritos pelos ácidos: Linoleico; linolênico; araquidônico; eicosapentaenoico e docosaexaenoico que contêm duas, três, quatro, cinco e seis ligações duplas respectivamente. Os óleos vegetais apresentam principalmente ácido linoleico e linolênico. Os óleos derivados de peixes apresentam uma extensa variedade de ácidos graxos com três ou mais duplas ligações, incluindo os ácidos graxos: eicosapentaenoico e docosaexaenoico (20,21).

Quando o ácido graxo contém dupla ligação, isto lhe confere maior reatividade química comparada aos ácidos graxos saturados. A reatividade é maior naqueles ácidos graxos com maior número de ligações duplas. As ligações duplas normalmente ocorrem na forma não conjugada, embora também ocorra na posição conjugada (alternância com ligações simples) conforme ilustrado na Figura 6:

Figura 6 – Esboço de ligações insaturadas conjugadas e não conjugadas.

Isômeros são dois ou mais substâncias compostas dos mesmos elementos combinados com mesmas proporções, mas diferem em sua estrutura molecular e em suas propriedades físicas e químicas. Os dois tipos importantes de isomerismo descritos nos ácidos graxos são: geométrico e o posicional.

- Isomerismo geométrico: Ácidos graxos insaturados podem existir nas formas *cis* ou *trans*, dependendo do arranjo entre os átomos de hidrogênio e carbono na ligação dupla, como mostrado pelos diagramas abaixo, descritos pela Figura 7 (20,21).

Figura 7 – Esboço esquemático das ligações cis e trans.

- Isomerismo posicional: Neste caso, a localização da dupla ligação difere entre os isômeros. Trocas de posicionamento destas ligações nas cadeias de isomerização cis-trans podem ocorrer durante hidrogenação. A posição da ligação dupla afeta diretamente o ponto de fusão dos ácidos graxos. Para uma cadeia de hidrocarbonetos com duas ligações duplas, quatro isômeros posicionais são possíveis: cis-cis, cis-trans, trans-cis e trans-trans. Os isômeros trans-trans são encontrados em quantidades em gorduras hidrogenadas (20).

3.2.2.2. Fatores que afetam as características físicas de gorduras e óleos.

As características físicas e químicas de gorduras e óleos em geral, dependem significativamente do grau de insaturação, do comprimento da cadeia de hidrocarbonetos em ácidos graxos, das formas isoméricas dos ácidos graxos, configurações moleculares e variáveis de processo (20).

Grau de insaturação dos ácidos graxos: Conforme já comentado, os lipídeos de origem animal e origem vegetal são constituídos de triglicerídeos, e ambos podem conter ácidos graxos saturados e insaturados. Dependendo do tipo de ácidos graxos combinados são classificados em mono-, di-, tri-saturado, ou tri-insaturado como ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Esboço esquemático dos ácidos graxos e suas diferenciações.

Em geral, as gorduras são líquidas em temperatura ambiente e apresentam uma tendência a ser mais insaturadas neste estado, que no estado sólido, embora haja exceções. Por exemplo, o óleo de coco possui altos níveis de saturados, mas possui baixo peso molecular, conseqüentemente, este óleo funde-se próximo da temperatura ambiente. Assim, o estado físico da gordura necessariamente não indica o grau de insaturação (23).

O grau de insaturação de compostos graxos, isto é, o número ligações duplas, normalmente é expresso em termos do índice de iodo presente. O índice de iodo é quantificado em número de gramas deste, com o qual as ligações duplas em 100 gramas de óleo reagirão, e pode ser calculado a partir da composição dos ácidos graxos. Em uma amostra de óleo de soja, o índice de iodo é de 125 a 140 g $\text{I}_2/100\text{g}$; para óleos de soja parcialmente hidrogenados (usados para cozinhar) o índice de iodo corresponde a 105-120 g $\text{I}_2/100\text{g}$ e para

composições semi-sólidas do óleo de soja parcialmente hidrogenado, este corresponde a 90-95 g I₂/100g (20-22).

Comprimento de cadeias de carbono em ácidos graxos: As propriedades de fusão de triglicerídeos estão relacionadas aos ácidos graxos presentes. Como o comprimento de cadeia de ácidos graxos saturados é maior, o ponto de fusão também aumenta. Assim, uma cadeia curta de ácidos graxos saturados, como ácido butírico tem um ponto de fusão mais baixo que os ácidos graxos saturados com cadeias mais longas. Isto se explica, por que o óleo de coco contém a maior parte de ácidos graxos saturados tornando-se líquido a 27 °C/ 80°F (20-22).

Formas isoméricas de ácidos graxos: Os ácidos graxos saturados possuem ponto de fusão maior que os insaturados. O ponto de fusão dos ácidos graxos insaturados é diretamente afetado pela posição e conformação das ligações duplas. Por exemplo, o ácido oleico mono-insaturado e seu isômero geométrico, o ácido elaídico possui pontos de fusão diferentes. O ácido oleico é consideravelmente líquido a temperaturas abaixo da temperatura ambiente, considerando que ácido elaídico é sólido, nesta mesma temperatura. Os isômeros de ácido graxo em muitos vegetais sofrem reduções que se contribuem a uma forma semi-sólida destes produtos (20-21).

Configuração molecular de triglicerídeos: A configuração molecular de triglicerídeos também pode afetar as propriedades físicas e químicas de óleos e gorduras. Triglicerídeos simples têm pontos de fusão baixos, enquanto mistura de triglicerídeos como gordura animal e a maioria das reduções vegetais têm gamas de pontos de fusão maiores (20).

A mistura de triglicerídeos com baixo ponto de fusão funde-se exibindo maior ponto de fusão que seus componentes individuais. Os mono-glicerídeos e diglicerídeos têm pontos de fusão mais altos que triglicerídeos com uma composição graxa semelhante.

Polimorfismo de gorduras: As gorduras e óleos solidificados exibem polimorfismo, isto é, podem existir em várias formas cristalinas diferentes, dependendo da orientação de moléculas no estado sólido. A forma cristalina é

influenciada pelo ponto de fusão, estas estruturas sofrem sucessivas modificações no ponto de fusão. A taxa e extensão desta transformação dependem da composição molecular, configuração da gordura ou óleo, condições de cristalização, duração e temperatura de armazenamento.

Em geral, gorduras que contêm diversos tipos de moléculas (óleo vegetal blendado, ou mesmo gordura animal) tendem a permanecer indefinidamente com menores pontos de fusão nas formas cristalinas, considerando as gorduras contêm uma diversidade relativamente limitada de moléculas (como o óleo de soja) apresentam formas cristalinas com ponto de fusão alto. A agitação mecânica e térmica durante processo e o armazenamento com temperaturas elevadas tende a aumentar a taxa de transformação cristalina (20-22).

3.2.3. Triacilgliceróis ou triglicerídeos

O significativo número de ácidos graxos está na forma de triacilgliceróis ou triglicerídeos. Os triacilgliceróis atuam como fonte de reserva energética e o principal derivado é o glicerol, suas moléculas consistem de um glicerol esterificado ligado a três ácidos graxos (23,24).

O ácido graxo presente nos ésteres lipídicos é designado grupo acil ou acila. Os acilgliceróis possuem longas cadeias carbônicas ligadas ao glicerol, a hidrólise ácida ou básica promove a formação dos ácidos graxos correspondentes e o álcool (glicerol).

A hidrólise alcalina chamada saponificação libera sais de ácidos graxos livres e glicerol. Dependendo do número de grupos hidroxila ($-OH$) do glicerol esterificado com os ácidos graxos, os acilgliceróis são denominados mono-acilgliceróis, diacilgliceróis e triacilgliceróis; também conhecidos como mono-, di- e tri-glicerídeos. Embora os triacilgliceróis sejam insolúveis em água; os mono-acilgliceróis e diacilgliceróis organizam-se em água, devido a polaridade de seus grupos hidroxilas.

Os ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis naturais podem ser iguais ou diversificados, sendo que a maioria dos ácidos graxos presentes são mono e poli-insaturados em configuração *cis*. O ponto de fusão desses compostos é determinado pelas ligações entre os ácidos graxos presentes na molécula. A Figura 9 demonstra a formação de triacilgliceróis a partir de três ácidos graxos com radicais R, semelhantes ou diversificados (21).

Figura 9 – Representação esquemática da formação do triacilglicerol (24).

Nas plantas, os triacilgliceróis constituem uma reserva energética em frutos e sementes, tais como: o abacate e as azeitonas com alto conteúdo de gorduras; e sementes ricas em óleos, como o amendoim, amêndoas, coco, milho, soja, entre outras. Essas moléculas de cadeia de hidrocarbonetos longas contêm consideráveis quantidades de ácidos graxos insaturados, popularmente chamados de óleos vegetais. A porção ocupada pelo ácido graxo, geralmente é de aproximadamente 90% da molécula do triglicerídeo, assim o comprimento de cadeia, bem como o grau de insaturação e sua posição, determinará as propriedades físicas e químicas do óleo (24).

Nos animais, os triacilgliceróis (TAGs) são lipídeos que servem para armazenamento de energia em células lipidinosas, isolantes térmicos e servem como transporte de ácidos graxos; principalmente os triacilgliceróis saturados, onde cada ligação dupla é um sítio potencial para a reação de oxidação, um processo que libera energia. Os TAGs provenientes de animais terrestres contêm uma maior quantidade de cadeias saturadas se comparados aos animais aquáticos. Embora menos eficientes no armazenamento energético, as TAGs

insaturadas oferecem uma vantagem para os animais aquáticos, principalmente para os que vivem em água fria: eles têm uma menor temperatura de fusão, permanecendo no estado líquido mesmo em baixas temperaturas. Se fossem saturadas, ficariam no estado sólido e teriam maior dificuldade de mobilidade no organismo (23).

Os TAGs podem ser chamados de gorduras ou óleos, dependendo do estado físico na temperatura ambiente: se forem sólidos, são gorduras, e líquidos são óleos. No organismo, tanto os óleos como as gorduras podem ser hidrolisados pelo auxílio de enzimas específicas, as lípases que permitem a digestão destas substâncias. As gorduras (triacilgliceróis), devido à sua função de reserva, são acumuladas principalmente no tecido adiposo, utilizadas em ocasiões que a alimentação é insuficiente. A reserva sob a forma de gordura é muito favorável a célula por dois motivos: em primeiro lugar, as gorduras são insolúveis na água e, portanto não contribuem para a pressão osmótica dentro da célula, e em segundo lugar, as gorduras são ricas em energia. Em sua oxidação total são liberados 38,13 kJ/g de energia, enquanto que na oxidação total de carboidratos são liberados 17 kJ/g (21,23).

3.3. Óleos Vegetais no Brasil

Os óleos vegetais têm sido usados pela humanidade com múltiplos propósitos: nutrição, tratamento de feridas e doenças (unguentos), produtos farmacêuticos, em cerimônias religiosas, antigos meios de iluminação, e atualmente devido a preocupações ambientais agravadas pelo uso de óleos minerais (fontes não renováveis) e constantes crises de caráter mundial pela demanda de petróleo, tem motivado os pesquisadores a buscar fontes alternativas de energia, ou seja, fontes renováveis (17).

Durante a década de 1940, devido à constante exploração de óleos minerais para motores de combustão, intensificaram-se os estudos em óleos vegetais, tais como: o óleo de babaçu, coco, mamona e algodão e hidroxicarbonos produzidos por craqueamento (25).

Durante a Segunda Guerra Mundial, o óleo vegetal de algodão produzido no Brasil era vendido por bons preços e isto incentivou a criação do primeiro programa de incentivo aos bio-combustíveis. Na década de 60, as Indústrias Matarazzo, em busca de produzir óleo através dos grãos de café utilizaram o álcool da cana de açúcar para lavar o grão de café. A reação entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina, transformando-se em éster etílico, produto que hoje é chamado de biodiesel (25).

Com o primeiro choque de petróleo em (1973-74) que elevou os preços dos barris em mais de 300%, o governo brasileiro decidiu estudar fontes alternativas de energia, para superar possíveis embargos de petróleo ao país. Com a criação do PROALCOOL, houve a regulamentação para a mistura de 5,0% do etanol anidro com a gasolina durante três décadas. É importante comentar que até 1980 o derivado de petróleo puro era utilizado no Brasil e atualmente 20-25% de etanol é adicionado à gasolina para diminuir a emissão de gases provindos da combustão (25-26).

Entretanto, embora o PROALCOOL tenha sido criado em 1975, somente em 1979, após o segundo choque de petróleo, que o Brasil lançou meta de produção de 7,7 bilhões de litros de álcool em cinco anos (26).

Durante esta época de crise mencionada, houve uma proposta de criação do Programa Pró-óleo, especulando a adição de 30% de biodiesel ao diesel mineral. Com a diminuição dos preços do petróleo o programa foi abandonado em 1986. No Brasil, com a diminuição dos preços do petróleo e o desinteresse da PETROBRÁS, as atividades de produção experimental de óleo diesel vegetal estagnaram e os programas Pro óleo e Proálcool foram deixados de lado por políticas governamentais e pressões internacionais (26).

No final do século 20, o governo federal brasileiro retomando discussões sobre o uso do biodiesel e convênios com universidades e centros de pesquisas, criou em 2002 o programa PROBIODIESEL que incentiva o uso de óleos vegetais em adição ao diesel (25).

Em dezembro de 2004 foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) tendo como objetivos, a produção de biodiesel economicamente viável e o desenvolvimento econômico e social para o país, bem como, a possibilidade de reduzir a dependência externa de diesel, através da Lei nº 11.097/2005 de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Nesta lei foi prevista a inserção de 2% de biodiesel ao óleo diesel mineral até o início de 2008 (B2) e entre 2008-2013 será possível usar cerca de 5% de biodiesel ao óleo diesel comercializado (B5), obrigatoriamente.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) em resolução datada em 24 de novembro de 2004 regulamentou o uso de metil ou etil ésteres de ácidos graxos e especificou 26 parâmetros para o uso de biodiesel puro (B100). Recentemente em resolução ANP 15, de 17 de julho de 2006, regulamentaram-se especificações para diesel/mistura de biodiesel (B2), assim como regras para comercialização em todo o território nacional e as obrigações dos agentes econômicos quanto à qualidade do produto definido. A demanda de volume de óleos vegetais necessários para o biodiesel B2 deverá ter um crescimento de mais de 50% (26).

O consumo de diesel no Brasil é de aproximadamente 40 bilhões litros por ano, o mercado potencial para biodiesel é atualmente de 800 milhões de litros, podendo alcançar dois bilhões litros até 2013.

Com grande biodiversidade e grande extensão territorial para plantio no Brasil, o país têm potencial de exploração da biomassa de produtos alimentícios, químicos e energéticos (26, 27).

Diante deste quadro, propõe-se descrever as características específicas de cada uma das oleaginosas trabalhadas: algodão extra-refinado, amendoim, canola, coco refinado, dendê, girassol, milho e soja.

Óleo de algodão (*Gossypium herbaceum*)

No Brasil os estados que mais produzem algodão arbóreo têm sido os estados do Paraná, São Paulo e Bahia. O algodão pertence à família Malvaceae, existem 30 diferentes espécies de algodão. Cerca de 70% de sua biomassa é constituída de material fibroso e 18-28% de óleos presente na semente. O óleo de algodão refinado não possui odor, coloração e apresenta alta qualidade como produto comestível.

O Óleo de Algodão é extraído da semente/caroço do algodão. A utilização do caroço de algodão na produção de óleo alimentício só foi possível depois de sua desodorização. O óleo de algodão tem um leve sabor de castanha, geralmente é límpido de cor dourada claro ao amarelo avermelhado, como os demais óleos seu grau de coloração depende do grau de refinamento. O óleo é rico em tocoferol, um antioxidante natural rico em vitamina E.

O óleo de algodão contém uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo seu principal componente o ácido linoleico, com cerca de 35-60% (15, 28).

As Tabelas 3 e 4 mostram respectivamente as características físico-químicas e composição graxa do óleo de algodão.

Tabela 3 – Características físico-químicas do óleo de algodão.

Características Físico-Químicas		
Índices	Unidades	Valores de referência
Peso Específico (25°C)	g/cm ³	0,915 - 0,923
Índice de Refração (40°C)	-	1,458 - 1,466
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	99 - 119
Índice de Saponificação	mg KOH/g	189 - 198
Matéria Insaponificável	%	< 1,5
Acidez, óleo refinado	g de ácido oleico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Valores de Referência: RDC Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Tabela 4 – Composição graxa do óleo de algodão.

Composição de Ácidos Graxos		
Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de referência (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	0,4 - 2,0
Ácido Palmítico	C16:0	17,0 - 31,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	0,5 - 2,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,0 - 4,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	13,0 - 44,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	33,0 - 59,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	0,1 - 2,1
Ácido Araquídico	C20:0	< 0,7
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 0,5
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5
Ácido Erúico	C22:1	< 0,5
Ácido Lignocérico	C24:0	< 0,5

Valores de Referência: RDC Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Óleo de amendoim (*Arachis hypogea*)

O amendoim, como cultura agrícola é difundido no Brasil no século XIX. É a semente comestível da planta *A. hypogea* . da família Fabaceae. Cerca de 40-50% de sua biomassa é constituída de óleo e 24-35% de proteínas. O óleo de amendoim é comestível e empregado na produção de margarinas (15, 29).

O óleo de amendoim contém uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo seu principal componente o ácido oleico.

As Tabelas 5 e 6 descrevem respectivamente as características físico-químicas e composição graxa do óleo de amendoim.

Tabela 5 – Características físico-químicas do óleo de amendoim.

Características Físico-Químicas		
Índices	Unidades	Valores de referência
Peso Específico (25°C)	g/cm³	0,911 - 0,914
Índice de Refração (40°C)	-	1,460 - 1,465
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	80 - 106
Índice de Saponificação	mg KOH/g	187 - 196
Matéria Insaponificável	%	< 1,0
Acidez, óleo refinado	g de ácido oleico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Valores de Referência: RDC Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Tabela 6 – Composição graxa do óleo de amendoim.

Composição de Ácidos Graxos		
Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de referência (%)
	C<14	< 0,4
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,6
Ácido Palmítico	C16:0	6,0 - 16,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 1,0
Ácido Margárico	C17:0	< 0,1
Heptadecenoico	C17:1	< 0,1
Ácido Esteárico	C18:0	1,3 - 6,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	35,0 - 72,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	13,0 - 45,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	< 0,3
Ácido Araquídico	C20:0	1,0 - 3,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	0,5 - 2,1
Ácido Behênico	C22:0	1,0 - 5,0
Ácido Erúcico	C22:1	< 0,3
Ácido Lignocérico	C24:0	0,5 - 3,0

Valores de Referência: RDC Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Óleo de canola (*Brassica campestris*)

A canola é uma planta da família *Brassica*, sendo os espécimes *Brassica campestris* e *B. napus* as mais importantes. Os espécimes *B. campestris* e *B. juncea* é originária da Índia e do Oeste.

Os grãos de canola produzidos no Brasil, possuem de 24–27% de proteínas e 34–45 % de óleo (15).

O óleo de canola é um dos óleos que contribuem para uma dieta saudável, pois é rico em ômega-6 e ômega-3.

Os grãos de canola representam uma alternativa lucrativa durante o inverno no estado do Rio Grande do Sul-BR, sendo lavouras que exijam maiores cuidados e em consequência possui custos elevados (30,31).

As Tabelas 7 e 8 mostram respectivamente as características físico-químicas e composição graxa do óleo de canola.

Tabela 7 – Características físico-químicas do óleo de canola.

Características Físico-Químicas		
Índices	Unidades	Valores de referência
Peso Específico (25°C)	g/cm ³	0,914 - 0,920
Índice de Refração (40°C)	-	1,465 - 1,467
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	110 - 126
Índice de Saponificação	mg KOH/g	182 - 193
Matéria Insaponificável	%	< 2,0
Acidez, óleo refinado	g de ácido oleico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Fonte: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.

Tabela 8 – Composição graxa do óleo de canola.

Composição de Ácidos Graxos		
Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de referência (%)
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,2
Ácido Palmítico	C16:0	2,5 - 6,5
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,6
Ácido Esteárico	C18:0	0,8 - 3,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	53,0 - 70,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	15,0 - 30,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	5,0 - 13,0
Ácido Araquídico	C20:0	0,1 - 1,2
Ácido Eicosenoico	C20:1	0,1 - 4,3
Ácido Behênico	C22:0	< 0,6
Ácido Erúcico	C22:1	< 2,0
Ácido Lignocérico	C24:0	< 0,2
Ácido Tetracosenoico	C24:1	< 0,2

Valores de Referência: RDC Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Óleo de coco (*Cocos nucifera*)

As plantações brasileiras encontram-se nas faixas litorâneas do nordeste, que correspondem à 81% da produção nacional. Possui aproximadamente 650 g de óleo de coco é obtido a partir de 1 Kg de polpa, com conteúdo graxo de 63 - 70%. O ponto de fusão do óleo de coco é baixo, sendo este um conteúdo de 81% de ácidos graxos solidificados a 10 °C e de aproximadamente 32% na temperatura de 20 °C. O óleo de coco é o único grupo de óleos vegetais que pode ser chamado de óleos láuricos, devido à abundância de ácidos graxos láuricos (C12:0). Mais de 90% dos ácidos graxos são saturados; 06% de ácidos graxos mono saturados; 01% de poli-insaturados e seu índice de iodo medido

com base na proporção de insaturados de 7-12 g I₂/100g. O caráter saturado de seus constituintes confere ao óleo mais resistência a rancidade oxidativa. Pequenas quantidades de antioxidantes naturais, durante o refino promovem a redução da estabilidade oxidativa. Esta estabilidade oxidativa pode ser rearranjada através de adição adequada de antioxidantes (32,33).

As Tabelas 9 e 10 mostram respectivamente as características físico-químicas e composição graxa do óleo de coco.

Tabela 9 – Características físico-químicas do óleo de coco.

Características Físico-Químicas		
Índices	Unidades	Valores de referência
Peso Específico (25°C)	g/cm ³	0,903 - 0,924
Índice de Refração (40°C)	-	1,448 - 1,450
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	14 - 23
Índice de Saponificação	mg KOH/g	247 - 255
Matéria Insaponificável	%	< 1,0
Acidez, óleo refinado	g de ácido oleico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 5,0

Valores de Referência: RDC N° 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Tabela 10 – Composição graxa do óleo de coco.

Composição de Ácidos Graxos		
Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de referência (%)
Ácido Caprílico	C8:0	2,6 - 7,3
Ácido Cáprico	C10:0	1,2 - 7,6
Ácido Láurico	C12:0	40,0 - 55,0
Ácido Mirístico	C14:0	11,0 - 27,0
Ácido Palmítico	C16:0	5,2 - 11,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,8 - 7,4
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	9,0 - 20,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	1,4 - 6,6

Valores de Referência: RDC N° 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Óleo de dendê (*Elaeis guineensis*)

O óleo de dendê, ou palma, ocupa uma posição de destaque no mercado mundial. No Brasil as plantações estão dispersas nos estados do Pará, Amazonas, Amapá e Bahia.

É bastante utilizado na culinária, mas estudos mostram que o dendê possui grande potencial de aplicação em diversos produtos (27,34).

As Tabelas 11 e 12 mostram respectivamente as características físico-químicas e composição graxa do óleo de dendê.

Tabela 11 – Características físico-químicas do óleo de dendê.

Características Físico-Químicas		
Índices	Unidades	Valores de referência
Peso Específico (25°C)	g/cm ³	0,891 - 0,899
Índice de Refração (40°C)	-	1,454 - 1,456
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	50 - 60
Índice de Saponificação	mg KOH/g	190 - 209
Matéria Insaponificável	%	< 1,2%
Acidez, óleo refinado	g de ácido oleico/100g	< 5,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Valores de Referência: RDC N° 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Tabela 12 – Composição graxa do óleo de dendê.

Composição de Ácidos Graxos			
Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de referência (%)	Valores de referência (%)
Ácido Láurico	C12:0	< 0,4	0,4
Ácido Mirístico	C14:0	0,5 - 2,0	1,0
Ácido Palmítico	C16:0	35,0 - 47,0	38,3
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,6	0,4
Ácido Esteárico	C18:0	3,5 - 6,5	4,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	36,0 - 47,0	43,1
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	6,5 - 15,0	11,6
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	< 0,5	0,2
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0	0,7
Ácido Eicosenóico	C20:1	-	0,1

Valores de Referência: RDC Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

*Wan Nik, W.B. et al. **Thermal stability evaluation of palm oils as energy transport media.** Energy Conversion and Management, 2005 (34)

Óleo de girassol (*Helianthus annuus*)

Este óleo apresenta alta concentração de ácidos graxos insaturados. Atualmente verifica-se a empregabilidade deste óleo como um recurso energético e em lubrificantes, devido à alta concentração de ácido oleico e linoleico.

A composição graxa do óleo de girassol, conforme dados da literatura é de 6,4% de ácido palmítico; 4,1% de ácido esteárico; 25,2% de ácido oleico; 62,7% de ácido linoleico; 0,1% de ácido linolênico; 526 ppm de α -tocoferóis e 7 ppm de γ -tocoferóis, sendo que o Índice de Iodo é de 130,5 g I₂ / 100g (35-37).

As Tabelas 13 e 14 descrevem respectivamente as características físico-químicas e composição graxa do óleo de girassol.

Tabela 13 – Características físico-químicas do óleo de girassol.

Características Físico-Químicas		
Índices	Unidades	Valores de referência
Peso Específico (25°C)	g/cm ³	0,915 - 0,920
Índice de Refração (40°C)	-	1,467 - 1,469
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	110 - 143
Índice de Saponificação	mg KOH/g	188 - 194
Matéria Insaponificável	%	< 1,5%
Acidez, óleo refinado	g de ácido oleico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Valores de Referência: RDC Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Tabela 14 – Composição graxa do óleo de girassol.

Composição de Ácidos Graxos		
Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de referência (%)
	C<14	< 0,4
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	3,0 - 10,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 1,0
Ácido Esteárico	C18:0	1,0 - 10,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	14,0 - 35,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	55,0 - 75,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	< 0,3
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,5
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 0,5
Ácido Behênico	C22:0	< 1,0
Ácido Erúcico	C22:1	< 0,5
Ácido Lignocérico	C24:0	< 0,5
Ácido Nervônico	C24:1	< 0,5

Valores de Referência: RDC Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Óleo de milho (*Zea mays*)

A maior produtividade deste grão está nos estados de São Paulo e Paraná. O óleo de milho contém cerca de 4-5% de óleo, quando comparado ao de soja, mas as novas variações genéticas apresentam cerca de 8% em óleo. O milho apresenta em sua composição graxa maior quantidade de ácidos graxos insaturados, além do amido (15).

O óleo de milho aplicado em associação com os diésteres Bis (2-etilhexil) adipato (DOA) e Bis-(2-etilhexil) sebacato (DOS), oferece alta viscosidade cinemática, ponto de solidificação de -39 °C e ponto de fusão de 218 °C. Destes estudos, uma estabilidade térmica mais alta foi observada para óleo de milho que para óleos associados à diésteres. A instabilidade de termo-oxidativa ocorre em temperaturas mais altas que 350 °C e suas propriedades em temperaturas menores representam desvantagens quanto à aplicação destes como lubrificantes (38).

As Tabelas 15 e 16 mostram respectivamente as características físico-químicas e composição graxa do óleo de milho.

Tabela 15 – Características físico-químicas do óleo de milho.

Características Físico-Químicas		
Índices	Unidades	Valores de referência
Peso Específico (25°C)	g /cm ³	0,917 - 0,925
Índice de Refração (25 °C)	-	1,470 - 1,473
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	107 - 135
Índice de Saponificação	mg KOH/g	187 - 195
Matéria Insaponificável	%	< 3,0%
Acidez, óleo refinado	g ácido oleico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Valores de Referência: RDC N° 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Tabela 16 – Composição graxa do óleo de milho.

Composição de Ácidos Graxos		
Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de referência (%)
Ácido Láurico	C<14	< 0,3
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,1
Ácido Palmítico	C16:0	9,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	0,5 - 4,0
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	24,0 - 42,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	34,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	< 2,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 0,5
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5
Ácido Lignocérico	C24:0	< 0,5

Valores de Referência: RDC Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Óleo de soja (*Glycine Max*)

A soja pertence à família Fabaceae (leguminosa), assim como o feijão, a lentilha e a ervilha. Atualmente em 2010/11 o Brasil continua sendo o segundo maior produtor mundial de soja, com produção de 75 milhões de toneladas, que corresponde a 28 % da safra mundial, estimada em 263,7 milhões de toneladas deste grão (7).

O grande destaque permanece com o Estado de Mato Grosso, que lidera o ranking da produção nacional com um volume estimado em 18,65 milhões de toneladas, seguido pelo estado do Paraná e do Rio Grande do Sul (39).

Convém registrar que o óleo vegetal proveniente do aumento do esmagamento deve ser destinado a atender a demanda adicional gerada pelo

aumento de 4% para 5% da mistura de óleo vegetal ao diesel mineral no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – PNPB (39).

O óleo tem composição graxa rica em poli-insaturados e representa uma fonte energética e de empregabilidade como lubrificantes, pois sua estabilidade oxidativa aumenta com a adição de antioxidantes naturais, tais como o Tertibutil-hidroquinona -TBHQ (06- 40). O óleo de soja constituído de ácido linoleico, o que lhe confere uma sensibilidade a oxidar.

Comparando o óleo de dendê ao óleo de soja, que possui uma alta quantidade de ácidos graxos saturados; sendo assim o óleo de dendê têm maior estabilidade oxidativa que o óleo de soja (41).

As Tabelas 17 e 18 mostram respectivamente as características e composição graxa do óleo de soja.

Tabela 17 – Características físico-químicas do óleo de soja.

Características Físico-Químicas		
Índices	Unidades	Valores de referência
Peso Específico (25°C)	g/c m ³	0,916 - 0,922
Índice de Refração (25°C)	-	1,465 - 1,475
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	120 - 141
Índice de Saponificação	mg KOH/g	180 - 200
Matéria Insaponificável	%	< 1,0%
Acidez, óleo refinado	g ácido oleico/100g	< 0,3
Índice de Peróxido	meq/kg	< 2,0

Valores de Referência: RDC N° 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Tabela 18 – Composição graxa do óleo de soja.

Composição de Ácidos Graxos		
Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de referência (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Ácido Estearico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

Valores de Referência: RDC Nº 482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

3.4. Oxidação de óleos vegetais

Devido à presença de uma quantidade significativa de ácidos graxos com duplas ligações nos óleo vegetal e biodiesel, a estabilidade oxidativa é prejudicada quando exposto ou armazenados em atmosfera de oxigênio e/ou luz ambiente, temperatura, presença de metais e catalisadores (íons metálicos) que promovem a oxidação (42).

Muitas características são alteradas, tais como sabor, coloração, textura e valor nutritivo. Os produtos da oxidação em óleos vegetais são: diferentes tipos de alcoóis, aldeídos, peróxidos, gomas insolúveis, sedimentos, etc.; formados durante períodos de armazenamento e/ou exposição (43).

As alterações desses produtos podem ser classificadas como:

- Auto-oxidação com formação de radicais livres: ocorre a temperaturas abaixo de 100°C, por meio da energia térmica solar (42);

- Oxidação térmica: ocorre na presença de oxigênio e altas temperaturas, há evidências que se pode acelerar o processo nas temperaturas entre 40-60 °C (44);
- Polimerização térmica: ocorre a temperaturas que variam entre 200 e 300 °C, na ausência de oxigênio e com decomposição de peróxidos (45);
- Modificações físicas: modificações nas propriedades de viscosidade, entre outras (46);
- Modificações nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos vegetais (47);
- Hidrólise dos triglicerídeos: resultam na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeos;
- Modificações estruturais dos ácidos graxos destes bio-fluidos (47,48).

Os óleos vegetais se degradam pelos mesmos mecanismos de oxidação que os óleos minerais, porém apresentam velocidade de reação maior, ou seja, muito mais rápido com o oxigênio. Isso acontece pelo fato de os óleos vegetais serem compostos por cadeias de triglicerídeos (ésteres) que possuem insaturações, tendo maior afinidade com radicais de oxigênio em relação aos óleos minerais, que são basicamente uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e naftalênicos (17).

A oxidação dos óleos vegetais descreve mudanças nas estruturas químicas em três processos: (a) ataques oxidativos às posições bis-alílicas da cadeia de ácidos graxos, principalmente em ácidos graxos poli-insaturados com iniciação em presença de metais tais como o Cu, Pb, Fe, ou o Sn ; (b) degradação hidrolítica resulta na formação dos ácidos graxos livres e formação de ésteres, é causada pela reação lipídica na presença de água, de um catalisador ou pela ação de enzimas lípases, ocorrendo geralmente durante o armazenamento dos óleos; (c) processos de eliminação térmica, ou seja, aceleração da formação de hidroperóxidos e peróxidos nos óleos vegetais (43).

A oxidação refere-se a reações em cadeia com formação de radicais livres. Os mecanismos ocorrem em três estágios, como ilustrado na Figura 10:

- Iniciação – formação de radicais livres;
- Propagação – reações com radicais livres;
- Terminação – formação de produtos da reação.

Figura 10 – Processo de oxidação em três estágios: iniciação, propagação e terminação.

Na iniciação, há remoção dos radicais de hidrogênio para formação de radicais livres. O oxigênio diatômico (O_2) presente no óleo é a fonte de radicais livres de peróxido, embora o calor e a presença de metais aceleram um processo de quebra. Na propagação, os radicais livres de peróxidos não possuem a mesma velocidade de reação dos radicais livres de carbono, mas são suficientemente rápidos para formação de hidroperóxidos (ROOH), e o novo radical de carbono continua a reagir com o oxigênio diatômico ou com os próprios radicais originados. Esta reação em cadeia termina quando dois dos radicais livres reagem entre si para a formação de produtos estáveis, gerando produtos finais da oxidação, como os hidroperóxidos e ácidos de longas cadeias moleculares. Os compostos relativamente não reativos formados são hidrocarbonetos, aldeídos e cetonas (24,49).

A estabilidade dos óleos bio-baseados e óleos vegetais são afetadas pela interação com a luz solar, temperaturas submetidas, contaminantes, formação de sedimentos, sendo estas impurezas de origem metálica, o que causam mudanças na coloração e redução de algumas propriedades deste material (43).

O Biodiesel é susceptível a oxidação quando exposto a oxigênio e altas temperaturas, quebra-se as ligações duplas pela reatividade destes óleos com o oxigênio (O_2) presente no ar e/ou água, liberando-se ácidos graxos livres (FFA) provenientes da oxidação secundária. Nos óleos vegetais de soja e dendê contêm uma quantidade de ácidos graxos poli-insaturados, cuja taxa de oxidação é interrompida na presença de prótons metálicos conjugados, isto contribui para o entendimento da instabilidade térmica e oxidativa (50).

O processo de oxidação de óleos bio-baseados e vegetais se divide em uma oxidação primária e secundária, estes geram compostos variados.

Na oxidação primária os produtos da quebra das ligações duplas são predominantes os peróxidos e os hidroperóxidos que podem gerar uma variedade de produtos instáveis provenientes da decomposição destes hidroperóxidos na oxidação secundária (43,50).

Durante o período de oxidação primária, as concentrações de hidroperóxidos remanescentes reagem por determinado período de tempo, que pode ser determinado de acordo com a estabilidade oxidativa e condições a qual estes lubrificantes ou óleos vegetais foram submetidos (43).

Óleos vegetais que contêm maior percentual de ácidos graxos poli-insaturados são mais propensos a oxidação, sendo que a taxa de oxidação para ésteres metálicos dos ácidos oleico (C 18:1), linoleico (C 18:2) e linolênico (C 18:3), é de 1:12:25. A taxa de oxidação dos ácidos graxos insaturados é medida pelo consumo de oxigênio que é proporcional ao número de carbonos bis-alílicos presentes. Em óleos vegetais e minerais, os fatores tais como: a presença de oxigênio, excesso de temperatura, existência prévia de oxidação do material e presença de metais que catalisam a decomposição de hidroperóxidos e são causadores da oxidação primária (43).

Os íons metálicos ou impurezas metálicas presente em óleos vegetais, polímeros e óleos minerais são responsáveis pela baixa estabilidade térmica e fotoquímica na matriz, pois catalisam a decomposição de hidroperóxidos, reativando a energia deste processo e promovendo pequenos intervalos de iniciação e propagação em temperaturas menores (46). Esse mecanismo está demonstrado na Figura 11.

Figura 11 – Reações de iniciação e propagação pela presença de íons metálicos.

Na presença de certos metais e ligas como: Cu, Fe, Ni, Sn e liga de bronze (cobre e estanho) há um aumento na oxidação de óleos vegetais. Knothe e Dunn indicam que a presença mínima de 70 ppm de Cu em óleo de “rapessed” acrescem a oxidação deste biocombustível. O cobre também contribui para a redução do índice de estabilidade oxidativa maior que o ferro e o níquel. O ferro é muito efetivo na decomposição de hidroperóxidos nos ésteres metílicos de óleos vegetais entre 20 a 40 °C; e contribui em um maior do valor de índice de acidez nos ésteres metílicos de soja quando comparado ao cobre (43,46).

Na oxidação secundária, os hidroperóxidos formados decompõem-se para formar aldeídos e estes aumentam a acidez do material, assim como conduzem a formação de pequenas cadeias de ácidos graxos. Estas cadeias de ácidos graxos podem se unir para formar espécies com maior peso molecular, isto é, polimerização oxidativa.

Os compostos oriundos da oxidação secundária são compostos voláteis que são miscíveis; compostos não voláteis identificados como epóxidos que possuem alta viscosidade e alta estabilidade oxidativa; compostos com alto peso molecular que possuem maior viscosidade e reduzem o impacto de lubrificação e finalmente os ácidos graxos livres que apresentam melhoramentos nas propriedades de lubrificação e menor estabilidade à oxidação (50).

Encontra-se um acréscimo de viscosidade em óleos com maiores concentrações de ácido linolênico, que aqueles com altas concentrações de ácido oleico (43).

Os ácidos graxos livres (FFA) têm um efeito significativo na oxidação secundário de determinado óleo. A oxidação dos ácidos oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3) com seus correspondentes ésteres metílicos e ácidos graxos livres apresentou maior instabilidade oxidativa que seus ésteres correspondentes (43).

Oxidação térmica está definida como a taxa de reação de oxidação, para qual se geram aumentos do peso molecular deste óleo analisado devido à exposição de temperaturas elevadas. Em temperaturas suficientemente altas, os radicais metílicos interrompem estruturas poli-insaturadas de olefinas e iniciam a isomerização de estruturas conjugadas mais estáveis.

Os resultados desta reação de oxidação térmica são a formação de compostos como os aldeídos (originados da decomposição de hidroperóxidos) ou compostos poliméricos de alto peso molecular (oriundos de radicais de peróxidos), estes aumentam a viscosidade do óleo.

Um estudo investigativo sobre os efeitos do aumento de temperatura do óleo sobre o índice de estabilidade oxidativa (OSI), indicam a aceleração de reações de oxidação e decréscimo dos níveis de índice de estabilidade de óleos (OSI) e de índices de ésteres metílicos em ácidos graxos (FAME) (43).

Estuda-se a dependência da temperatura em um determinado período de indução de oxidação usando-se a equação de Arrhenius nos óleos vegetais. As

mudanças de viscosidade e concentração de ácidos graxos insaturados com a formação de cristais na fase líquida de triacilgliceróis indicam que a equação de Arrhenius descreve a dependência da temperatura com a taxa de reação na análise da oxidação lipídica (51,52).

A oxidação de óleos vegetais e fluidos compostos por seus derivados aumentam a viscosidade quando se altera a temperatura como descrito pela relação de Arrhenius, e quando submetidos a temperaturas elevadas a oxidação também é agravada pela presença de íons de ferro e cobre. Em pesquisas recentes, investigadores concluem que o óleo de soja possui taxa de oxidação maior que o óleo de petróleo e seus derivados (42,43).

Schneider e Kodali fazem uma boa aproximação para oxidação de óleos vegetais diferentes envolvendo sua composição graxa em análises de cromatografia gasosa e relativa reatividade oxidativa destes. Nesta avaliação as quantidades molares de cada componente são multiplicadas pela relativa reatividade de oxidação, sendo que a taxa relativa de oxidação aumenta com a conjugação de ligações duplas. A ordem de estabilidade relativa à oxidação segue como descrita: ácido esteárico (1) < oleico (10) < linoleico (100) < linolênico (200) (17,53).

A Figura 12 ilustra tal comportamento.

Figura 12 – Taxa de oxidação relativa devido ao número de duplas ligações nos ácidos graxos.

A estabilidade oxidativa dos óleos depende do grau de insaturação de suas moléculas, ou seja, da poliinsaturação presente nas moléculas do fluido vegetal (43).

Os fatores mais comuns que influenciam a taxa da oxidação dos lipídeos em um fluído são:

- Qualidade do óleo ou gordura utilizado na fabricação do produto;
- Quantidade de ligações duplas e/ou ácidos graxos poli-insaturados e conjugação entre elas;
- Condições usadas na fabricação do produto;
- Condições de armazenamento (calor, luz, empacotamento);
- Área de superfície exposta ao oxigênio da atmosfera;
- Presença de metais de transição;

- Concentração de enzimas (lípsases) ativas;
- Aplicação de aditivos apropriados sintéticos ou naturais;
- Mudanças estruturais na composição química e modificações genéticas;
- Presença de componentes químicos oxidados.

Os parâmetros de estudo da estabilidade oxidativa, baseiam-se em:

(a) Índice de iodo, técnica muito comum e muito utilizada para determinar a magnitude de insaturação de ácidos oleicos e seus ésteres. Entretanto, o índice de iodo não é necessariamente um bom método para avaliar a estabilidade, pois a estabilidade depende da posição das ligações duplas presentes. Comprovou-se que o OSI (Índice de estabilidade oxidativa) de vários ésteres metílicos de ácidos graxos correlaciona-se as BAPE (posições bis-alílicas equivalentes) (54);

(b) Viscosidade, esta aumenta de acordo com o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos e conforme o grau de saturação destas moléculas. Os ácidos graxos livres que correspondem aos ésteres metílicos e etílicos são os responsáveis pelas altas viscosidades. As instaurações influenciam a viscosidade, sendo que as configurações *cis* contribuem para decréscimo da viscosidade e as configurações *trans* têm menores influencias neste parâmetro. Com a formação de ácidos graxos livres e isomerização das ligações duplas aumenta-se o peso molecular dos produtos finais, em consequência aumenta-se a viscosidade do material e sua oxidação (43,45);

(c) Índice de peróxidos é menos satisfatório para avaliar a oxidação, pois este parâmetro tende a aumentar na oxidação primária e depois diminuir, devido formação de produtos de oxidação secundária (43);

(d) Índices estruturais: As posições alílicas equivalentes (APE) são quantificadas pelos carbonos alílicos de ácidos graxos, assumindo que toda insaturação de poli-olefinas é um radical metileno. As posições bis-alílicas equivalentes (BAPE) são quantificadas pelo número de carbonos alílicos duplos presentes. Correlaciona-se APE e BAPE com o índice de estabilidade

oxidativa e índice de peróxidos. A quantidade de índices estruturais e antioxidantes naturais em óleos vegetais e fluidos diferem com o processo de destilação de biodiesel e localidades onde fora produzido (43);

(e) Taxa relativa de oxidação: Conforme já descrito anteriormente, a estabilidade oxidativa dos óleos depende do grau de insaturação de suas moléculas, ou seja, da poliinsaturação presente nas moléculas do fluido vegetal. As quantidades molares de cada componente são multiplicadas pela relativa reatividade de oxidação, sendo que a taxa relativa de oxidação aumenta com a conjugação de ligações duplas (17,53). A ordem da taxa relativa à oxidação, estabelecendo os valores para cada ácido graxo segue como descrita: ácido esteárico/palmitico (1) < oleico (10) < linoleico (100) < linolênico (200);

(f) Impacto de compostos sulfurados: Durante o processo de refino e processamento dos óleos, pequenas quantidades de compostos organo-sulfurados são adicionadas e atuam como indicadores de qualidade e predizem o desempenho de lubrificantes. Historicamente, altas concentrações destes compostos contribuem para a estabilidade oxidativa e bom desempenho de fricção em motores. Compostos organo-sulfurados reduzem a taxa de oxidação em altas temperaturas. Os testes usados para verificação de oxidação e suas implicações, baseia-se em Rotary Bomb Oxidation Test - RBOT, segundo a norma ASTM D 2272-78: Oxidation Stability-Rotating Vessel Cloud Point of Petroleum Oils (24,48);

(g) Reatividade de compostos a base de nitrogênio: Encontrados em fluidos, estes compostos aceleram a oxidação e diminuem o tempo de vida dos lubrificantes. Derivados de piridinas em pequenas concentrações (cerca de 10 ppm) aceleram a instabilidade oxidativa, estas taxas de oxidação são analisados, segundo RBOT em ASTM D 2272-78 (49);

(h) Olefinas: em pequenas concentrações estes compostos são reativos, especialmente em altas temperaturas. Na presença de raios ultravioleta (UV),

estes compostos se polimerizam formando produtos com altos pesos moleculares que modificam a coloração do fluido e precipitam sedimentos (50).

A estabilidade oxidativa dos fluidos com e sem a adição de antioxidantes pode ser determinada usando-se o Método Rancimat. Este método é especificado de acordo com a norma EN14112 (2003) - *Determination of Oxidation Stability* (accelerated oxidation test). O período de indução é determinado através das medidas de condutividade e formação de ácidos voláteis (24).

Os óleos vegetais podem ser estabilizados pelos mesmos tipos de aditivos que os óleos minerais. Assim, a oxidação pode ser significativamente reduzida pelo uso de antioxidantes que atuam como estabilizadores da reação oxidativa (55,56).

3.5. Antioxidantes

Os antioxidantes são substâncias químicas que inibem o processo de oxidação, e prolongam o processo de indução (57).

Os tipos de antioxidantes utilizados promovem a quebra das cadeias de ácidos graxos (antioxidantes de base fenólica e amino-tipos) e decomposição com hidroperóxidos. Para conseguir uma estabilidade oxidativa em óleos vegetais são adicionados antioxidantes como aminas, antioxidantes de base fenólica, antioxidantes amino-aromáticos e concentrações de outros estabilizantes, cuja função é absorver o radical livre para formar um radical estável (24,58).

Os decompositores de peróxidos são antioxidantes secundários, sendo constituídos por enxofre, que incluem sulfetos ou poli-sulfetos e compostos fosfóricos, incluindo fosfatos e o tio-fosfatos (ZDDP, alquil fosfatos, entre outros).

Os mecanismos destes decompositores de peróxidos baseiam-se em destruir os peróxidos ou hidroperóxidos e transformá-los em alcoóis e água (43).

Em geral, os antioxidantes são substâncias que impedem ou diminuem a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, alcoóis, cetonas, dímeros e polímeros, produtos formados por termo-oxidação de óleos e gorduras, inibindo a etapa inicial de auto-oxidação, a formação de radicais livres, removendo-os do meio (58).

Os antioxidantes são divididos em naturais e sintéticos:

Os antioxidantes naturais utilizados são o tocoferol (vitamina E), ácido ascórbico (vitamina C), beta caroteno (vitamina A) e flavonoides (59). Os antioxidantes sintéticos em sua maioria constituem-se com base fenólica, tais como o ácido gálico (GA), galato de propila (PG), butil hidroxi-anisol (BHA), butil hidroxi-tolueno (BHT), terbutil hidroxi quinona (TBHQ), entre outros. Estas formas de antioxidantes sintéticos e naturais quando combinadas apresentam ótimos resultados em suas propriedades lubrificantes e de viscosidade (57-59).

As Figuras 13 e 14 apresentam as estruturas moleculares de antioxidantes naturais e sintéticos, respectivamente.

Figura 13 – Antioxidantes naturais: a) Tocoferol; b) ácido ascórbico e c) beta caroteno.

Figura 14 – Antioxidantes sintéticos: a) estrutura molecular do BHA; b) estrutura molecular do BHT; c) estrutura molecular do galato de propila e d) estrutura molecular do tertibutil hidroquinona - TBHQ.

Vitamina E é naturalmente o termo coletivo para um grupo de tocoferóis tocotrienóis. Em 1936, o α -tocoferol foi isolado de óleo de germe de trigo e sua fórmula química (C₂₉H₅₀O₂) foi estabelecida. Os tocoferóis e tocotrienóis são substâncias que possuem estrutura química básica semelhante. Eles são derivados de um anel 6-cromanol e a diferença entre os tocoferóis (cadeia lateral saturada) e os tocotrienóis é que estes apresentam a cadeia de hidrocarbonetos insaturada com três insaturações. O tocoferol e tocotrienol são nomeados α , β , γ , e δ que dependem da posição das substituições de metil pertencentes ao anel aromático de cromanol (59).

Os tocoferóis e tocotrienóis são combinações viscosas em temperatura ambiente; de coloração amarela; insolúveis em água, mas miscíveis em solventes de apróticos. São encontrados em grãos de sementes, nozes, óleos de leguminosas, frutas, legumes verdes, carne, peixe, leite e ovos, entre outros produtos. Os tocoferóis estão principalmente presentes em óleo de sementes,

gorduras, carnes e partes verdes de plantas mais altas, considerando que os tocotrienóis são principalmente encontrados no germe e farelo de trigo e em certas sementes e cereais. Os mais abundantes antioxidantes naturais em óleos vegetais são o α e γ -tocoferóis, estes podem inibir a oxidação de lipídeos em alimentos e podem fazer parte de sistemas biológicos; o α -tocoferol tem maior atividade antioxidante em seres vivos, animais (mamíferos) e humanos. Os óleos de dendê, milho, soja e algodão possuem altos níveis de antioxidantes naturais (59).

As atividades de antioxidantes naturais devido à capacidade de doar hidrogênios fenólicos para radicais livres de lipídeos retardam o autocatálise dos processos de peroxidação. As eficiências encontradas em antioxidantes são descritas em ordem crescente: γ -tocoferol > δ -tocoferol > α -tocoferol. (59)

O ácido L- ascórbico, álico gálicos, alcoóis, antioxidantes fenólicos, ácido cítrico, lipídeos modificados com EDTA, etc.; quando adicionado em óleos vegetais contribuem como otimizadores das propriedades antioxidantes em tocoferóis pré-existentes (17).

Geralmente adicionam-se aditivos em óleos vegetais (in natura) para seu armazenamento e transporte, sendo o ácido cítrico ou quelantes como o EDTA. Em óleos vegetais com concentrações $\geq 0,1$ ppm de metais ou complexos metálicos, adiciona-se ácido fosfórico e blendas ativas que os absorvem. Os ácidos usados como quelantes de metais são: ácido ascórbico, tartárico, EDTA (Etilenodiamina tetra-acético) (60).

Os antioxidantes sintéticos são adicionados em óleos ou biodiesel para aumentar sua estabilidade, embora provoquem efeitos diferentes não afetam as propriedades físicas como viscosidade, densidade, resíduos de carbono exceto o índice de acidez, pois este é ligeiramente afetado pela adição de antioxidantes sulfurados. O TBHQ em comparação ao BHA e BHT, exibiu maior potencial de estabilidade oxidativa quando aplicado em alguns óleos vegetais tais como o óleo de dendê, soja e girassol, com limitações de efetividade da estabilidade

oxidativa em 50 °C, pois estes podem sofrer mudança de coloração e processos de foto-oxidação (43,60).

Fluidos industriais de base mineral normalmente contêm aditivos, com a finalidade de se obter estabilidade oxidativa, lubricidade, redução de espumas entre outras. A presença de sedimentos metálicos originados de processos corrosivos pode afetar as propriedades toxicológicas e de biodegradabilidade do fluido (17,46).

3.5.1. Ésteres Sintéticos

Os ésteres são normalmente obtidos pela reação entre um ácido carboxílico e em álcool.

Apresenta um grupo , o que lhes confere polaridade.

Como suas moléculas não fazem ligação de hidrogênio entre si, os pontos de ebulição e fusão destes compostos são inferiores aos dos alcoóis e ácidos carboxílicos que possuem massa molecular aproximada. Os ésteres são líquidos que possuem massa molécula menor, à medida que sua massa molecular aumenta por fatores externos, tais como temperatura ou adição de outros constituintes; estes passam gradativamente de líquido oleosos e viscosos para tornarem-se sólidos, ou próximos da solidificação.

Os ésteres sintéticos apresentam uma boa estabilidade térmica e podem substituir o glicerol em muitas aplicações. Há exemplos, onde o desempenho é melhorado em produtos onde o glicerol, foi substituído por outros polióis, como o trimetil-propano (TMP), o neopentil-glicol (NPG), o pentaeritritol (PE), entre outros; alguns destes ésteres exibem estabilidades térmicas favoráveis, boas condições de lubrificação e inibição de corrosão em peças metálicas. Um

exemplo do uso de NPG é em aplicações de lubrificantes. Os derivados de PE associados a ácidos carboxílicos são aplicados como gases para turbinas e o éster TMP associados ao ácido oleico é aplicado como fluidos hidráulicos. Estes ésteres bio-baseados possuem boa biodegradabilidade, moderada estabilidade oxidativa, altas viscosidades a níveis medianos de custo, sendo de grande uso e aplicabilidade (17,61).

O subgrupo destes materiais é chamado complexo esterificado ou oligo-ésteres, que resultam de polióis e misturas de ácidos: mono-, di- e tri carboxílico (17).

Abaixo na Figura 15 estão representadas as estruturas moleculares de ésteres sintéticos comentados:

Figura 15 – Ésteres de Trimetil-propano (TMP), Pentaeritritol (PE) e Neopentil-glicol (NPG).

Os diésteres são sintetizados, a partir de ácidos di-carboxílicos e alcoóis monovalentes sem a necessidade para solvente ou catalisador. Estes ácidos di-carboxílicos derivam de fontes naturais, como ozonólises de ácido oleico, ácido sebáceo ou dímeros de ácidos graxos, ácido iso-esteárico, ácido adiposo e maleico ou por ácidos derivados de petróleo (17,62).

Conforme descrito na literatura, descobriu-se que quanto maior o comprimento da cadeia localizada no meio da cadeia ramificada do éster e no fim da cadeia obtém-se influências positivas nas propriedades de diésteres em baixas temperaturas. A estabilidade oxidativa é melhorada quando o comprimento de cadeia localizada entre o éster é diminuída e quando maior for o

comprimento da cadeia localizada na terminação do éster. Estes diésteres são úteis no emprego em óleos industriais bio-baseados, aditivos de combustíveis, entre outros (62).

3.6. Biodegradabilidade

Biodegradabilidade não só é uma propriedade ou característica de uma substância, mas também um sistema que determina as condições de um material ou substância ser biodegradada. Quando um material é liberado no ambiente, seu destino depende de uma gama de processos físico-químicos e sua interação com organismos vivos, sendo que a combinação mais estável do carbono é o gás carbônico. Todas as combinações orgânicas mais reduzidas são termodinamicamente instáveis e são atacadas fortuitamente por enzimas microbianas, contanto que estas tenham uma semelhança estrutural aos substratos (63).

Os óleos minerais e derivados são difíceis de biodegradar e podem acarretar sérios problemas ambientais quando não descartados adequadamente, devido à presença de compostos orgânicos tóxicos e altamente poluentes.

Existe uma constante preocupação com o uso de produtos derivados de petróleo e o impacto ambiental causado, motivando pesquisadores a buscar fluídos ambientalmente aceitáveis, ou seja, biodegradáveis. Estes fluídos são de origem sintética, tais como os ésteres sintéticos, aditivos diversificados e de origem vegetal oriundos das sementes e frutos das plantas, que representam fontes renováveis de energia e reduzem a dependência e extração do petróleo. Os benefícios destes fluidos ambientalmente aceitáveis incluem: menor toxicidade, menor poluição (ar, água e solo) e maior facilidade de obtenção e degradação devido a sua alta biodegradabilidade (17,53).

Atualmente existem vários padrões nacionais e internacionais para quantificação de biodegradabilidade e centros de pesquisas que determinam e a

regulamentam de acordo com a Norma ASTM D6006-97a: Standard Guide for Assessing Biodegradability of Hydraulic Fluids, 2008.

O interesse por fluídos biodegradáveis tem influência com sua alta proporção biodegrada, sendo que resíduos de óleos lubrificantes minerais, precipitam e geram gases e compostos voláteis no aquecimento em uso destes como meios de resfriamento. A Tabela 19 mostra os valores do teste de biodegradabilidade para óleos (63).

Tabela 19 – Resultados dos testes de biodegradabilidade em diferentes tipos de fluidos.

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

Fonte: HAROLD, S. **Biodegradability**: Review of the Current Situation. Lubrizol Corporation, 1993.

3.7. Ecotoxicidade

A toxicidade de lubrificantes, aditivos e combustíveis tende a produzir efeitos bioquímicos ou fisiológicos adversos em organismos vivos. Assim como nos testes de biodegradabilidade, os critérios de toxicidade devem ser obedecidos evitando futuras contaminações aos seres vivos (64).

O desenvolvimento e o uso de bio-fluidos lubrificantes devem ser incentivados, reduzindo assim os problemas relacionados ao meio ambiente, como a poluição de lençóis freáticos e ambientes terrestres (65).

3.8. Tratamento térmico e características de resfriamento dos meios fluidos

Os aços e outras ligas metálicas exibem grande variedade de propriedades dependendo da sua composição microestrutural e das fases presentes. A sua microestrutura e, portanto, as suas propriedades podem ser modificadas por tratamento térmico.

O tratamento térmico refere-se ao processo de aquecimento de uma peça por um determinado tempo, em temperatura adequada com posterior resfriamento em meio conveniente, com o objetivo de modificar a sua microestrutura, alterando, portanto, as suas propriedades mecânicas. Dentre os tratamentos térmicos, a têmpera é um dos mais utilizados na indústria por proporcionar aos aços, características de alta dureza e resistência mecânica.

No caso dos aços, o tratamento térmico de têmpera consiste no aquecimento até a temperatura de austenitização, seguido de um rápido resfriamento que dá origem a uma estrutura metaestável bastante dura e frágil, a martensita. Essas transformações estão relacionadas à temperabilidade do aço que se relaciona a facilidade de formação da martensita e da taxa de resfriamento do meio refrigerante utilizado. Após a têmpera normalmente um tratamento térmico de revenimento proporcionará a obtenção da martensita revenida, com diminuição da fragilidade.

Para controle da taxa de resfriamento de modo a temperar o aço, utiliza-se diferentes meios de têmpera, com diferentes capacidades de extração de calor, sendo os mais utilizados: a água, a salmoura, o óleo, o ar, soluções de polímeros, soda cáustica e outros sais, etc. Quanto mais rápido for o meio de resfriamento (maior severidade), maior potencial de transformação martensítica. Entretanto altas velocidades de resfriamento estão associadas a severos choques térmicos e, por isso, maior propensão ao aparecimento de trincas e distorções.

Os óleos são muito empregados na indústria do tratamento térmico, pois proporcionam menores níveis de distorções na peça temperada, havendo a diminuição no gradiente de temperatura entre a superfície e o centro da peça (fator relacionado à geometria da peça).

A maioria dos óleos de têmpera apresentam taxas de resfriamento menores que as obtidas por outros meios, tais como a água, a salmoura, e certas soluções aquosas de polímeros. Normalmente, as faixas de temperatura de trabalho dos óleos estão entre 60 °C e 80 °C, pois em temperatura mais elevadas promovem o envelhecimento (oxidação térmica). Há ainda os óleos de martêmpera que são utilizados em temperaturas maiores, em torno de 120°C e, por isso, possuem aditivos especiais.

Fluidos a base de óleos vegetais tem sido propostos também como meios de resfriamento para aplicação em tratamentos térmicos (66,67).

Assim é importante que se conheça a capacidade de extração de calor desses fluidos, bem como os mecanismos de resfriamento quando em contato com o metal aquecido.

No tratamento térmico de tempera são necessários que se resfriem rapidamente os componentes, a partir de temperaturas da ordem de 800 °C a 1100 °C. Normalmente em meios fluidos vaporizáveis, quando a peça quente é mergulhada no meio líquido há uma sucessão de mecanismos de resfriamento, à medida que se decai a temperatura da peça, como ilustrado na Figura 16 (68,69).

Figura 16 – Curva e taxa de resfriamento identificando as fases de resfriamento em meio líquido.

Pode-se observar que há formação de três estágios distintos (68,69):

- Filme de Vapor (“Full-film Boiling stage”): Neste estágio forma-se a um filme de vapor devido às altas temperaturas na interface entre o fluido e a peça. A troca de calor nesse estágio é baixa, pois a camada de vapor funciona como um isolante térmico.
- Nucleação de bolhas (“Nucleate Boiling stage”): No início desse estágio ocorre a máxima transferência de calor. Nessa fase, a camada de vapor se rompe ao redor da peça, e quando estas explodem, expulsam a camada de fluido superaquecida da interface entre o líquido refrigerante e a peça, fazendo com que essas camadas superaquecidas se misturem com o restante do fluido, o que libera espaço para a reconstituição de uma nova camada líquida mais fria que a anterior.
- Convecção: Neste último estágio ocorre o fenômeno de convecção puro propriamente dito. A transferência de calor depende do coeficiente h (W/m^2K) de convecção e é regido pela equação convencional para esse tipo de transferência de calor, $q = h \times A \times \Delta T$, onde q (W) é a taxa de resfriamento, A

é a área onde ocorre a transferência de calor e ΔT (K) é a diferença de temperatura entre o meio e a peça.

A presença e duração desses estágios são características da temperatura e do grau de agitação do banho e da sua composição química.

A Figura 17 ilustra as diferenças entre o comportamento dos diferentes fluidos.

Figura 17 – Representação comparativa dos diferentes mecanismos de resfriamento exibidos entre (i) o óleo de soja e a água e (ii) o óleo de soja e o óleo mineral.

Na Figura 17, representou-se (i) o comportamento das curvas de resfriamento do óleo de soja em comparação à curva realizada com água que promove um resfriamento brusco e (ii) o comportamento da curva de resfriamento do óleo mineral Lubrfort Temp 2A que apresenta os três estágios das fases de resfriamento em meio líquido, comparada ao óleo vegetal que apresenta somente os dois últimos estágios com uma taxa de resfriamento menor (71).

É altamente desejável que a etapa de formação do filme de vapor seja mais breve possível, pois a sua presença está associada ao aparecimento de problemas na têmpera, como o aparecimento de trincas e distorção no componente submetido ao resfriamento (70).

Outra característica importante dos fluidos de resfriamento é seu comportamento no remolhamento da superfície da peça sendo resfriada. Durante a sucessão das etapas de resfriamento alguns fluidos apresentam uma ruptura gradativa da camada de vapor, com isso, as três etapas de resfriamento estarão presentes num dado momento, até que toda a superfície esteja no estágio convectivo. O tempo em que se inicia a ruptura da camada até que ela termine totalmente é chamado de tempo de remolhamento (72,73).

Quanto menor o tempo de remolhamento, menor a probabilidade de distorções no componente. Nesse sentido é possível explicar a importância da agitação nos processos de têmpera, embora também se possa verificar o remolhamento sem agitação do meio líquido (72).

A Figura 18 ilustra o comportamento de remolhamento do óleo de soja sem agitação com a superfície da sonda metálica.

Figura 18 – Ensaio de Resfriamento para o óleo de soja, identificando os tempos de remolhamento (71).

Assim o conhecimento do desempenho em resfriamento destes fluidos é de fundamental importância, por meio de análises de molhamento e remolhamento. Pois se o resfriamento é dependente da composição das formulações dos fluídos, é fundamental que se verifique a influência dos aditivos nessa característica e também em variações relacionadas às diferentes composições dos óleos vegetais.

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras de óleos vegetais

Para este trabalho foram selecionadas oito amostras de óleos vegetais diferentes, sendo estas:

- Óleo de algodão¹ (*Gossypium herbaceum*);
- Óleo de amendoim¹ (*Arachis hypogea*);
- Óleo de canola² (*Brassica campestris*);
- Óleo de coco¹ (*Cocos nucifera*);
- Óleo de dendê¹ (*Elaeis guineensis*);
- Óleo de girassol² (*Helianthus annuus*);
- Óleo de milho² (*Zea mays*);
- Óleo de soja² (*Glycine Max*).

Os óleos vegetais utilizados neste trabalho são comestíveis, e os óleos de canola, girassol, milho e soja foram comprados diretamente em mercados da região de São Carlos – SP.

Os óleos de algodão extra-refinado, amendoim, coco refinado e dendê em flor foram comprados em distribuidora¹.

Os óleos vegetais de coco, dendê e soja foram analisados associados com os diésteres em proporções de 2,5% e 5,0% (m/m) na condição sem oxidação. Desses óleos somente o óleo de soja e suas formulações foi submetido ao processo de envelhecimento acelerado.

---

¹ Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais Ltda., São Bernardo do Campo - SP

² Liza, Cargill Agrícola S.A., Mairinque – SP

4.2. Amostras de diésteres

Foram selecionados três aditivos antioxidantes (diésteres):

- Bis(2-etilhexil) adipato³ [99%] - DOA;
- Bis(2-etilhexil) sebacato³ [≥ 97%] - DOS;
- Diiso tridecil adipato⁴ - DITA.

Estes diésteres sintéticos foram selecionados devido a sua biodegradabilidade e alta compatibilidade com os óleos vegetais, com o intuito de alcançar as viscosidades desejadas na aplicação desses fluídos como lubrificantes industriais (74).

As Figuras 19, 20 e 21 mostram as estruturas moleculares e as Tabelas 20, 21 e 22 trazem as informações pertinentes a cada um dos diésteres utilizados.

Figura 19 – Estrutura do Bis (2-etilhexil) adipato.

Tabela 20 – Informações referentes ao diéster Bis (2-etilhexil) adipato.

Informações sobre o diéster sintético	
Sinônimos	Bis (2-etilhexil) adipato, Bis(2-ethylhexyl) adipate, Adipic acid di(2-ethylhexyl) Ester -DOA
Fórmula Geral	$C_{22}H_{42}O_4$
Fórmula Química	$[-CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)-]$
Massa Molar	370,57 g/mol
Densidade	0,925 g/cm ³ , 20 °C
Número CAS	103-23-1

³ Sigma Aldrich Brasil Ltda., São Paulo - SP

⁴ Dhaymers Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda., Taboão da Serra - SP

Figura 20 – Estrutura do Bis (2-etilhexil) sebacato.

Tabela 21 – Informações referentes ao diéster Bis (2-etilhexil) sebacato.

Informações sobre o diéster sintético	
Sinônimos	Bis (2-etilhexil) sebacato, Bis(2-ethylhexyl) sebacate, Dioctyl sebacate
Fórmula Geral	$C_{26}H_{50}O_4$
Fórmula Química	$[-(CH_2)_4CO_2CH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3(CH_3)-]_2$
Massa Molar	426,68 g/mol
Densidade	0,914 g/cm ³ , 20 °C
Número CAS	122-62-3

Figura 21 – Estrutura do Diiso tridecil adipato.

Tabela 22 – Informações referentes ao diéster Diiso tridecil adipato.

Informações sobre o diéster sintético	
Sinônimos	Di iso tridecil adipato, Di iso trydecil adipate, di 2- adipato de tridecila, Adipato de Diisotridecila
Fórmula Geral	$C_{32}H_{62}O_4$
Fórmula Química	$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2O_2C(CH_2)_{14}CO_2CH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]$
Massa Molar	510,5 g/mol
Densidade	0,907 g/cm ³ , 20 °C
Número CAS	26401-35-4 ou 16958-92-2

4.2 Métodos

Serão apresentados os procedimentos iniciais, os equipamentos e análises realizadas e desenvolvidas no decorrer do trabalho.

4.2.1. Preparação das Formulações

Neste processo de preparação das amostras foi reservada uma quantidade de 5 litros de cada um dos óleos vegetais adquiridos, e foram estudados nesta condição, denominada neste trabalho de “estado puro”.

As formulações foram também preparadas usando a quantidade de 5 litros dos óleos vegetais de coco, dendê e soja com adição de diésteres, nas proporções de 2,5% e 5,0% (m/m), conforme já mencionado. Para facilitar a mistura, o óleo foi pré-aquecido na temperatura de 40 °C e a agitação manual permitiram uma melhor homogeneidade da mistura.

Os óleos vegetais de coco, dendê e soja foram analisados associados com os diésteres: Bis (2-etilhexil) adipato, Bis (2-etilhexil) sebacato e Diiso tridecil adipato; em proporções de 2,5% e 5,0% (m/m).

Nesses óleos o estudo foi feito somente na condição “não oxidado”, enquanto que no óleo de soja e suas formulações, o estudo foi feito também na condição oxidada.

Para facilitar a apresentação dos resultados, optou-se pela seguinte nomenclatura:

- Diéster Bis (2-etilhexil) adipato: DOA;
- Diéster Bis (2-etilhexil) sebacato: DOS;
- Diéster Diiso tridecil adipato: DITA.

As proporções de adição de diésteres foram colocadas entre parênteses, precedidas da nomenclatura do mesmo.

As amostras de óleos vegetais em seu “estado puro” foram denominadas pelos seus respectivos nomes. As formulações dos óleos de coco, dendê e soja com adição de diésteres, foram denominadas nominalmente acrescentando as abreviações dos diésteres e as proporções empregadas. As formulações com o óleo de soja com adição dos diésteres do trabalho submetidas à oxidação por envelhecimento acelerado foram denominadas pelo nome do óleo vegetal seguido de uma abreviação para envelhecimento (oxidado) e acrescido ao diéster e a proporção correspondente, sendo identificado o tempo de oxidação em horas, para as diferentes análises. Os óleos vegetais em seu “estado não oxidado” e as formulações com adição dos diésteres sintéticos serão descritas, de acordo, com as especificações da Tabela 23.

Tabela 23 – Nomenclatura referente às amostras formuladas.

Óleos vegetais (com adição de diésteres)	Concentração de diésteres	Nomenclatura
Óleo de Coco + Bis (2-etilhexil) adipato	2,5 % (m/m)	Coco + DOA (2,5 %)
Óleo de Coco + Bis (2-etilhexil) adipato	5,0 % (m/m)	Coco + DOA (5,0 %)
Óleo de Coco + Bis (2-etilhexil) sebacato	2,5 % (m/m)	Coco + DOS (2,5 %)
Óleo de Coco + Bis (2-etilhexil) sebacato	5,0 % (m/m)	Coco + DOS (5,0 %)
Óleo de Coco + Diiso tridecil adipato	2,5 % (m/m)	Coco + DITA (2,5 %)
Óleo de Coco + Diiso tridecil adipato	5,0 % (m/m)	Coco + DITA (5,0%)
Óleo de Dendê + Bis (2-etilhexil) adipato	2,5 % (m/m)	Dendê + DOA (2,5 %)
Óleo de Dendê + Bis (2-etilhexil) adipato	5,0 % (m/m)	Dendê + DOA (5,0 %)
Óleo de Dendê + Bis (2-etilhexil) sebacato	2,5 % (m/m)	Dendê + DOS (2,5 %)
Óleo de Dendê + Bis (2-etilhexil) sebacato	5,0 % (m/m)	Dendê + DOS (5,0 %)
Óleo de Dendê + Diiso tridecil adipato	2,5 % (m/m)	Dendê + DITA (2,5 %)
Óleo de Dendê + Diiso tridecil adipato	5,0 % (m/m)	Dendê + DITA (5,0 %)
Óleo de Soja + Bis (2-etilhexil) adipato	2,5 % (m/m)	Soja + DOA (2,5 %)
Óleo de Soja + Bis (2-etilhexil) adipato	5,0 % (m/m)	Soja + DOA (5,0 %)
Óleo de Soja + Bis (2-etilhexil) sebacato	2,5 % (m/m)	Soja + DOS (2,5 %)
Óleo de Soja + Bis (2-etilhexil) sebacato	5,0 % (m/m)	Soja + DOS (5,0 %)
Óleo de Soja + Diiso tridecil adipato	2,5 % (m/m)	Soja + DITA (2,5 %)
Óleo de Soja + Diiso tridecil adipato	5,0 % (m/m)	Soja + DITA (5,0 %)
Óleo de Soja Envelhecido (0, 24 e 48 horas)	Concentração de Diésteres	Nomenclatura
Óleo de soja + Bis (2-etilhexil) adipato	2,5 % (m/m)	Soja Oxidado + DOA (2,5%)
Óleo de soja + Bis (2-etilhexil) adipato	5,0 % (m/m)	Soja Oxidado + DOA (5,0%)
Óleo de soja + Bis (2-etilhexil) sebacato	2,5 % (m/m)	Soja Oxidado + DOS (2,5%)
Óleo de soja + Bis (2-etilhexil) sebacato	5,0 % (m/m)	Soja Oxidado + DOS (5,0%)
Óleo de soja + Diiso tridecil adipato	2,5 % (m/m)	Soja Oxidado + DITA (2,5 %)
Óleo de soja + Diiso tridecil adipato	5,0 % (m/m)	Soja Oxidado + DITA (5,0 %)

4.2.2. Caracterização dos Óleos Vegetais

Os diferentes ácidos graxos, presentes nas amostras dos óleos vegetais são quantificados por análises fornecidas pelo laudo de análise laboratorial das empresas fabricantes. Os óleos vegetais estudados apresentam uma substancial variação em sua composição de ácidos graxos.

Segundo Schneider, a relativa taxa de oxidação é proporcional à composição de cada um dos ácidos graxos, sendo esta quantificada pela conjunção de cada uma das ligações duplas presentes na estrutura oleica (15,53). A ordem da taxa relativa à oxidação aumenta com as insaturações presentes, obedecendo ao seguinte: ácido esteárico (1) < oleico (10) < linoleico (100) < linolênico (200)

O percentual de oxidação relativa mostrado na Tabela 25 foi calculado utilizando as seguintes equações, demonstradas abaixo:

O cálculo da oxidação relativa dos óleos vegetais é estabelecido por uma relação entre a quantidade do ácido graxo no óleo dividida pela quantidade de massa (100 gramas) de cada amostra para determinar a quantidade de mols do ácido graxo em questão sobre o peso molecular do mesmo, isto é verificado para os todos os ácidos: ácidos graxos saturados (esteárico e palmítico) e para os ácidos graxos insaturados (oleico, linoleico e linolênico).

A seguinte equação expressa o cálculo para obtenção da quantidade de mols dos ácidos graxos presentes em cada amostra (100 g) de óleo vegetal para todos os ácidos, efetuando os cálculos de taxa relativa de oxidação (17,53).

$$\frac{\text{Quantidade de ácido graxo}}{100 \text{ g do óleo vegetal}} = \frac{\text{Mols do ácido graxo}}{\text{Peso molecular do ácido graxo}}$$

Obtém a quantidade em mols de ácido graxo em 100 gramas do respectivo óleo vegetal.

Assim em 100g de óleo vegetal, multiplica-se a quantidade de mols pela taxa de reatividade oxidativa de cada um destes ácidos: Ácido palmítico e esteárico (1) < ácido oleico (10) < ácido linoleico (100) < ácido linolênico (200).

Em seguida somam-se todos os mols de ácidos graxos (saturados e insaturados) para obter a oxidação relativa correspondente a cada óleo vegetal estudado. Para o cálculo de percentual de oxidação relativa total (%), estabelece que aquele com menor oxidação relativa possua valor unitário; em seguida estabelece o percentual de oxidação dos óleos vegetais, dividindo a oxidação relativa dos óleos vegetais com aquele de menor valor.

Para este trabalho assume-se que a relativa taxa de oxidação do ácido esteárico é equivalente à do ácido palmítico, pois ambos são saturados e constituídos somente por ligações simples, embora apresentem pesos moleculares diferenciados. As Tabelas 24 e 25 mostram os resultados dos laudos laboratoriais das empresas fabricantes e porcentagens relativas à oxidação, respectivamente.

Tabela 24 – Porcentagem de alguns ácidos graxos presentes nas amostras de óleos vegetais estudados (valores intermediários).

Óleos Vegetais	Ácido Láurico [C 12:0] (%)	Ácido Mirístico [C 14:0] (%)	Ácido Palmítico [C 16:0] (%)	Ácido Esteárico [C 18:0] (%)	Ácido Oleico [C 18:1] (%)	Ácido Linoleico [C 18:2] (%)	Ácido Linolênico [C 18:3] (%)
Algodão	–	0,4 - 2,0	17,0 – 31,0	1,0 – 4,0	13,0 – 44,0	33,0 – 59,0	0,1 – 2,1
Amendoim	–	< 0,6	6,0 – 16,0	1,3 – 6,5	35,0 – 72,0	13,0 – 45,0	< 0,3
Coco	40,0 – 55,0	11,0 – 27,0	5,2 – 11,0	1,8 – 7,4	9,0 – 20,0	1,4 – 6,6	–
Canola	–	0 – 0,2	2,5 – 7,0	0,8 – 3,0	51,0 – 70,0	15,0 – 30,0	5,0 – 14,0
Dendê	< 0,4	0,5 – 2,0	35,0 – 47,0	3,5 – 6,5	36,0 – 47,0	6,5 – 15,0	0,5
Girassol	0 – 0,1	0 – 0,2	5,0 – 7,60	2,7 – 6,5	22,0 – 33,0	48,3 – 73,0	0 – 0,3
Milho	0 – 0,3	0 – 0,3	8,6 – 16,5	0 – 3,3	20,0 – 42,0	34,0 – 65,6	0 – 2,0
Soja	–	< 0,5	7,0 – 14,0	1,4 – 5,5	19,0 – 30,0	44,0 – 62,0	4,0 – 11,0

*Os dados referentes aos ácidos graxos dos respectivos óleos vegetais são valores de referências tabelados.

Tabela 25 – Porcentagem média de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.

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

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

Assim, o sequenciamento com base no cálculo do percentual de oxidação relativa total (%) mostram os óleos em ordem crescente de estabilidade:

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

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

4.2.2.1. Ressonância Magnética Nuclear ^1H -RMN

Espectros de RMN de ^1H foram obtidos dos óleos vegetais, no estado puro e no estado oxidado para os óleos de coco, dendê e soja e nas formulações deste último com as proporções de diésteres.

Aproximadamente 40 μl de amostra foram dissolvidas em 600 μl de CDCl_3 (clorofórmio deuterado) e seus espectros de RMN registrados pelo espectrômetro VARIAN INOVA 500, operando no modo FT à 28 °C.

Para obtenção dos espectros de RMN de hidrogênio a 500 MHz foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: pulso de 45° , tempo de relaxação de 1,0 segundo, tempo de aquisição de 80 segundos, largura de varredura de 7490 Hz. Foram acumulados 16 transientes para obter um espectro. Os FIDs foram manipulados pelo programa MestreNova, originando os espectros correspondentes. As características físico-químicas como índice de iodo e acidez, foram calculadas conforme descrito em detalhes na literatura (48,75,76,77) e apresentado neste capítulo.

A Figura 22 mostra um exemplo de análise de ^1H -RMN, retirada da literatura (77).

Figura 22 – Espectro de RMN de ^1H (hipotético) para um óleo vegetal a 500 MHz em CDCl_3 .

Analisando o espectro de RMN de ^1H com base na literatura, podem-se efetuar alguns cálculos que correspondem a propriedades físico-químicas, bem como a composição graxa dos óleos vegetais.

O cálculo da área relativa das posições de hidrogênios metilênicos do glicerol normalizada é obtido por:

$$A_p = (i + h)/4$$

Com esse valor, os hidrogênios olefínicos podem ser obtidos por:

$$V = [(k + j) - A_p] / A_p$$

, onde (k+j) representam a área correspondente a hidrogênios vinílicos, obtidos pela observação do espectro integrado.

(i+h), corresponde aos hidrogênios dos grupos metílicos de glicerol normalizado, que aparecem entre 4,5 - 4,0 ppm e sobreposto ao hidrogênios vinílicos na curva de integração. Portanto a área relativa das posições de hidrogênios metilênicos do glicerol normalizada é igual à (i+h)/4.

O cálculo do total de hidrogênios do sinal espectral pode ser calculado por:

$$T = (k + i + j + h + f + e + d + c + b + a) / A_p$$

Com o valor do total de hidrogênios (**T**) e o valor dos hidrogênios olefínicos (**V**), o peso molecular médio (**PM**) de triacilgliceróis pode ser calculado:

$$PM = 119,7 + 7,036 T + 5,983 V$$

O cálculo do índice de iodo (**II**) por ^1H -RMN usa o resultado do **PM** e é obtido por:

$$(II) = \frac{126,91 * 100 V}{PM}$$

O cálculo do índice de saponificação (**IS**) é obtido pela seguinte equação:

$$(IS) = [PM * (-0,2358) + 398,42]$$

Pela relação linear entre os hidrogênios olefinicos/alifáticos (R_o, a), pode-se extrair a equação:

$$Ro, a = V/(a + b)$$

Por meio de esta relação, o índice de acidez (**IA**) é calculado por:

$$(IA) = [-0,0298(R_o, a)^2 + 0,1265(R_o, a) + 0,683]$$

A determinação da proporção de ácidos graxos, sendo o ácido linolênico (Ln), ácido linoleico (L), ácido oleicos (O) e ácidos graxos saturados (S) pode ser realizado pelas seguintes equações:

$$Ln(\%) = 100 * [b / (a + b)]$$

$$L(\%) = 100 * \{(g/f) - 2 * [b / (a + b)]\}$$

$$O(\%) = 100 * \left\{ \left(\frac{e}{2f} \right) - \left(\frac{g}{f} \right) + [b / (a + b)] \right\}$$

$$S(\%) = 100 * [1 - (e/2f)]$$

Desta maneira, os parâmetros físico-químicos e composição graxa dos óleos estudados foram determinados utilizando-se o respectivo espectro de RMN de ^1H (75,76,77).

4.2.3. Ensaio efetuados

As oito amostras de óleos vegetais no “estado puro” e o óleo vegetal de soja e suas formulações no “estado oxidado” foram submetidos às seguintes análises:

4.2.3.1. Viscosidade

Para determinar a viscosidade dos diferentes óleos vegetais neste trabalho utilizou-se um viscosímetro da marca Brookfield (modelo LVDV- III+).

O equipamento é composto de cilindros de diâmetros diferenciados (spindles), e um cilindro adequado é usado para determinar a viscosidade do fluído. Para os óleos vegetais utilizados foi necessário um cilindro com capacidade de 100 ml.

O viscosímetro foi acoplado a um banho termostático, que permite mensurar a viscosidade dos óleos nas temperaturas de 40 °C e 100 °C, com precisão de 0,5 °C.

As leituras de viscosidade foram realizadas automaticamente, para quantificação dos índices de viscosidade (78).

Os valores de viscosidade reportados neste trabalho referem-se a valores médios, obtidos por duplicata de leitura, de acordo com a norma técnica ABNT NBR 10441 – 10/02 (79).

As medidas de viscosidade foram analisadas em colaboração ao trabalho, pela empresa Quimifort Indústria e Comércio Ltda.

4.2.3.2. Índice de Viscosidade

O índice de viscosidade é uma medida amplamente utilizada e aceita para a variação da viscosidade cinemática de óleos lubrificantes. Um maior índice de viscosidade indica uma menor variação da viscosidade com relação à temperatura (78). O índice de viscosidade deve ser usado na prática como um número adimensional (80).

O índice de viscosidade foi determinado de acordo com a norma especificada ASTM D 2270-04 (81).

4.2.3.3. Curvas de Resfriamento com sonda tipo Wolfson

Os dados de resfriamento foram coletados por meio de um sistema de aquisição, desenvolvido especialmente para esta finalidade, a partir destes obtém-se as curvas de resfriamento e suas integrações que correspondem as taxas de resfriamento. O equipamento conta com uma sonda normalizada tipo Wolfson, semelhante à desenvolvida por Bodin & Segerberg (82), com um termopar do tipo K (NiCr/NiAl) no seu centro geométrico localizado a 22,5 mm da extremidade, para a captação de mudança de temperatura durante o resfriamento do fluido, conectados ao sistema de aquisição de dados que os transfere para um computador que armazena os dados de resfriamento obtidos.

A sonda padrão é cilíndrica é feita de Inconel 600 com as dimensões de 12,5 mm de diâmetro por 60 mm de comprimento. As curvas de resfriamento foram obtidas sem agitação do óleo vegetal, e utiliza-se aproximadamente 2000 mL de fluido nesta análise. A sonda é previamente aquecida em um forno, a aproximadamente 890 °C e resfriada imediatamente no fluido analisado que está a uma determinada temperatura inicial. Esse procedimento foi caracterizado de

acordo com a norma ASTM D6200-01 (83), onde por meio deste obtém-se as curvas de Temperatura (°C) versus tempo(s) e Temperatura (°C) versus Taxa de Resfriamento (°C/s).

A aquisição das curvas foi realizada em todos os óleos vegetais estudados, assim como nos óleos vegetais de coco, soja e dendê com adição de diésteres no “estado não oxidado” e no óleo de soja com diésteres no “estado oxidado” obtido pelo envelhecimento acelerado de 48 horas, possibilitando assim analisar o comportamento do óleo de soja nos estados não oxidado e oxidado, comparando-os como os dados disponíveis em trabalhos anteriores.

As curvas de resfriamento TT (Temperatura versus tempo) foram obtidas através de um sistema de aquisição com uma frequência de quatro Hz por um período de 60 segundos, nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C que foram realizados em duplicata, estabelecendo a melhor curva para visualização das análises características dos óleos.

4.2.3.4. Curvas de Resfriamento com sonda de múltiplos termopares

Este ensaio é similar ao descrito anteriormente, a menos pelo tipo de sonda utilizado (72).

Esta sonda cilíndrica também constituída por Inconel 600. Acoplado à sonda há quatro termopares tipo K situado a 2,00 milímetros da superfície da sonda na posição ao longo do eixo longitudinal da sonda, rotulado como (TC1); distanciado 15 mm (TC2); um localizado no seu centro geométrico a 22,5 mm (TC); e o último termopar distanciado a 30 mm (TC3), a partir da extremidade da sonda de teste. Os quatro termopares do tipo K (NiCr/NiAl) estão acondicionados dentro da sonda, em diferentes posições distribuídos nos 45 mm iniciais da extremidade desta, para que os mecanismos de resfriamento possam ser mais bem estudados.

Demonstra-se a localização dos termopares da sonda de múltiplos termopares na Tabela 26 e na Figura 23, abaixo:

Tabela 26 – Localização dos termopares da sonda de múltiplos termopares.

Termopares	C (central)	TC1	TC2	TC3
Distância da extremidade, mm	22,5	2	15	30

Figura 23 – Ilustração esquemática da sonda de múltiplos termopares. Esta é uma sonda cilíndrica com um diâmetro de 15,0 mm e comprimento total de 500 mm, sendo o corpo de prova oco na extremidade inicial com um diâmetro de 15,0 mm e 45,0 mm de comprimento. A profundidade total dos quatro (4) termopares no interior da sonda são 30,0 (TC3), 22,5 (TC), 15,0 (TC2) e 2,0 (TC1) mm, respectivamente.

As curvas de resfriamento com esta sonda foram realizadas para os óleos vegetais de algodão, amendoim, canola, coco dendê, girassol, milho e soja; assim como para o óleo de soja e suas formulações no “estado puro” e no “estado oxidado”, nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C. Para análise

comparativa, um óleo mineral (Lubrifort Temp 2A) foi ensaiado nas mesmas condições dos óleos vegetais no “estado puro”.

Com as curvas obtidas, foi possível calcular o tempo de remolhamento conforme demonstrado pela Equação 1 e Figura 24.

Isso é feito por extrapolação do intervalo de tempo, exemplificado pela equação:

$$t_w = (t_f - t_s) \quad \text{Equação (1)}$$

, onde t_w = intervalo de tempo de transição entre filme de vapor e nucleação de bolhas; t_s = tempo inicial, extraído do termopar TC1 e t_f = tempo de finalização do remolhamento, extraído do termopar TC3 (73,84).

Figura 24 – Ilustração esquemática da determinação cinética do remolhamento para sonda de múltiplos termopares com três termopares posicionados em seu interior e um localizado no centro geométrico; nesta figura demonstra-se a extrapolação para o cálculo de remolhamento baseado na equação $t_w = (t_f - t_s)$. (84)

4.2.3.5. Envelhecimento Acelerado

O equipamento de envelhecimento acelerado foi especialmente construído para induzir o processo de oxidação nos óleos estudados (85). Esta montagem do equipamento baseou-se em um equipamento proposto nos estudos desenvolvidos por Bashford e Mills (86), sofrendo algumas adaptações.

O funcionamento do equipamento consiste em acelerar o processo de oxidação dos óleos de tmpera atravs de choques trmicos contnuos provocados pelo aquecimento de uma resistncia eltrica e posterior resfriamento por um sistema de fluxo de gua externo. De acordo com o ilustrado na Figura 25, abaixo:

Figura 25 – Esboo esquemtico do sistema de envelhecimento acelerado de leos (85).

O equipamento consiste de um sistema de aquecimento do leo submetido ao controle de um Controlador de Temperatura Microprocessado CNT 120, onde se conecta uma resistncia eltrica de 3000 W, um motor para agitao do leo, um termopar do tipo J e um controlador da entrada de gua que favorece o resfriamento do leo que est dentro da cuba.

A resistncia eltrica aquecida e mantida na temperatura durante um perodo de tempo, sob constante agitao mecnica e um aerador de ar

soprado, até que a temperatura atinja 150 °C, mantendo-a nesta temperatura por um período de tempo e alternado-a para 120 °C, para dar início ao processo de choque térmico.

A temperatura do óleo é controlada por um termopar do tipo J, a agitação mecânica é proporcionada por uma hélice acoplada a um motor com controle de velocidade e a aeração é feita por um fluxo de ar comprimido, com controle do ar injetado (4L/hora). No decorrer do ensaio em função do aumento de viscosidade resultante do processo oxidativo, o fluxo de ar sofria uma diminuição.

Para o resfriamento do sistema é utilizada uma caixa de plástico, com as seguintes dimensões: 650 mm comprimento, 450 mm de largura e 200 mm de altura. A caixa possui uma entrada que é controlada por uma válvula conectada ao controlador microprocessado e duas saídas para água. O resfriamento se dá pela entrada de água fria no sistema e pelo contato externo desta água com o recipiente (cuba) onde está o óleo aquecido. Um esboço da caixa plástica utilizada no sistema de resfriamento é mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Esboço esquemático da caixa plástica para resfriamento do sistema (85).

As amostras de óleo (2500 ml) eram colocadas dentro de um recipiente/cuba de aço inox (6000 ml). A temperatura é elevada pelo aquecimento da resistência elétrica, atingindo como já descrito, a temperatura de trabalho em torno de 150°C, com variação de ± 3 °C, mantida durante 15 minutos sob agitação e aeração. Após o período de tempo, aproximadamente 15 minutos, sob temperatura de 150 °C no envelhecimento acelerado, a resistência

é desligada. Nesse momento, a válvula é acionada pelo controlador, liberando um fluxo de água que resfria a amostra de óleo até 120 °C. Atingindo essa temperatura, o óleo é novamente aquecido até 150 °C, repetindo o processo. Isso foi feito durante 48 horas, sendo que a cada 12 horas de processo, o equipamento deve ser reprogramado.

O envelhecimento acelerado foi feito durante 48 horas, sendo coletadas amostras de 100 mL em 0 hora, 24 horas e 48 horas de envelhecimento. Estas amostras foram analisadas quanto à sua viscosidade, que é diretamente proporcional ao grau de oxidação do óleo, sendo efetuadas medidas de viscosidades com temperaturas de 40 e 100 °C.

O Fluxograma da Figura 27 ilustra os ensaios efetuados nos óleos e formulações usados neste trabalho.

Figura 27 – Fluxograma das análises realizadas em materiais e métodos.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos Óleos Vegetais por meio de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H .

A caracterização dos óleos vegetais realizada por espectros de RMN de ^1H permitiu a comparação da composição graxa entre óleos analisados por meio das áreas integradas dos espectros obtidos.

Os espectros de ^1H -RMN dos óleos vegetais mostraram entre oito e dez sinais de intensidade, com deslocamentos químicos que variaram de 0,5 a 5,5 ppm, conforme observado no espectro da Figura 28. A Tabela 27 apresenta os sinais espectrais de cada óleo analisado, bem como, a respectiva identificação.

Figura 28 – Espectro esquemático contendo as descrições de cada constituinte e as áreas de integração do espectro ^1H – RMN a 500 MHz em CDCl_3 .

Tabela 27 – Atribuições das posições dos hidrogênios do espectro de RMN de ^1H dos óleos vegetais a 500MHz em CDCl_3 .

Posições dos hidrogênios	Deslocamentos Óleos no “estado não oxidado” (ppm)	Deslocamentos Óleos envelhecidos 48 horas (ppm)	Grupo Funcional
Óleo de coco			
a	0,85 - 0,93	0,80 - 0,92	$-\text{CH}_3$ (grupos acil saturados, oleico e linoleico)
b	---	---	$-\text{CH}_3$ (grupo acil linolênico)
c	1,17 - 1,42	1,12 - 1,42	$-(\text{CH}_2)_n$ (grupo acil do triacilglicerol)
d	1,54 - 1,70	1,52 - 1,68	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-\beta\text{CH}_2-$ (grupo acil β -carboxílicos)
e	1,95 - 2,12	1,94 - 2,04	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (grupos acil alílicos)
f	2,26 - 2,38	2,23 - 2,37	$-\text{OCO}-\alpha\text{CH}_2$ (grupos acil α -carboxílicos)
g	2,76 - 2,81	---	$=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=-$ (grupos acil bis-alílicos)
i+h	4,11 - 4,35	4,06 - 4,34	$-\text{CH}_2-\text{OCOR}$ (grupo glicerol)
j	5,25 - 5,31	5,20 - 5,28	$>\text{CH OCOR}$ (grupo glicerol)
k	5,32 - 5,39	5,29 - 5,36	$-\text{CH}=\text{CH}-$ (grupos acil/ prótons olefínicos)
Óleo de dendê			
a	0,84 - 0,95	0,85 - 0,95	$-\text{CH}_3$ (grupos acil saturados, oleico e linoleico)
b	---	---	$-\text{CH}_3$ (grupo acil linolênico)
c	1,19 - 1,43	1,20 - 1,42	$-(\text{CH}_2)_n$ (grupo acil do triacilglicerol)
d	1,54 - 1,73	1,54 - 1,70	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-\beta\text{CH}_2-$ (grupo acil β -carboxílicos)
e	1,96 - 2,12	1,94 - 2,10	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (grupos acil alílicos)
f	2,28 - 2,40	2,26 - 2,38	$-\text{OCO}-\alpha\text{CH}_2$ (grupos acil α -carboxílicos)
g	2,74 - 2,84	---	$=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=-$ (grupos acil bis-alílicos)
i+h	4,08 - 4,38	4,07 - 4,35	$-\text{CH}_2-\text{OCOR}$ (grupo glicerol)
j	5,23 - 5,31	5,23 - 5,30	$>\text{CH OCOR}$ (grupo glicerol)
k	5,31 - 5,44	5,31 - 5,41	$-\text{CH}=\text{CH}-$ (grupos acil/ prótons olefínicos)
Óleo de soja			
a	0,83 - 0,93	0,80 - 0,93	$-\text{CH}_3$ (grupos acil saturados, oleico e linoleico)
b	0,94 - 1,02	0,94 - 1,02	$-\text{CH}_3$ (grupo acil linolênico)
c	1,20 - 1,42	1,10 - 1,42	$-(\text{CH}_2)_n$ (grupo acil do triacilglicerol)
d	1,52 - 1,70	1,52 - 1,70	$-\text{OCO}-\text{CH}_2-\beta\text{CH}_2-$ (grupo acil β -carboxílicos)
e	1,94 - 2,12	1,94 - 2,20	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (grupos acil alílicos)
f	2,26 - 2,37	2,24 - 2,37	$-\text{OCO}-\alpha\text{CH}_2$ (grupos acil α -carboxílicos)
g	2,72 - 2,84	2,70 - 2,84	$=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=-$ (grupos acil bis-alílicos)
i+h	4,10 - 4,34	4,07 - 4,34	$-\text{CH}_2-\text{OCOR}$ (grupo glicerol)
j	5,23 - 5,29	5,22 - 5,29	$>\text{CH OCOR}$ (grupo glicerol)
k	5,29 - 5,43	5,29 - 5,43	$-\text{CH}=\text{CH}-$ (grupos acil/ prótons olefínicos)

As áreas integradas das posições dos hidrogênios de cada óleo vegetal são mostradas na Tabela 28. O Anexo A contém todos os espectros dos óleos vegetais analisados com as respectivas integrações calculadas.

Tabela 28 – Áreas das integrações das posições dos hidrogênios do espectro de RMN de ^1H a 500 MHz em CDCl_3 para os óleos vegetais (normalizadas).

Grupos Funcionais	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_n$	$\beta \text{ CH}_2$	Alílicos CH_2	$\alpha \text{ CH}_2$	bis alílicos	CH_2 glicerol	CH glicerol	Olefínicos	Área
Posições dos hidrogênios	a	b	c	d	e	f	g	(i+h)	j	k	Total
Coco	9,08	0	55,39	6,72	1,55	6,28	0,05	4	0,97	0,86	84,85
Coco* (48 h)	8,59	0	51,47	6,49	0,64	6,28	0	4	0,91	0,29	78,67
Dendê	9,53	0	73,14	7,31	7,37	6,92	0,70	4	0,75	4,31	113,33
Dendê* (48 h)	9,67	0	69,79	7,78	4,42	6,82	0	4	0,87	2,01	105,36
Soja	8,30	0,36	54,39	6,97	10,51	6,33	3,59	4	1,12	8,81	100,79
Soja* (48 h)	8,59	0,37	54,20	6,63	8,84	6,39	2,08	4	1,20	6,24	96,46

*Dados correspondentes aos óleos vegetais oxidados por 48 horas.

As propriedades físico-químicas e a composição graxa dos óleos vegetais puros não oxidados e oxidados são mostradas na Tabela 29.

Tabela 29 – Composição graxa e propriedades físico-químicas obtidas por ^1H RMN a 500 MHz em CDCl_3 dos óleos vegetais estudados.

	% Percentual de ácidos graxos				Propriedades Físico- químicas			
	Linolênico (Ln)	Linoleico (L)	Oleico (O)	Saturados (S)	Índice de Iodo (II)	Índice de Saponificação (IS)	Índice de Acidez (IA)	Peso Molecular (PM)
Coco	0	0,80	11,54	87,66	14,60	228,25	0,694	721,67
Coco*	0	0	5,10	94,90	3,76	239,40	0,686	674,42
Dendê	0	10,12	43,13	46,75	54,73	176,44	0,732	941,38
Dendê*	0	0	32,40	67,60	27,35	192,74	0,706	872,26
Soja	4,16	48,40	30,46	16,98	128,45	190,38	0,782	882,29
Soja*	4,13	24,29	40,75	30,83	97,66	201,07	0,759	836,92

*Dados correspondentes aos óleos vegetais oxidados por 48 horas.

É possível observar que a composição graxa do óleo de coco no “estado puro” é rica em estrutura saturada composta principalmente pelos ácidos láurico

(C12:0) e mirístico (C14:0). O mesmo óleo também apresentou ácido graxo insaturado maior que 12%, sob a forma de ácido oleico (C18:1). Estes dados estão em conformidade com os valores das Tabelas 24 e 25 contidas em Materiais e Métodos. Após a oxidação por 48h, a composição saturada do óleo de coco aumentou (94,9%) enquanto que a composição de estruturas insaturadas diminuiu. Esta observação pode ser explicada pela quebra das insaturações das cadeias carbônicas ocorridas durante o envelhecimento.

O óleo de dendê apresentou composição graxa equilibrada entre insaturados e saturados. Os insaturados mostraram-se na ordem de 10% de ácido linoleico (C18:2) e 43% de ácido oleico (C18:1). A quantidade de estruturas saturadas de 46,75% é proveniente do ácido palmítico (C16:0), conforme descrito anteriormente. O envelhecimento por 48h promoveu uma diminuição da quantidade de insaturados, em especial do ácido linoleico.

O óleo de soja mostrou composição graxa constituída principalmente por ácidos graxos insaturados: oleico, linoleico e linolênico. A quantidade observada de ácidos saturados foi de aproximadamente 17%. Entretanto, o óleo de soja envelhecido mostrou mais que 30% de ácidos graxos saturados, uma vez que houve diminuição da quantidade de ácido linoleico. Além disto, houve aumento da quantidade de ácido oleico. Este resultado pode explicado pela substituição de uma das insaturações do ácido linoleico por hidrogênios durante o envelhecimento acelerado.

Em todos os óleos analisados foi observado, conforme esperado, que o envelhecimento promoveu um aumento na quantidade de ácidos graxos saturados e diminuição dos insaturados, em especial no ácido linoleico.

Quanto às propriedades físico-químicas, o índice de iodo (II) está relacionado à quantidade de insaturações presentes no óleo vegetal analisado. O óleo de soja no “estado puro” apresentou o maior valor do índice de iodo (128,45) entre os óleos analisados, conforme esperado, uma vez que este óleo mostrou composição graxa rica em ácidos insaturados. Portanto, o óleo de soja possui uma tendência maior à oxidação, conforme descrito anteriormente em Materiais e Métodos, quando apresentado os cálculos de porcentagem relativa à oxidação. Após o envelhecimento acelerado, o (II) de todos os óleos diminuiu

significativamente, pois a oxidação favorece a quebra das insaturações das cadeias carbônicas presentes nos triglicerídeos. Em especial, o óleo de coco, apresentou um decréscimo de 74% do índice de iodo após o envelhecimento acelerado.

O índice de saponificação (IS) foi maior para todos os óleos analisados após o envelhecimento de 48h. O IS reflete a qualidade de um lipídeo e está relacionado ao peso molecular médio (PM) do composto. Quanto maior o IS menor o PM médio, isto significa, que menor será o comprimento da cadeia carbônica. Assim, os resultados obtidos sugerem que houve um decréscimo do tamanho da cadeia carbônica dos óleos analisados após o envelhecimento acelerado. Isto pode ser justificado pelos processos de oxidação ocorridos, pois em todos os óleos houve aumento do IS e diminuição significativa do peso molecular médio (87).

O índice de acidez (IA) apresentou leve diminuição do seu valor para os óleos submetidos ao envelhecimento acelerado, indicando a diminuição da quantidade de ácidos graxos livres nas amostras (87).

5.1.1. Viscosidade e Índice de viscosidade dos óleos vegetais puros não oxidados

Neste trabalho relaciona-se a viscosidade/temperatura de um fluido com base no índice de viscosidade (IV), que é uma medida arbitrária da mudança de viscosidade com relação à temperatura, determinado por meio da viscosidades nas temperaturas de 40 e 100 °C, e é comumente usado para caracterizar óleos derivados de petróleo. Embora existam várias correlações numéricas para caracterizar a viscosidade/temperatura de um lubrificante, encontradas na literatura, a relação clássica é a equação de Walther (88,89), expressa por:

$$\log \log(\nu + 0,7) = A - B \log \quad \text{Equação (2)}$$

O valor 0,7 refere-se a uma constante, mais freqüentemente utilizada para óleos lubrificantes derivados de petróleo.

No entanto, diferentes valores dessa constante podem ser determinados em fluidos lubrificantes, usando-se a norma ASTM D341-09 “Standard Practice for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products”, baseada na equação de Walther.

A Tabela 30 apresenta os dados de viscosidade dos óleos analisados nas temperaturas de 40 °C e 100 °C, o índice de viscosidade e o coeficiente “B” da equação de Walther. Os índices de viscosidade são comumente determinados através da norma ASTM D2270-04 10-E-1 e os valores estão tabelados.

Como uma alternativa de cálculo, também podem ser usados programas disponíveis da internet para calcular o índice de viscosidade (80).

Tabela 30 – Correlação de viscosidade e propriedades físicas dos óleos vegetais no estado não oxidado.

Propriedades Físicas	Óleos Vegetais								Óleo Mineral
	Algodão	Amendoim	Canola	Coco	Dendê	Girassol	Milho	Soja	Lubrfort Temp 2A
Viscosidade a 40°C (cSt)	31,88	37,36	31,66	27,07	61,5	29,34	29,79	29,54	16,96
Viscosidade a 100 °C (cSt)	7,80	8,01	6,87	6,16	8,14	6,10	6,96	7,08	4,05
Coeficiente Walther (B)	3,25	3,16	3,33	3,40	3,85	3,56	3,19	3,12	4,02
Índice de Viscosidade	230	195	185	188	99	162	207	216	143

O óleo de dendê apresentou a maior viscosidade nas duas temperaturas de análise. Os óleos de algodão e canola mostraram viscosidade a 40°C similares, porém o mesmo comportamento não foi observado à temperatura de 100 °C. Os óleos de girassol, milho e soja também apresentaram viscosidades

semelhantes somente à 40°C. O óleo mineral apresentou valores de viscosidade diferentes e inferiores comparados aos óleos vegetais nas duas temperaturas analisadas.

Evidencia-se que os óleos vegetais de dendê seguido pelo óleo de amendoim, obtiveram valores maiores de viscosidade na temperatura de 40 °C, estes óleos também apresentam viscosidades superiores a 100 °C.

Há também correlações entre a composição de ácidos graxos e a viscosidade, ou seja, quanto maior a porcentagem de ácidos graxos saturados verifica-se uma grande quantidade de massa solidificada a temperatura ambiente. Este comportamento é exemplificado pelo óleo de coco e dendê, que possuem altos pontos de fusão. Nos óleos vegetais a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia de ácidos graxos de seus ésteres e diminui com a quantidade de insaturações presentes; e nos óleos com maior concentração de ácidos graxos insaturados, maior é a taxa relativa de oxidação como observado anteriormente na análise de ^1H -RMN do óleo de soja.

O maior índice de viscosidade foi apresentado pelo óleo de algodão (230), sugerindo que este óleo apresente menor variação de viscosidade em função da temperatura. O menor índice de viscosidade foi observado para o óleo de dendê (99), o que significa que a viscosidade deste óleo é muito mais sensível às variações de temperatura que os outros óleos vegetais de estudo. Os óleos de coco e canola apresentaram índices de viscosidade similares, 188 e 185 respectivamente. Para os óleos de amendoim, milho e soja foram obtidos índices de viscosidade intermediários entre os observados para o óleo de algodão e coco. O óleo mineral mostrou índice de viscosidade intermediário entre o óleo de dendê e girassol. Sendo assim, nenhum óleo vegetal analisado apresentou índice de viscosidade similar ao óleo mineral.

Uma melhor visualização do comportamento do índice de viscosidade está apresentada na Figura 29.

Figura 29 – Comparação dos índices de viscosidade dos óleos vegetais analisados.

A Figura 30 compara e relaciona a viscosidade/temperatura por meio da equação de Walther e a variação do coeficiente angular "B", anteriormente descritas na Tabela 30.

Figura 30 – Comparação das propriedades de viscosidade/temperatura para cada óleo sem oxidação.

Entre os óleos vegetais analisados, o óleo de dendê possui o menor valor de índice de viscosidade correspondendo a 99 e consequentemente maior valor do coeficiente de Walther ("B") de 3,85. De acordo com a Equação de Walther, agrupam-se aqueles que possuem coeficiente de Walther ("B") semelhante e identificam-se propriedades físicas similares entre estes (90):

- Os óleos de soja, amendoim, milho e algodão possuem coeficiente de Walther ("B") entre (3,12 – 3,25) podem ser agrupados. Sendo o óleo de soja aquele que apresenta menor valor do coeficiente angular de 3,12 e seu índice de viscosidade (216), sendo o segundo maior;
- Os óleos de canola e coco possuem coeficiente de Walther ("B") de 3,33 e 3,40, respectivamente e podem ser agrupados;
- Os óleos vegetais estudados podem ser agrupados em um único grupo, pois o coeficiente de Walther ("B") e os valores das inclinações de reta estão próximos; distinguindo-se somente o óleo mineral Lubrifort Temp 2A, que além de exibir valor de coeficiente angular maior ($B = 4,02$) entre os óleos estudados, possui coeficiente linear menor ($A = 10,12$);
- O óleo de dendê com coeficiente de Walther ("B") de 3,85 e maior inclinação de reta, ou seja, coeficiente de Walther ("A") equivalente a 9,86; diferencia-se de todos os óleos vegetais de estudo embora suas propriedades físicas relacionam-se ao comportamento do óleo mineral Lubrifort Temp 2A⁵, que possui menor coeficiente de Walther ("B") de 4,02 e coeficiente linear ("A") de 10,12.

Segundo a equação de Walther, quanto maior o coeficiente angular, menor o índice de viscosidade (IV), o que significa maior variação da viscosidade em função da temperatura. O que se observa é que os óleos vegetais possuem coeficientes de Walther ("B") próximos e menores que o óleo mineral.

A viscosidade se relaciona fortemente a capacidade de extração de calor. Assim é de se esperar que aqueles óleos que apresentam maiores variações de

---

⁵ Quimifort Indústria e Comércio Ltda., São Carlos – SP

viscosidade apresentarão também maiores variações nas taxas de resfriamento. Como será visto mais adiante, a taxa máxima de resfriamento para o óleo mineral a 25 °C é de 55 °C/s, enquanto a 100 °C ela aumenta para aproximadamente 90 °C/s. isso demonstra essa forte interação entre viscosidade e transferência de calor.

5.1.2. Desempenho das Curvas de Resfriamento

O desempenho de têmpera de cada um dos óleos vegetais foi avaliado, por meio da análise de curva de resfriamento de acordo com a norma ASTM D6200-01, que é conduzida sob condições sem agitação do óleo. Embora a norma preconize que os ensaios devam ser feitos a 60 °C, outras temperaturas também foram utilizadas, para conhecimento do comportamento dos óleos em temperaturas maiores.

Durante o curso dessa atividade investigativa, foi facilmente perceptível que alguns dos óleos vegetais não formaram filme de vapor em condições atmosféricas e nas temperaturas interfaciais encontrados durante a têmpera. Nos óleos vegetais, como descrito em alguns trabalhos na literatura, não há a presença do filme de vapor, caracterizando uma transferência de calor convectiva. Entretanto, no presente trabalho isso não foi observado para algumas condições de ensaio, principalmente para os óleos de coco e dendê estudados (56, 66, 67).

Inicialmente, foram analisadas as curvas de resfriamento para os óleos vegetais e finalmente para o óleo mineral Lubrifort Temp 2A, obtidas com a sonda de múltiplos termopares para posterior caracterização e análise dos parâmetros de resfriamento e de seus tempos de remolhamento.

No texto principal são mostrados somente os gráficos que relacionam temperatura e tempo, ou seja, as curvas de resfriamento, omitindo as

representações das taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$), embora seus parâmetros também sejam descritos. Das análises de resfriamento são obtidos parâmetros que permitem avaliar o desempenho dos óleos ensaiados. A Tabela 31 mostra a nomenclatura utilizada na definição dos parâmetros de resfriamento.

Tabela 31 – Nomenclatura dos parâmetros de resfriamento.

Parâmetros de resfriamento	
Tempo de Remolhamento (s)	$t_{\text{Remolhamento}}$
Tempo de transição do filme de ebulição para a nuclear-se as bolhas (s)	(t_{A-B})
Temperatura de formação do filme de ebulição na nucleação ($^{\circ}\text{C}$)	(T_{A-B})
Taxa máxima de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$)	$(CR_{\text{máx}})$
Temperatura da taxa máxima de resfriamento ($^{\circ}\text{C}$)	$(T_{CR\text{máx}})$
Taxa de resfriamento de 700°C ($^{\circ}\text{C/s}$)	(CR_{700})
Taxa de resfriamento de 300°C ($^{\circ}\text{C/s}$)	(CR_{300})
Taxa de resfriamento de 200°C ($^{\circ}\text{C/s}$)	(CR_{200})
Tempo de resfriamento à 300°C (s)	(t_{300})
Tempo de resfriamento à 200°C (s)	(t_{200})

As Figuras de 31 a 39 apresentam os resultados das curvas de resfriamento nas quatro temperaturas ensaiadas. Para um rápido comparativo, foram selecionados os valores dos parâmetros de tempo de remolhamento, taxa máxima ($CR_{\text{máx}}$) e temperatura máxima de resfriamento ($T_{CR\text{máx}}$), assim como os tempos de resfriamento a 300°C (t_{300}) e 200°C (t_{200}), obtidos a partir do termopar central e colocados nas Tabelas 32 a 40.

Como comparativo dos parâmetros e suas propriedades, a Tabela 41 apresenta os parâmetros das curvas de resfriamento na temperatura de banho de 80°C , para todos os óleos ensaiados.

Para o cálculo do tempo de remolhamento, somente o parâmetro do tempo de transição para a formação do filme de vapor (t_{A-B}) é importante. Assim construiu-se uma tabela adicional, sendo a Tabela 42 com as leituras desse parâmetro nos termopares TC1 e TC3.

As curvas de resfriamento do óleo de algodão obtidas com a sonda de múltiplos termopares estão na Figura 31

Figura 31 – Curvas de resfriamento para o óleo de algodão na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.

Tabela 32 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de algodão obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$t_{\text{Remolhamento}}$	3,5	3,0	2,3	2,8
$C_{\text{Rmáx}} (^{\circ}\text{C/s})$	61,6	66,3	70,5	67,9
$TC_{\text{Rmáx}} (^{\circ}\text{C})$	692,3	692,8	683,2	708,1
$t_{300^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	30,5	33	31,5	35,3
$t_{200^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	53,6	59,3	≈ 60	>60

No óleo de algodão, verifica-se das curvas de resfriamento, que a formação de filme de vapor é praticamente inexistente; o tempo de remolhamento tem uma pequena variação, ou seja, verificou-se ligeira diminuição com o aumento da temperatura de banho. Os tempos de resfriamento a 300 °C estão em torno de 30 segundos e a 200 °C demora-se cerca de 50 a 60 segundos para atingir a temperatura respectiva, de acordo com a variação do banho.

A maior taxa máxima de resfriamento refere-se à temperatura de banho de 80 °C com valor de (70,5 °C/s).

As curvas de resfriamento do óleo de amendoim obtidas com a sonda de múltiplos termopares estão na Figura 32

Figura 32 – Curvas de resfriamento para o óleo de amendoim na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.

Tabela 33 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de amendoim obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$t_{\text{Remolhamento}}$	2,6	2,0	2,5	1,0
$C_{R\text{máx}} (^{\circ}\text{C/s})$	59,7	64,4	68,5	69,1
$TC_{R\text{máx}} (^{\circ}\text{C})$	698,1	712,1	731,6	729,8
$t_{300^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	32,0	32,8	38,8	36,3
$t_{200^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	54,5	58,5	>60	>60

À similaridade do óleo de algodão, praticamente não se observa a primeira etapa de resfriamento, ou seja, não há visível formação do filme de vapor.

Como no caso anterior há uma tendência de aumento da taxa máxima com o aumento da temperatura de banho, sendo estas inferiores as taxas referentes ao óleo anterior. A maior taxa máxima de resfriamento refere-se às temperaturas de banho de 80 e 100 °C.

Os tempos de remolhamento na Tabela 33, em todas as temperaturas de banho não foram superiores a 2,6 segundos e decrescem em temperatura de

banho maiores, confirma-se então que o tempo de remolhamento do óleo de amendoim é menor comparado ao óleo de algodão.

As curvas de resfriamento do óleo de canola obtidas com a sonda de múltiplos termopares estão na Figura 33

Figura 33 – Curvas de resfriamento para o óleo de canola na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.

Tabela 34 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de canola obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$t_{\text{Remolhamento}}$	3,7	2,0	1,2	1,2
$C_{\text{Rmáx}} (^{\circ}\text{C/s})$	69,5	71,4	65,7	69,6
$TC_{\text{Rmáx}} (^{\circ}\text{C})$	659,7	679,5	678,8	733,9
$t_{300^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	18,5	19,7	27,7	35,3
$t_{200^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	37,0	45,3	57,7	>60

As curvas de resfriamento do óleo de canola apresentaram formação de filme de vapor nas temperaturas de banho iniciais (25 e 60 °C), conforme observado na Figura 33 (a) e (b).

A temperatura de banho em 80 e 100 °C promoveram melhores condições de resfriamento, comprovado pelos menores tempos de remolhamento exemplificado na Tabela 34. Os tempos de remolhamento decrescem com o aumento da temperatura de banho e há uma disparidade quanto à temperatura ambiente e os tempos medidos em 80 e 100 °C, sendo estes menores. A taxa máxima de resfriamento foi maior na temperatura de banho em 60 °C. Os tempos de resfriamento a 300 e 200 °C foram menores comparados aos óleos anteriores.

Apresentam-se as curvas de resfriamento do óleo de coco obtidas com a sonda de múltiplos termopares na Figura 34.

Figura 34 – Curvas de resfriamento para o óleo de coco na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.

O óleo de coco apresentou formação de filme de vapor em todas as temperaturas de banho analisadas e dispostas nas curvas de resfriamento da Figura 34, sendo um óleo com algum retardo de resfriamento nesta primeira etapa.

Tabela 35 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$t_{\text{Remolhamento}}$	3,0	4,0	4,0	3,3
$C_{R\text{máx}} (^{\circ}\text{C/s})$	54,9	63,8	63,0	53,4
$TC_{R\text{máx}} (^{\circ}\text{C})$	599,2	619,2	630,6	617,7
$t_{300^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	27,3	28,3	30,5	35,5
$t_{200^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	49,5	53,5	58,5	>60

A Tabela 35 apresenta taxas máximas de resfriamento nas temperaturas de banho analisadas, com dados similares entre si e inferiores as taxas apresentadas pelos óleos anteriormente analisados. A maior taxa máxima extraída deste meio de resfriamento foi realizada com temperatura de banho em 60 °C.

Os tempos de remolhamento mantiveram-se constantes e os tempos de resfriamento a 300 e 200 °C foram maiores comparados ao óleo de canola e similares aos óleos de algodão e amendoim.

As curvas de resfriamento do óleo de dendê obtidas com a sonda de múltiplos termopares estão na Figura 35.

Figura 35 – Curvas de resfriamento para o óleo de dendê na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.

Tabela 36 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$t_{\text{Remolhamento}}$	6,3	5,5	6,5	5,7
$C_{\text{Rmáx}} (^{\circ}\text{C/s})$	68,1	72,8	74,5	74,1
$TC_{\text{Rmáx}} (^{\circ}\text{C})$	617,5	610,2	627,5	640,7
$t_{300^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	21,8	17,8	18,3	20,5
$t_{200^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	37,0	31,0	37,0	50,8

Assim como o óleo de coco, o óleo de dendê apresentou formação de filme de vapor em todas as temperaturas de banho analisadas, observado pelos dados da Figura 35, sendo que esta primeira etapa reduziu-se ligeiramente em temperaturas de 80 e 100 °C.

Embora esses óleos possuam propriedades de resfriamento semelhante, tem estruturas oleicas diferenciadas.

Conforme a Tabela 36, a taxa máxima de resfriamento é superior quando submetido ao banho de 60 a 100 °C, com temperaturas máxima ($TC_{\text{Rmáx}}$) em torno de 610 - 640 °C.

Os tempos de remolhamento são maiores, comparados aos óleos analisados anteriormente e mantiveram-se sem alterações com o aumento da temperatura de banho. Um dos pontos positivos é que os tempos de resfriamento a 300 e 200 °C são menores, quando comparados aos demais óleos analisados.

As curvas de resfriamento do óleo de girassol obtidas com a sonda de múltiplos termopares estão na Figura 36.

Figura 36 – Curvas de resfriamento para o óleo de girassol na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.

Tabela 37 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de girassol obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$t_{\text{Remolhamento}}$	2,5	2,7	2,8	1,5
$C_{R\text{máx}}$ (°C/s)	74,0	75,8	74,9	72,0
$TC_{R\text{máx}}$ (°C)	647,3	678,0	696,9	713,0
$t_{300^{\circ}\text{C}}$ (s)	18,0	18,3	23,8	32,0
$t_{200^{\circ}\text{C}}$ (s)	39,0	44,0	54,3	>60

Assim como o óleo de canola, o óleo de girassol apresentou formação de filme de vapor nas temperaturas de banho iniciais (de 25 a 60 °C), como

observado pelos dados da Figura 36, sendo que esta primeira etapa não foi observada em temperaturas de 80 e 100 °C.

A Tabela 37 apresenta melhores características de resfriamento verificadas nas taxas máximas submetidas ao banho de 60-100 °C

Os tempos de remolhamento diminuem em condições de temperatura de banho maiores, e podem ser comparados aos dados apresentados pelo óleo de amendoim.

Já os tempos de resfriamento a 300 °C são inferiores aos tempos descritos pelo óleo de canola e superiores ao óleo de dendê. O $t_{200^{\circ}\text{C}}$ é comparado aos demais óleos analisados, com exceção ao óleo de dendê que possui os tempos inferiores para tal parâmetro.

As curvas de resfriamento do óleo de milho obtidas com a sonda de múltiplos termopares estão na Figura 37.

Figura 37 – Curvas de resfriamento para o óleo de milho na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.

Tabela 38 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de milho obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$t_{\text{Remolhamento}}$	4,0	3,3	1,7	1,7
$C_{R\text{máx}}$ (°C/s)	66,8	77,8	80,5	76,6
$TC_{R\text{máx}}$ (°C)	634,4	672,3	710,6	723,7
$t_{300^{\circ}\text{C}}$ (s)	19,0	17,5	20,3	26,8
$t_{200^{\circ}\text{C}}$ (s)	39,7	42,0	49,8	>60

Observou-se nas curvas dispostas na Figura 37, que o óleo de milho apresenta formação de filme de vapor nas temperaturas de banho (25 a 60 °C), sendo a primeira etapa de resfriamento não identificada em banhos com 80 e 100 °C.

De acordo com os parâmetros da Tabela 38, a maior taxa máxima extraída pela amostra de óleo de milho foi realizada com banho a 80 °C. Os tempos de remolhamento menores são identificados nas temperaturas de banho a 80 e 100 °C.

Os tempos de resfriamento para atingir 300 °C comparam-se aos dados do óleo de canola e girassol; e a 200 °C assemelham-se aos demais óleos vegetais analisados.

As curvas de resfriamento do óleo de soja obtidas com a sonda de múltiplos termopares estão na Figura 38.

Figura 38 – Curvas de resfriamento para o óleo de soja na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.

Tabela 39 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$t_{\text{Remolhamento}}$	3,5	2,2	1,0	1,5
$C_{R\text{máx}} (^{\circ}\text{C/s})$	71,2	76,3	78,3	78,8
$TC_{R\text{máx}} (^{\circ}\text{C})$	678,6	662,4	704,9	779,0
$t_{300^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	20,0	17,5	22,7	38,0
$t_{200^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	40,8	41,3	52,8	>60

As curvas de resfriamento do óleo de soja, semelhante ao óleo de canola, girassol e milho, apresentaram formação de filme de vapor nas temperaturas de banho iniciais (25 e 60 °C), conforme observado na Figura 38 (a) e (b).

A taxa de resfriamento máxima é menor para a temperatura de 80 °C, embora se observe que os tempos de remolhamento são menores nas temperaturas de 80 e 100 °C, comparando-se aos $t_{\text{Remolhamento}}$ obtidos pelo óleo de canola.

Os tempos de resfriamento a 300 e 200 °C correlacionam-se aos óleos de girassol e milho, embora sejam superiores.

As curvas de resfriamento do óleo de Lubrifort Temp 2A obtidas com a sonda de múltiplos termopares estão na Figura 39.

(a)

(b)

Figura 39 – Curva de resfriamento para o óleo Lubrfort Temp 2A na temperatura de (a) 25 °C; (b) 60 °C; (c) 80 °C e (d) 100 °C.

Tabela 40 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de Lubrfort Temp 2A obtidos nas temperaturas de banho estudadas, sem agitação.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$t_{\text{Remolhamento}}$	5,0	5,5	5,0	5,5
$C_{R\text{máx}} (^{\circ}\text{C/s})$	55,8	96,8	95,4	89,7
$TC_{R\text{máx}} (^{\circ}\text{C})$	657,3	600,3	589,7	604,4
$t_{300^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	19,5	16,7	17,0	18,3
$t_{200^{\circ}\text{C}} (\text{s})$	27,0	27,0	33,5	43,5

Como esperado o óleo mineral apresenta os três estágios de resfriamento em todas as condições de banho ensaiadas, embora seus tempos de formação do filme de vapor sejam superiores a alguns dos óleos vegetais analisados, e somente comparáveis ao óleo de dendê.

As taxas máximas de resfriamento são maiores nas temperaturas de 60 a 100 °C, sendo também comparáveis aos parâmetros do óleo de dendê. Os tempos de remolhamento estão entre 5,0 a 5,5 sendo constantes e similares aos parâmetros desse óleo vegetal.

Os tempos de resfriamento a 300 e 200 °C são menores que os tempos equivalentes ao óleo de dendê, no entanto observam-se similaridades entre ambos.

Para analisar os parâmetros de resfriamentos dos óleos vegetais no “estado não oxidado” e o óleo mineral Lubrifort Temp 2 A (óleo rápido), reuniu-se os dados do termopar central (TC) em uma tabulação para a condição de banho em 80 °C, descrita na Tabela 41.

Tabela 41 – Tabulação dos parâmetros de resfriamento obtidos na temperatura de banho a 80 °C e sem agitação.

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

Na Tabela 41, as taxas de resfriamento a 300 °C são menores, ou seja, mais lentas para os óleos vegetais avaliados em relação ao óleo mineral rápido. Isto é de grande importância, pois as taxas de resfriamento nestas temperaturas referem-se à faixa de temperatura dentro do intervalo de transformação martensítica de aços de baixo e médio carbono, o que então significaria a aplicabilidade destes óleos vegetais na têmpera destas ligas.

No entanto, estes dados indicam que um dos métodos de resolução para o problema de tensões seria a utilização de uma temperatura de banho superior

a 100 °C, onde as diferenças desta taxa com temperatura de 300 °C se estreitariam. Desta maneira, torna-se indispensável aperfeiçoar a temperatura de banho de óleos vegetais e minerais, para evitar e minimizar as distorções e trincas em aços. É necessário avaliar esses óleos nas temperaturas de martêmpera.

Entretanto com o aumento da temperatura do banho, resulta-se em um processo de degradação térmica e oxidativa maior em óleos vegetais, com uma tendência a aumentar-se a velocidade de resfriamento, pois a viscosidade decresce e o molhamento da superfície é melhorado, tornando a extração de calor mais eficiente. Faz-se necessário identificar os aditivos de estudo que possuam o perfil de temperabilidade necessário para proporcionar as propriedades mecânicas e físicas que melhor se adéquam ao idealizado.

Com temperatura de banho superior a 80 °C, embora a viscosidade dos óleos continue decrescendo, a temperatura do banho impede o aumento da velocidade de resfriamento.

É interessante observar que a fase de vapor é praticamente inexistente na maioria dos óleos vegetais estudados. Entretanto por meio das curvas de resfriamento e com o aumento das temperaturas do banho, a uma pequena fase de vapor pode ser observada nos seguintes óleos:

- Nos óleos de canola, girassol, milho e soja: Esse comportamento pode estar relacionado às condições de refino ou mesmo presença de antioxidantes naturais ou outro contaminante incorporado na fase de armazenamento.
- Efetivamente os óleos de coco e dendê apresentaram formação da camada de vapor.
- Sendo os óleos de algodão e amendoim, os únicos que de fato não apresentaram fase de vapor no 1º estágio de resfriamento.

Observou-se, de uma maneira geral, que nas condições de ensaio utilizadas, os óleos de maior viscosidade apresentaram formação da camada de vapor → no caso os óleos de coco e dendê.

Esta característica pode estar relacionada com a composição graxa, visto que os óleos de coco e dendê são aqueles que possuem maiores concentrações de ácidos graxos saturados e os óleos de amendoim e algodão são aqueles com concentrações de aproximadamente 20-25% de ácidos graxos saturados (valor intermediário entre os óleos de estudo).

Embora os resultados desse trabalho mostrem a formação de camada de vapor em alguns óleos vegetais sob determinadas condições de banho; em trabalhos anteriores (56), esse comportamento no óleo de dendê não foi verificado. Isso, como já comentado, pode estar relacionado às pequenas variações na composição, características de refino ou presença de alguns antioxidantes ou mesmo contaminantes, desde que os fornecedores dos óleos em um e outro trabalho foram diferentes. Há relatos na literatura indicando que os óleos vegetais não deveriam apresentar camada de vapor (66,77).

Os óleos de canola, amendoim e algodão (Grupo A) apresentam praticamente o mesmo comportamento no resfriamento, com taxa máxima de resfriamento em torno de ± 70 °C/s, ocorrendo nas maiores temperaturas de banho.

Os óleos de girassol, milho e soja (Grupo B) apresentam mesmo comportamento em resfriamento similar entre si, e taxas máximas superiores ao do Grupo A.

O óleo de coco mostrou taxas máximas de resfriamento menores do que todos os óleos estudados, com valores abaixo de 64 °C/s. os tempos de remolhamento são superiores aos dos Grupos A e B, mas menores que o óleo de dendê e o óleo mineral.

O óleo de dendê, por sua vez tem taxas de resfriamento comparáveis ao Grupo B, embora apresente tempos de remolhamento similares ao óleo mineral. Esse comportamento do óleo de coco e dendê (Grupo C) eram esperados em função da apresentação de camada de vapor, também presente no óleo mineral.

Em face dos resultados aqui obtidos (Figuras 31 a 39) pretende-se fazer uma análise mais detalhada que possa relacionar as diferentes composições com a formação do filme de vapor e tempos de remolhamento.

Para fins comparativos também são adicionados as curvas feitas com múltiplos termopares para o óleo de base mineral, Lubrifort TEMP 2A (fast oil), fornecido pela empresa Quimifort Indústria e Comércio Ltda. Observa-se que no óleo mineral, independente da temperatura do banho, a fase de vapor sempre está presente. Isso pode ser mais bem evidenciado na Tabela 42, quando se compara os tempos de remolhamento dos óleos ensaiados.

Tabela 42 – Tempos referente ao Remolhamento dos óleos analisados.

Temperatura (°C)	Tempos de Remolhamento para os óleos sem oxidação, dado em segundos (s)								
	Óleos vegetais								Óleo mineral
	Algodão	Amendoim	Canola	Coco	Dendê	Girassol	Milho	Soja	Lubrifort TEMP 2 A
25	3,5	2,6	3,7	3,0	6,3	2,5	4,0	3,5	5,0
60	3,0	2,0	2,0	4,0	5,5	2,7	3,3	2,2	5,5
80	2,3	2,5	1,2	4,0	6,5	2,8	1,7	1,0	5,0
100	2,8	1,0	1,2	3,3	5,7	1,5	1,7	1,5	5,5

Esses dados confirmam que para a maioria dos óleos vegetais estudados, exceto o óleo de dendê (molhamento semelhante ao óleo mineral) os tempos de remolhamento são menores; o que se traduz em uma têmpera mais uniforme.

Entre aqueles com tempos de remolhamento menores destaca-se os óleos de amendoim e girassol, e também os óleos de canola e soja que possuem remolhamentos semelhantes.

É de se estranhar esse comportamento do óleo mineral, que por ser classificado como óleo rápido, deveria apresentar camada de vapor de baixa

estabilidade, pois normalmente possui aditivos para promover a rápida destruição da camada de vapor.

5.2. Análise Físico - química dos Óleos Vegetais com Aditivos Antioxidantes

Apresentam-se os resultados das análises de viscosidade, das curvas de resfriamento com sonda simples (tipo Wolfson), para os óleos vegetais de: coco, dendê, e soja com adição dos três diésteres estudados: Bis (2-etilhexil) adipato – DOA, Bis (2-etilhexil) sebacato – DOS, Diiso Tridecil adipato – DITA; nas proporções de 2,5 e 5,0 % (m/m).

5.2.1. Viscosidade dos óleos vegetais com adição de aditivos

As análises de viscosidade dos óleos vegetais no estado puro com adição de ativos foram realizadas em duplicata nas temperaturas de 40 °C e 100 °C pelo laboratório de análise da empresa Quimifort Indústria e Comércio Ltda. e seus índices de viscosidade foram calculados por meio de calculadoras eletrônicas (81).

A Tabela 43 apresenta as viscosidades dos óleos vegetais de coco, dendê e soja em adição com os diésteres propostos neste trabalho nas proporções de 2,5 e 5,0 % m/m.

Tabela 43 – Viscosidades dos óleos vegetais com adição de aditivos nas temperaturas de 40 e 100 °C.

Óleos Vegetais	Viscosidades na temperatura de 40 °C (cSt)	Viscosidades na temperatura de 100 °C (cSt)
Coco	27,07	6,16
Coco+DOA (2,5 %)	26,10	5,66
Coco+DOA (5,0 %)	27,16	4,97
Coco+DOS (2,5 %)	29,50	5,10
Coco+DOS (5,0 %)	27,41	5,51
Coco+DITA (2,5 %)	30,91	5,51
Coco+DITA (5,0 %)	27,16	5,91
Dendê	33,97	5,91
Dendê +DOA (2,5 %)	35,36	7,51
Dendê +DOA (5,0 %)	31,15	6,28
Dendê +DOS (2,5 %)	32,55	7,33
Dendê +DOS (5,0 %)	31,85	6,62
Dendê +DITA (2,5 %)	33,66	7,36
Dendê +DITA (5,0 %)	33,92	7,20
Soja	29,54	7,08
Soja +DOA (2,5 %)	29,83	6,50
Soja +DOA (5,0 %)	27,78	6,39
Soja +DOS (2,5 %)	28,58	6,75
Soja +DOS (5,0 %)	28,20	6,38
Soja +DITA (2,5 %)	30,21	6,99
Soja +DITA (5,0 %)	29,88	6,44
Bis(2-etilhexil) adipato	6,78	2,14
Bis(2-etilhexil) sebacato	11,23	2,94
Diiso Tridecil adipato	23,98	5,11

Com base nestes valores foram construídas quatro análises gráficas, para melhor visualização e demonstrar comparativamente o valor das respectivas viscosidades nas duas temperaturas de análise.

Viscosidades do óleo de Coco com e sem aditivos a 40 e 100 °C

(a)

Viscosidades do óleo de Dendê com e sem aditivos a 40 e 100 °C

(b)

Viscosidades do óleo de Soja com e sem aditivos a 40 e 100 °C **(c)****Viscosidades dos Diésteres a 40 e 100 °C** **(d)**

Figura 40 – (a, b, c) Verificação das viscosidades dos óleos vegetais de Coco, Dendê e Soja com e sem aditivos, respectivamente; (d) Verificação das viscosidades dos diésteres empregados no trabalho, nas temperaturas de análise.

Na análise de viscosidade dos dados presentes na Tabela 43 e Figura 40 (d), dentre os três diésteres empregados no trabalho, verifica-se que o Diiso Tridecil adipato apresenta valores de viscosidades muito próximos aos valores

de viscosidade dos triglicerídeos, e comparam-se as viscosidades óleo de coco virgem “in natura”. Os dois outros diésteres de estudo, Bis (2-etilhexil) adipato e Bis (2-etilhexil) sebacato apresentam valores de viscosidade menores que aqueles apresentados nos óleos vegetais, de forma que estes podem contribuir para um decréscimo das viscosidades dos óleos vegetais, embora a interação molecular destes dois últimos associados aos três óleos estudados com adituações contribua para um pequeno aumento da viscosidade em 40 °C, quando comparado ao Diiso Tridecil adipato.

Através da análise dos dados na Figura 40 (a), evidencia-se que o óleo de coco possui a menor viscosidade dentre os óleos vegetais estudados com adição de aditivos no estado não oxidado. Verifica-se um pequeno aumento de viscosidade na temperatura de 40 °C no óleo de coco quando adicionado aos diésteres do estudo, e um decréscimo das viscosidades é perceptível na temperatura de 100 °C, em ambas as proporções dos diésteres. Conclui-se que os óleos de coco e soja possuem uma maior interação com as moléculas constituintes dos aditivos dentre os óleos vegetais estudados, destacando-se a interação molecular dos óleos vegetais com os diésteres Bis (2-etilhexil) adipato e Bis (2-etilhexil) sebacato.

Conforme os dados da Figura 40 (b) evidencia-se que o óleo de dendê possui maior viscosidade dentre os óleos vegetais estudados, em virtude de sua estrutura oleica.

Ao adicionar a proporção mínima de 2,5% m/m dos três diésteres estudados no óleo de dendê, verifica-se um aumento da viscosidade na adição do Bis (2-etilhexil) adipato. Ao empregar proporções de 5,0 % m/m pode-se verificar um decréscimo da viscosidade na temperatura de 40 °C e consequentemente um acréscimo de viscosidade na temperatura de 100 °C, portanto há um encadeamento entre as moléculas constituintes do óleo de dendê e a maior quantidade de aditivo empregado, facilitando a interação intramoleculares. Desta forma, pode-se observar que o óleo de dendê possui uma maior interação com as moléculas constituintes dos aditivos Bis (2-etilhexil)

adipato e Bis (2-etilhexil) sebacato, pois estes conferem menores viscosidades nas temperaturas analisadas.

Na análise dos dados na Figura 40 (c), evidencia-se que o óleo de soja possui viscosidade intermediária dentre os óleos vegetais estudados com adição de aditivos no estado não oxidado. Semelhante ao comportamento presente no óleo de coco, como já comentado, observou-se que o óleo de soja possui maior interação com o diéster Bis (2-etilhexil) sebacato.

Evidencia-se boa interação com as moléculas constituintes dos aditivos, embora as interações moleculares dos óleos de coco, dendê e soja no “estado não oxidado” com o diéster Diiso Tridecil adipato na proporção de 5,0% (m/m) é compatível ao comportamento do óleo sem aditivação.

5.2.2. Relação Viscosidade-Temperatura e Índice de Viscosidade dos óleos vegetais com aditivos

Os resultados das viscosidades cinemáticas, assim como os índices de viscosidade e coeficiente (“B”) da equação de Walther dos óleos vegetais foram calculados e descritos nas Tabelas 44, 45 e 46.

Evidencia-se que o óleo de dendê com e sem aditivos possui as maiores viscosidades fluídas na temperatura de 40 °C, seguido pelo óleo de soja e coco, com e sem aditivos na temperatura de 40 °C. Na temperatura de 100 °C a viscosidade do óleo de dendê sem adições e do óleo de coco com aditivos possuem as menores viscosidades analisadas.

A razão em executar este estudo, aplica-se na verificação das propriedades físicas dos três óleos vegetais com e sem adição de diésteres, assim como, na verificação daquele que possui a menor viscosidade para uso potencial como um meio de têmpera (quenchant). Destaca-se o óleo de coco

com e sem aditivos, que exibe as menores viscosidades quando comparado aos óleos de dendê e soja no estado não oxidado e com aditivação dos diésteres.

O óleo de dendê apresenta as maiores viscosidades nas temperaturas analisadas, sendo o óleo de soja àquele com viscosidade intermediária.

Tabela 44 – Propriedades Físicas de viscosidade/temperatura do óleo vegetal de coco com e sem aditivos.

Propriedades Físicas	Óleo de Coco e formulações						
	Coco	Coco +DOA (2,5 %)	Coco +DOA (5,0%)	Coco +DOS (2,5 %)	Coco +DOS (5,0 %)	Coco +DITA (2,5 %)	Coco +DITA (5,0 %)
Viscosidade a 40°C (cSt)	27,07	26,10	27,16	29,50	27,41	30,91	27,16
Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,16	5,66	4,97	5,1	5,51	5,51	5,91
Coeficiente Walther (B)	3,40	3,61	4,12	4,17	3,78	3,98	3,53
Índice de Viscosidade	187,79	165,82	107,77	99,70	143,0	115,63	171,33

Tabela 45 – Propriedades Físicas de viscosidade/temperatura do óleo vegetal de dendê com e sem aditivos.

Propriedades Físicas	Óleo de Dendê e formulações						
	Dendê	Dendê +DOA (2,5 %)	Dendê +DOA (5,0%)	Dendê +DOS (2,5 %)	Dendê +DOS (5,0 %)	Dendê +DITA (2,5 %)	Dendê +DITA (5,0 %)
Viscosidade a 40°C (cSt)	33,97	35,36	31,15	32,55	31,85	33,66	33,92
Viscosidade a 100 °C (cSt)	5,91	7,51	6,28	7,33	6,62	7,36	7,20
Coeficiente Walther (B)	3,91	3,25	3,57	3,19	3,45	3,23	3,30
Índice de Viscosidade	118,17	187,43	157,14	201,03	170,2	193,33	183,58

Tabela 46 – Propriedades Físicas de viscosidade/temperatura do óleo vegetal de soja com e sem aditivos.

Propriedades Físicas	Óleo de Soja e formulações						
	Soja	Soja +DOA (2,5 %)	Soja +DOA (5,0%)	Soja +DOS (2,5 %)	Soja +DOS (5,0 %)	Soja +DITA (2,5 %)	Soja +DITA (5,0 %)
Viscosidade a 40°C (cSt)	29,54	29,83	27,78	28,58	28,2	30,21	29,88
Viscosidade a 100 °C (cSt)	7,08	6,5	6,39	6,75	6,38	6,99	6,44
Coeficiente Walther (B)	3,12	3,40	3,32	3,21	3,36	3,20	3,43
Índice de Viscosidade	216,29	180,65	193,92	207,59	189,03	204,99	176,66

Primeiramente ao analisar o índice de viscosidade, representado nas Tabelas 44 e 45 e Figura 41 (a) e (b) disposta em ordem decrescente, pode-se identificar que o óleo de coco e suas associações possuem os menores índices de viscosidade, assim como o óleo de dendê que possui estrutura oleica rica em poli-insaturados, sendo que as aditivações nestes dois óleos não foram benéficas, pois se aumentaram os índices de viscosidade em todas as formulações, comparados as condições iniciais, sem aditivo. Já na Tabela 46, pode-se denotar uma diminuição dos índices de viscosidade para as formulações no óleo de soja, sendo estas benéficas e contribuindo para uma maior variação de viscosidade com relação à temperatura.

O óleo de coco adicionado ao DOS 2,5%(m/m), DOA 5,0%(m/m) e DITA 2,5%(m/m) apresentam os menores índices de viscosidade e maiores coeficiente de Walther (“B”) calculados.

Sendo a adição do óleo de coco ao DOS comparada as propriedades físicas de viscosidade/temperatura semelhantes à dos óleos de dendê e mineral.

Na Figura 41 (c), dentre os índices de viscosidade do óleo de soja com e sem aditivos, aqueles que apresentam o menor valor é o óleo de soja adicionado

ao diéster Diiso Tridecil adipato 5,0% (m/m) com valor de 176,7. Esta adição pode ser comparada a relação de viscosidade/temperatura do óleo de dendê adicionado ao DOS 5,0% (m/m)

(a)

(b)

(c)

Figura 41 – Verificação do índice de viscosidade para os óleos vegetais de (a) coco; (b) dendê e (c) soja, em ordem decrescente de valores (adimensional).

As propriedades comparativas da relação viscosidade- temperatura dos fluídos, de acordo com a Equação de Walther, comparam o menor valor de índice de viscosidade ao maior valor do coeficiente de Walther (“B”). Assim sendo, o óleo de coco com e sem aditivos e o óleo de dendê possuem os menores valores de índice de viscosidade (IV), e consequentemente apresentam valores do coeficiente de Walther (“B”) superiores aos demais, como já descrito anteriormente.

As Figuras 42 (a), (b) e (c) relacionam pela equação de Walther, os óleos vegetais de coco, dendê e soja com adição dos diésteres de estudo.

Figura 42 – Comparação das propriedades de Viscosidade/temperatura para os óleos vegetais de (a) coco, (b) dendê e (c) soja com associações de diésteres, de acordo com a Equação de Walther.

De acordo com a Equação de Walther agrupam-se aqueles que possuem coeficiente de Walther ("B") semelhante e identificam-se propriedades físicas similares entre estes.

Em suma todas as inclinações de reta e comparações entre viscosidade/temperatura para os óleos vegetais de coco, dendê e soja com associações de diésteres representadas nas figuras, podem ser reunidas em um único grupo. Mas há algumas diferenciações, de acordo com os dados dos coeficientes obtidos:

Referente ao óleo de coco com e sem adição de aditivos e de acordo, com os dados da Tabela 44, pode-se agrupar:

- O óleo de coco no estado "não oxidado", assim como o mesmo com adição de DITA na proporção de 5,0% m/m e com adição do diéster DOA na proporção de 2,5% m/m, pode ser reunido, pois possuem coeficiente de Walther ("B") entre (3,5 – 3,6) que está mais próximo $B_{\text{Coco}} = 3,40$;

- Identificou-se também, que as formulações do óleo de coco com adição do diéster DITA – 2,5% (m/m), DOA – 5,0% (m/m) e o mesmo adicionado ao diéster DOS – 2,5% (m/m) possuem coeficiente de Walther (“B”) entre 4,0 a 4,17 e coeficientes lineares (“A”) 10,10 a 10,17.
- A formulação do óleo de coco adicionado ao diéster Bis (2-etilhexil) sebacato em ambas as proporções geram índices de viscosidades menores e comparáveis aos índices dos óleos de dendê no “estado não oxidado” e ao mineral Lubrifort Temp 2 A, isto identifica um comportamento mais suscetível a variações de temperatura e alterações de suas propriedades físico-químicas.

O óleo de coco em formulações com os diéster Bis (2-etilhexil) sebacato, apresentam a maior variação relativo à relação de viscosidade/temperatura de Walther e também de suas taxas máximas de resfriamento nas temperaturas de banho ensaiadas, que serão descritas no desempenho das curvas de resfriamento das formulações com óleo de coco.

Os menores índices de viscosidade foram verificados para estas formulações com óleo de coco, o que significa uma maior variação da viscosidade em função da temperatura. Observa-se que a transferência de calor nestes meios é mais eficiente na extração de calor.

Referente ao óleo de dendê com e sem adição de aditivos, pode-se agrupar:

- O óleo de dendê puro é aquele que possui o maior valor do coeficiente de Walther (“B”), pois seu índice de viscosidade é menor, entre os demais óleos vegetais no estado não oxidado. De acordo com a representação gráfica demonstrada na figura, todas as inclinações estão reunidas apresentando pequenas diferenciações quanto seus coeficientes lineares;
- O óleo de dendê puro apresenta o maior coeficiente de Walther, e o mesmo em adição do diéster Bis (2-etilhexil) sebacato na proporção de 2,5 % (m/m) apresenta o menor valor para o coeficiente de Walther, respectivamente. Para melhor exemplificação, as equações estão listadas: $y_{\text{Dendê}} = -3,908x + 9,94$ e $y_{\text{Dendê DOS 2,5\%}} = -3,186 + 8,13$.

Para o óleo de dendê, a maior variação de viscosidade em função da temperatura, identificando aquele com menor índice de viscosidade (IV) e maior coeficiente de Walther ("B") dá-se na formulação deste óleo associado ao Bis (2-etilhexil) adipato na proporção de 5,0% (m/m), sendo visto mais adiante que suas taxas máximas à temperatura de banho inicial variam de 91 °C/s para 99°C/s na temperatura de banho de 100 °C, embora se observe que nas formulações deste óleo associado ao Diiso Tridecil adipato, verifica-se grande variação da taxas máximas nas temperaturas contempladas.

Referente ao óleo de soja com e sem adição de aditivos, pode-se agrupar:

- Todas as inclinações de reta na relação de viscosidade/temperatura para o óleo de soja e suas adições estão reunidas, permitindo agrupá-las, como demonstradas na Figura 42 (c). Suas diferenciações são extraídas dos valores de coeficientes da equação, sendo assim: O óleo de soja puro não oxidado, assim como a formulação com os diésteres DOS e DITA na proporção de 2,5% m/m podem ser agrupados, pois possuem coeficientes de Walther ("B") equivalente entre 3,12 a 3,20 e coeficientes lineares ("A") entre os valores de 8,0 a 8,2;
- O óleo de soja com adição do diéster DOA na proporção de 2,5% m/m e DITA na proporção de 5,0% m/m também podem agrupar-se, pois seus coeficientes de Walther ("B") são equivalentes a 3,40;
- As formulações do óleo de soja com adição dos diésteres DOA e DITA na proporção de 5,0% m/m agrupam-se, pois possuem coeficiente de Walther ("B") entre 3,32 a 3,36, com índices de viscosidade muito semelhantes e coeficiente de Walther ("A") de 8,64 e 8,72, respectivamente;

Embora o óleo de soja possua coeficientes de Walter "B" menores que os óleos de coco e dendê em formulações anteriores, verifica-se mais adiante nas análises dos parâmetros de resfriamento que o óleo de soja aditivado com o diéster Bis (2-etilhexil) sebacato na proporção de 2,5% (m/m) apresenta maiores variações nas taxas máximas de resfriamento, indicando melhores propriedades de transferência de calor.

5.2.3. Desempenho das Curvas de Resfriamento dos óleos vegetais com aditivos

A capacidade de resfriamento de cada um dos óleos vegetais com adição de diésteres foi avaliada, também por meio da análise de curva de resfriamento de acordo com a norma ASTM D6200-01, usando-se as mesmas temperaturas de banho anteriores.

Assim são apresentadas as curvas e as taxas de resfriamento de três óleos vegetais com adição de aditivos nas proporções de 2,5 e 5,0% (m/m).

As Figuras de 43 a 60 apresentam os resultados das curvas de resfriamento nas várias temperaturas ensaiadas. Para um rápido comparativo, foram selecionados os valores dos parâmetros de taxa máxima ($CR_{máx}$) e temperatura máxima de resfriamento ($T_{CRmáx}$), assim como as tempos de resfriamento a 300 °C (t_{300}) e 200 °C (t_{200}), obtidos a partir do termopar central e colocados nas Tabelas 47 a 64.

5.2.3.1. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Coco adicionado ao Bis (2- etilhexil) adipato

As curvas de resfriamento do óleo de coco adicionado com o aditivo Bis (2-etilhexil) adipato com proporção de 2,5% (m/m) são apresentadas na Figura 43.

Figura 43 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Em todas as temperaturas, o óleo de coco aditivado, apresentou camada de vapor menos prolongada, se comparada ao óleo de coco sem aditivos na Figura 34, páginas 124 e 125.

Os principais parâmetros extraídos dessas curvas são apresentados na Tabela 47.

Tabela 47 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	76,7	78,5	83,0	74,7
$TC_{Rmáx}$ (°C)	610,2	608,8	622,5	626,5
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	21,5	21,8	24,8	27,8
$t_{200^{\circ}C}$ (s)	40,8	43,8	49,0	56,0

Os parâmetros indicam que, à medida que a temperatura aumenta o tempo para atingir 200 e 300 °C aumenta também, o que torna o 3º estágio de resfriamento mais lento.

A Figura 44 ilustra o comportamento da mistura do óleo de coco adicionado na proporção de 5,0% (m/m) do Bis (2-etilhexil) adipato.

Figura 44 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Aparentemente o aumento da proporção do aditivo não trouxe modificações significativas no comportamento do resfriamento, evidenciado também nos parâmetros da Tabela 48.

Tabela 48 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	71,3	83,2	80,3	74,2
$TC_{Rmáx}$ (°C)	604,0	618,7	621,2	621,5
$t_{300°C}$ (s)	24,8	23,8	26,0	28,3
$t_{200°C}$ (s)	43,8	45,5	50,2	56,0

Enquanto que na composição anterior a taxa máxima ocorreu para a temperatura de 80 °C, neste caso a maior taxa refere-se a 60 °C. O período de tempo para resfriamento a 200 e 300°C, possuem valores semelhantes nas duas proporções de análise.

5.2.3.2. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Coco adicionado ao Bis (2-etilhexil) sebacato

As Figuras 45 e 46 mostram as curvas de resfriamento do óleo de coco adicionado com o aditivo Bis (2-etilhexil) sebacato com proporções de 2,5% e 5,0% (m/m), respectivamente; nas quatro temperaturas de banho correspondente a 25, 60, 80 e 100 °C.

As Tabelas 49 e 50 especificam os parâmetros de resfriamento para essas proporções de aditivos.

Figura 45 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 49 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	67,1	74,8	75,6	73,8
$TC_{Rmáx}$ (°C)	629,9	623,3	634,2	640,7
$t_{300°C}$ (s)	25,5	25,5	27,5	30,3
$t_{200°C}$ (s)	44,5	47,7	52,0	58,5

Figura 46 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 50 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	65,7	75,8	78,8	76,3
$TC_{Rmáx}$ (°C)	608,0	613,2	633,4	634,4
$t_{300°C}$ (s)	26,0	26,2	27,8	29,8
$t_{200°C}$ (s)	45,2	49,3	52,8	58,2

As curvas têm comportamentos similares às composições com o Bis (2-etilhexil) adipato. A maior taxa máxima de resfriamento acontece também para o ensaio a 80 °C.

Na temperatura de 80 °C, o óleo de coco adicionado ao Bis (2-etilhexil) sebacato – DOS nas proporções de análise estudadas, apresentou valores das taxas máximas de resfriamento maiores e período de tempo para tais ocorrências com valores semelhantes. Sugerindo um melhor resfriamento do óleo de coco associado a esse diéster na temperatura acima de 80 °C. Pode-se verificar que com adição deste diéster o óleo de coco obtém taxas de resfriamento maiores, quando comparado ao diéster Bis (2-etilhexil) adipato.

Os tempos para atingir 300 e 200 °C, também são semelhantes em todas as formulações ensaiadas.

5.2.3.3. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Coco adicionado ao Diiso Tridecil adipato

A seguir são apresentados os resultados das curvas nas Figuras 47 e 48 e respectivas Tabelas 51 e 52, para a composição do óleo de coco com o aditivo Diiso Tridecil adipato na proporção de 2,5% e 5,0% (m/m).

Figura 47 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Diiso Tridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 51 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Diiso Tridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rm\acute{a}x}$ (°C/s)	67,8	77,0	78,0	71,3
$TC_{Rm\acute{a}x}$ (°C)	629,0	608,4	625,2	614,8
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	25,2	24,5	26,5	29,5
$t_{200^{\circ}C}$ (s)	44,3	46,2	51,2	58,0

Figura 48 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de coco adicionado a Diiso Tridecil adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 52 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de coco adicionado a Diiso Tridecil adipato 5,0 % (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	67,7	77,1	73,7	69,3
$TC_{Rmáx}$ (°C)	612,9	612,8	607,2	612,8
$t_{300°C}$ (s)	25,3	25,3	27,5	30,5
$t_{200°C}$ (s)	44,7	47,3	52,3	59,5

Observaram-se similaridades com as demais composições do óleo de coco, refletindo somente pequenas modificações com o tipo de aditivo usado e concentração. Esses comportamentos são diferentes do óleo de coco sem aditivação. Aparentemente a aditivação promove um aumento nas taxas máximas e uma diminuição nos tempos para atingir 300 e 200 °C, ou seja, o óleo torna-se mais rápido.

5.2.3.4. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Dendê adicionado ao Bis (2-etilhexil) adipato

As Figuras 49 e 50 mostram as curvas de resfriamento do óleo de dendê adicionado com o aditivo Bis (2-etilhexil) adipato nas proporções de 2,5% e 5,0% (m/m), respectivamente. As Tabelas 53 e 54 mostram os valores dos parâmetros dessas curvas.

Figura 49 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 53 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	92,7	98,2	93,7	98,4
$TC_{Rmáx}$ (°C)	617,0	607,0	617,7	641,1
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	15,6	15,2	17,3	17,0
$t_{200^{\circ}C}$ (s)	24,3	26,5	41,3	46,0

Figura 50 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 54 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	91,2	96,5	98,8	98,5
$TC_{Rmáx}$ (°C)	615,0	625,6	642,7	625,8
$t_{300°C}$ (s)	15,5	15,0	15,7	17,2
$t_{200°C}$ (s)	24,5	25,5	35,7	45,3

As curvas e tabelas mostram que praticamente não há influência da proporção de aditivo Bis (2- etilhexil) adipato no comportamento do óleo de dendê aditivado.

O óleo de dendê adicionado ao Bis (2-etilhexil) adipato nas proporções de 2,5% e 5,0% (m/m), apresentou valores das taxas máximas de resfriamento maiores, sugerindo um melhor resfriamento que o óleo de coco associado a este diéster na temperatura acima de 100 °C. As taxas de resfriamento do óleo de dendê a partir da temperatura de banho de 60 °C apresentam valores que correspondem a um meio eficaz para extração de calor.

5.2.3.5. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Dendê adicionado ao Bis (2-etilhexil) sebacato

Os resultados do comportamento do aditivo Bis (2-etilhexil) sebacato nas proporções de 2,5% e 5,0 % (m/m) nas temperaturas de banho correspondente a 25, 60, 80 e 100 °C são mostrados nas Figuras 51 e 52 e Tabelas 55 e 56.

Figura 51 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 55 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	92,2	96,9	91,0	99,7
$TC_{Rmáx}$ (°C)	601,0	617,6	594,3	627,5
$t_{300°C}$ (s)	15,8	14,4	15,0	16,6
$t_{200°C}$ (s)	24,5	24,8	32,2	44,0

Figura 52 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 56 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	91,6	100,3	101,2	97,9
$TC_{Rmáx}$ (°C)	613,2	624,1	624,8	645,7
$t_{300°C}$ (s)	15,8	15,0	15,5	17,0
$t_{200°C}$ (s)	26,1	27,5	33,0	45,2

Os comportamentos são similares as composições anteriores, a menos de um aumento da taxa máxima ocorridos para a composição de 5,0% (m/m) de Bis (2-etilhexil) sebacato a 80 °C.

Essa composição com aditivo apresentou valores das taxas máximas de resfriamento maiores em ambas as proporções, sugerindo um melhor resfriamento do óleo de coco associado a este diéster na temperatura de 80 °C. As taxas de resfriamento do óleo de dendê associado a este diéster acima da temperatura de 60 °C apresentam valores que correspondem a um meio eficaz para extração de calor.

5.2.3.6. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Dendê adicionado ao Diiso Tridecil adipato

As Figuras 53 e 54 e Tabelas 57 e 58, são relativas às formulações de óleo de dendê com Diiso Tridecil adipato nas proporções de 2,5 e 5,0 % (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80 e 100 °C.

Figura 53 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Diiso Tridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 57 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Diiso Tridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	90,8	100,9	102,1	98,7
$TC_{Rmáx}$ (°C)	610,4	620,9	626,0	650,5
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	15,9	14,6	15,0	16,5
$t_{200^{\circ}C}$ (s)	24,3	26,3	33,8	45,0

Esses resultados mostram algumas similaridades com a composição de 5,0% de Bis (2-etilhexil) sebacato. Em ambos os casos as taxas máximas ocorrem para as temperaturas de banho de 60 °C e 80 °C.

Figura 54 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de dendê adicionado a Diiso Tridecil adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 58 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de dendê adicionado a Diiso Tridecil adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rm\acute{a}x}$ (°C/s)	93,0	99,0	102,4	101,4
$TC_{Rm\acute{a}x}$ (°C)	596,6	632,0	629,0	641,2
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	15,4	14,8	14,5	15,3
$t_{200^{\circ}C}$ (s)	24,8	26,1	31,5	38,3

Nesta composição houve também um aumento da taxa máxima observado para as temperaturas de banho superiores a 80 °C. Houve também uma redução significativa do tempo para atingir 300 °C. Isso reflete um óleo mais rápido.

Comparando-se ao óleo de dendê sem aditivação, esses resultados das formulações indicam um significativo aumento da capacidade de extração de calor, que se confere pelo aumento da taxa máxima e diminuição do tempo para atingir 300 °C e 200 °C. No entanto, a aditivação não trouxe modificações significativas na camada de vapor, que se mantém ainda estável nas formulações estudadas.

5.2.3.7. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Soja adicionado ao Bis (2-etilhexil) adipato

Os resultados da aditivação com Bis (2- etilhexil) adipato nas proporções de 2,5% e 5,0% (m/m), agora para o óleo de soja nas temperaturas de banho são apresentados nas Figuras 55 e 56 e Tabelas 59 e 60.

Figura 55 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 59 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rm\acute{a}x}$ (°C/s)	95,2	103,3	104,1	96,0
$TC_{Rm\acute{a}x}$ (°C)	643,8	666,1	714,3	713,4
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	13,8	13,2	16,8	28,2
$t_{200^{\circ}C}$ (s)	26,0	30,8	50,3	~ 60

A aditivação com 2,5% (m/m) traz uma variação bem significativa com as mudanças de temperatura de banho. Há variações nas taxas de resfriamento, mas a alteração mais significativa se dá no primeiro estágio de resfriamento, que se torna menos estável com o aumento da temperatura.

Outro aspecto interessante dessa aditivação é que a diferença entre os tempos para atingir 300 °C e 200 °C. Nas formulações com óleo de coco e dendê essa variação não era tão grande. Neste caso, no entanto o tempo para atingir 200 °C aumenta muito. É como se a velocidade de resfriamento fosse alta até 300 °C e decrescesse a seguir.

Figura 56 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 60 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	94,1	100,6	101,1	96,7
$TC_{Rmáx}$ (°C)	634,2	680,3	659,3	691,0
$t_{300°C}$ (s)	13,8	14,2	15,0	22,3
$t_{200°C}$ (s)	26,8	33,8	40,8	52,8

Essa composição apresenta comportamento similar à anterior (2,5%), a menos do tempo para atingir a temperatura de 200 °C, que diminui para condições de banho em temperaturas mais altas.

5.2.3.8. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Soja adicionado ao Bis (2- etilhexil) sebacato

A seguir são apresentadas as Figuras 57 e 58 e Tabelas 61 e 62 relativas as formulações com o aditivo Bis (2-etilhexil) sebacato na proporção de 2,5% e 5,0% (m/m) nas temperaturas de banho correspondente a 25, 60, 80 e 100 °C.

Figura 57 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 61 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	95,2	101,8	103,8	105,4
$TC_{Rmáx}$ (°C)	653,4	738,8	749,6	761,3
$t_{300°C}$ (s)	13,5	29,2	29,8	32,2
$t_{200°C}$ (s)	27,0	51,0	54,0	>60

Essa aditivação de 2,5% (m/m) trouxe um comportamento muito similar para as temperaturas de 60 a 100 °C, diferindo em muito do comportamento expresso na temperatura a 25 °C. Houve uma drástica redução da fase de vapor, tornando-a quase inexistente para temperaturas maiores. As taxas máximas também aumentaram e a taxa de resfriamento a 200 °C diminuiu (correspondente ao 3º estágio).

Figura 58 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 62 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Bis (2-etilhexil) sebacato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	95,2	99,2	95,9	97,5
$TC_{Rmáx}$ (°C)	668,5	693,0	728,3	719,4
$t_{300°C}$ (s)	13,8	16,5	26,5	28,5
$t_{200°C}$ (s)	27,5	45,8	59,3	57,8

A adição de 5,0% (m/m) de Bis (2-etilhexil) sebacato trouxe uma redução da taxa máxima de resfriamento e ligeira diminuição do tempo para atingir 300 e 200 °C. Essa aditivação também trouxe comportamentos diferenciados para as faixas de temperatura de banho estudadas.

5.2.3.9. Análise das curvas de resfriamento do Óleo de Soja adicionado ao Diiso Tridecil adipato

Os resultados das formulações com o Diiso Tridecil adipato são mostradas nas Figuras 59 e 60 e Tabelas 63 e 64.

Figura 59 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a DiisoTridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 63 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a Diiso Tridecil adipato 2,5% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	95,2	96,5	97,2	95,5
$TC_{Rmáx}$ (°C)	651,1	690,5	714,8	713,0
$t_{300°C}$ (s)	14,0	15,5	23,0	25,0
$t_{200°C}$ (s)	28,0	41,3	59,5	58,3

(a)

(b)

Figura 60 – (a) Curva de resfriamento e (b) Taxa de resfriamento para o óleo de soja adicionado a DiisoTridecil adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Tabela 64 – Parâmetros de resfriamento da amostra de óleo de soja adicionado a DiisoTridecil adipato 5,0% (m/m) nas temperaturas de 25, 60, 80, 100 °C.

Parâmetros de Resfriamento	25 °C	60 °C	80 °C	100 °C
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	83,7	96,0	92,1	89,3
$TC_{Rmáx}$ (°C)	636,9	683,2	694,5	708,6
$t_{300°C}$ (s)	14,5	15,5	26,5	28,7
$t_{200°C}$ (s)	30,8	38,0	59,0	59,3

Essas aditivações não parecem tão eficientes em reduzir o filme de vapor quanto o Bis (2-etilhexil) sebacato. Embora se comparado ao óleo de soja sem

aditivos, todas as formulações tenham trazido um aumento da taxa máxima, a aditivação com 2,5 % (m/m) de Bis (2-etilhexil) sebacato promoveu uma manutenção do comportamento de 60 a 100 °C, promovendo baixa estabilidade da camada de vapor (característica positiva). Isso significaria que esta formulação poderia trabalhar numa faixa mais ampla de temperatura.

O óleo de soja foi entre os três óleos estudados, o que mais se alterou face às diferentes formulações, mostrando características interessantes como fluido de resfriamento para a formulação com 2,5 % (m/m) de Bis (2-etilhexil) sebacato.

5.3. Análise Físico - Química do óleo de Soja com Aditivos

Antioxidantes no estado oxidado

Apresentam-se os resultados das análises de RMN de ^1H , viscosidade, curvas de resfriamento com sonda de múltiplos termopares para o óleo de soja e suas formulações com adição dos três diésteres estudados: Bis (2-etilhexil) adipato – DOA, Bis (2-etilhexil) sebacato – DOS, Diiso Tridecil adipato – DITA; nas proporções de 2,5 e 5,0 % (m/m).

5.3.1. Caracterização do Óleo de Soja e suas formulações por meio das análises de RMN de ^1H

A caracterização das formulações do óleo de soja realizada pelas análises de RMN de ^1H permitiu a comparação da composição graxa entre estes, por meio das áreas integradas dos espectros obtidos. Os espectros de RMN de ^1H das formulações do óleo de soja mostraram dez sinais de intensidade, com deslocamentos químicos que variaram de 0,6 a 5,5 ppm.

As propriedades físico-químicas e a composição graxa das formulações do óleo de soja no estado “não oxidado” e oxidada são mostradas na Tabela 66.

Tabela 66 – Composição graxa e propriedades físico-químicas obtidas por ^1H RMN a 500 MHz em CDCl_3 das formulações do óleo de soja estudadas.

	% Percentual de ácidos graxos				Propriedades Físico-químicas			
	Linolênico (Ln)	Linoleico (L)	Oleico (O)	Saturados (S)	Índice de Iodo (II)	Índice de Saponificação (IS)	Índice de Acidez (IA)	Peso Molecular (PM)
Soja	4,16	48,40	30,46	16,98	128,45	190,38	0,782	882,29
Soja*	4,13	24,29	40,75	30,83	97,66	201,07	0,759	836,92
Soja + DOA (2,5%)	4,20	45,25	30,65	19,90	127,57	178,15	0,775	934,15
Soja + DOA (2,5%)**	4,08	21,67	40,77	33,48	94,01	197,25	0,753	853,16
Soja + DOA (5,0%)	3,49	44,61	29,67	22,23	121,64	193,74	0,771	868,01
Soja + DOA (5,0%)**	3,68	20,60	38,15	37,57	90,53	204,71	0,748	821,50
Soja + DOS (2,5%)	4,40	43,68	34,20	17,72	127,72	180,05	0,775	926,06
Soja + DOS (2,5%)**	4,84	17,94	53,02	24,20	94,78	181,52	0,753	919,85
Soja + DOS (5,0%)	3,59	45,71	27,60	23,10	122,00	188,23	0,773	891,40
Soja + DOS (5,0%)**	3,29	28,43	37,86	30,42	97,95	191,27	0,755	878,50
Soja + DITA (2,5%)	4,10	47,28	28,30	19,32	126,20	189,00	0,776	887,95
Soja + DITA (2,5%)**	3,46	28,09	39,40	29,05	101,19	196,72	0,758	855,38
Soja + DITA (5,0%)	3,68	14,98	47,02	34,32	86,70	190,30	0,741	882,67
Soja + DITA (5,0%)**	4,26	17,33	44,53	33,88	63,20	201,45	0,727	835,31
** Dados correspondentes aos óleos vegetais oxidados por 48 horas.								

Como já comentado, o óleo de soja mostrou composição graxa constituída principalmente por ácidos graxos insaturados. A quantidade observada de ácidos saturados no óleo de soja envelhecido mostrou mais que 30% de ácidos graxos saturados, enquanto no estado “não oxidado” foi maior que 16%. Diminuindo a quantidade de ácido linoleico, este resultado pode ser explicado pela

substituição de uma das insaturações do ácido linoleico por hidrogênios durante o envelhecimento acelerado.

Em todas as formulações do óleo de soja analisadas observou-se que o envelhecimento promoveu um aumento na quantidade de ácidos graxos saturados e a diminuição dos insaturados, em especial no ácido linoleico (L). A única exceção foi na formulação do óleo de soja com o DITA na proporção de 5,0% (m/m), onde se obteve percentuais de ácidos graxos similares para as análises entre o “estado oxidado” e “não oxidado”.

Houve reduções no teor do ácido graxo linolênico para a maioria das formulações, exceto para as formulações de óleo de soja + DOS 2,5% (m/m) e óleo de soja + DITA 5,0% (m/m) que aumentaram os índices.

As propriedades físico-químicas, tais como o índice de iodo (II) está relacionado à quantidade de insaturações presentes no óleo vegetal analisado. O óleo de soja no “estado puro” apresentou o maior valor do índice de iodo (128,45), seguido pelas formulações com os diésteres DOA (127,57), DOS (127,72) e DITA (126,20) na proporção de 2,5% (m/m).

Verifica-se na Tabela 66, que o óleo de soja e suas formulações com o diéster Bis (2-etilhexil) sebacato mostraram uma composição graxa rica em ácidos graxos insaturados e menores índices de ácidos graxos saturados o que identifica uma maior uma tendência à oxidação; menores valores de índice de saponificação que caracterizam uma pequena diminuição do peso molecular médio do composto.

Após o envelhecimento acelerado, o (II) de todas as formulações diminuiu significativamente, pois a oxidação favorece a quebra das insaturações das cadeias carbônicas presentes nos triglicerídeos. Em especial, o óleo de soja com o diéster Bis (2-etilhexil) sebacato – 2,5% (m/m), que apresentou um decréscimo do índice de iodo de 26,3% e deste óleo com o diéster Diiso Tridecil adipato 5,0% (m/m), com decréscimo de 27%, após o envelhecimento acelerado. O índice de saponificação (IS) foi maior para todas as formulações analisadas após o envelhecimento de 48h.

Os resultados obtidos sugerem que houve um decréscimo do tamanho da cadeia carbônica das formulações analisadas após o envelhecimento acelerado. Isto pode ser justificado pelos processos de oxidação ocorridos, pois houve um aumento do IS e diminuição significativa do peso molecular médio do composto (86).

O índice de acidez (IA) apresentou leve diminuição do seu valor nas formulações do óleo de soja quando submetidas ao envelhecimento acelerado, indicando a diminuição da quantidade de ácidos graxos livres nas amostras (86).

5.3.2. Viscosidade do óleo vegetal de soja com adição de aditivos no estado oxidado e não oxidado

As análises de viscosidade do óleo de soja e suas formulações no estado não oxidado e oxidado foram realizadas em duplicata nas temperaturas de 40 °C e 100 °C estão descritas na Tabela 67.

Tabela 67 – Viscosidades do óleo vegetal de soja com adição de aditivos no estado oxidado com o tempo de envelhecimento de 0, 24 e 48 horas.

Viscosidades no óleo vegetal de soja				
		0 hora	24 horas	48 horas
Soja Oxidado	Viscosidade a 40 °C (cSt)	29,54	47,69	99,59
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	7,08	10,08	15,29
Soja Oxidado+ DOA (2,5 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	29,83	56,91	86,09
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,5	9,99	14,51
Soja Oxidado+ DOA (5,0 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	27,78	44,63	95,02
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,39	9,12	14,46
Soja Oxidado + DOS (2,5 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	28,58	51,50	102,21
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,75	9,85	15,29
Soja Oxidado + DOS (5,0 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	28,2	37,54	61,55
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,38	7,97	11,36
Soja Oxidado + DITA (2,5 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	30,21	49,28	74,80
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,99	9,33	11,93
Soja Oxidado + DITA (5,0 %)	Viscosidade a 40 °C (cSt)	29,88	62,10	104,54
	Viscosidade a 100 °C (cSt)	6,44	11,00	18,68

Na análise de viscosidade do óleo de soja com e sem aditivos sob envelhecimento acelerado, verifica-se que os valores de viscosidade na temperatura de 40 e 100 °C são maiores devido às variações de temperatura promovidas durante o envelhecimento, exposição do material ao ar atmosférico e a luz solar, advindo à oxidação destes.

Dado início ao envelhecimento acelerado e coleta do material em 24 horas e 48 horas destas formulações envelhecidas, os produtos gerados na oxidação modificam as características iniciais do óleo de soja com e sem aditivos, podendo verificar tais propriedades e características com o aumento da viscosidade.

Dentre os três diésteres empregados no trabalho, verifica-se que o Diiso Tridecil adipato apresenta valores de viscosidades muito semelhantes aos valores de viscosidade dos triacilgliceróis, e os dois outros diésteres Bis (2-etilhexil) adipato e o Bis (2-etilhexil) sebacato apresentam valores de viscosidade menores que aqueles apresentados nos óleos vegetais in natura, de forma que estes vêm contribuir para um decréscimo das viscosidades das formulações do óleo de soja.

Por meio dos dados contidos na Tabela 67, evidencia-se que o óleo de soja quando associado ao Bis (2-etilhexil) sebacato na proporção de 5,0% (m/m) sem envelhecimento e com envelhecimento acelerado de 24 e 48 horas, possui valores de viscosidade menores dentre as formulações com esta proporção de aditivo em ambas as condições analisadas, observa-se a menor variação de viscosidade dentre as formulações estudadas.

Esta formulação do óleo de soja com o DOS promove menores viscosidades e por esta razão pode ser empregada como um potencial meio de têmpera, pois promovem a extração de calor mais rápida.

Houve uma boa interação entre o óleo de soja e com as moléculas constituintes dos aditivos, destacando-se a interação molecular do óleo no

estado “não oxidado” e no estado oxidado com o diéster Bis (2-etilhexil) sebacato, onde se obteve os menores valores de viscosidade nas duas temperaturas estudadas.

5.3.3. Relação Viscosidade-Temperatura e Índice de Viscosidade do óleo vegetal de soja com adição de aditivos no estado oxidado e não oxidado

Os resultados das viscosidades cinemáticas, assim como os índices de viscosidade dos óleos vegetais (IV) de acordo com a norma ASTM D2270-04 10-E-1. O índice de viscosidade foi calculado por meio de calculadoras eletrônicas disponíveis na internet (81).

O índice de viscosidade fornece uma comparação numérica da viscosidade de um fluido nas temperaturas de 40 e 100 °C. Para correlacionar as propriedades na relação de viscosidade/temperatura dos fluidos, empregou-se a relação clássica da equação de Walther (87,88).

Por meio das análises de viscosidades a 40 e 100 °C determina-se o índice de viscosidade (IV) e o coeficiente da equação de Walther para as formulações do óleo de soja, que seguem descritas nas Tabelas 68, 69 e 70.

Tabela 68 – Correlação de viscosidade e propriedades físicas do óleo de soja no estado não oxidado com e sem aditivos.

Propriedades Físicas	Óleo de Soja e formulações sem envelhecimento						
	Soja	Soja +DOA (2,5 %)	Soja +DOA (5,0%)	Soja +DOS (2,5 %)	Soja +DOS (5,0 %)	Soja +DITA (2,5 %)	Soja +DITA (5,0 %)
Viscosidade a 40°C (cSt)	29,54	29,83	27,78	28,58	28,2	30,21	29,88
Viscosidade a 100 °C (cSt)	7,08	6,5	6,39	6,75	6,38	6,99	6,44
Coeficiente Walther (B)	3,12	3,40	3,32	3,21	3,36	3,20	3,43
Índice de Viscosidade	216,29	180,65	193,92	207,59	189,03	204,99	176,66

Tabela 69 – Correlação de viscosidade e propriedades físicas do óleo de soja no estado oxidado (envelhecido 24 horas), com e sem aditivos.

Propriedades Físicas	Óleo de Soja e formulações envelhecidas 24 horas						
	Soja	Soja +DOA (2,5 %)	Soja +DOA (5,0%)	Soja +DOS (2,5 %)	Soja +DOS (5,0 %)	Soja +DITA (2,5 %)	Soja +DITA (5,0 %)
Viscosidade a 40°C (cSt)	47,69	56,91	44,63	51,5	37,54	49,28	62,1
Viscosidade a 100 °C (cSt)	10,08	9,99	9,12	9,85	7,97	9,33	11,00
Coeficiente Walther (B)	2,93	3,21	3,09	3,10	3,18	3,17	3,10
Índice de Viscosidade	205,52	163,54	191,93	180,97	192,12	175,57	170,88

Tabela 70 – Correlação de viscosidade e propriedades físicas do óleo de soja no estado oxidado (envelhecido 48 horas), com e sem aditivos.

Propriedades Físicas	Óleo de Soja e formulações envelhecidas 48 horas						
	Soja	Soja +DOA (2,5 %)	Soja +DOA (5,0%)	Soja +DOS (2,5 %)	Soja +DOS (5,0 %)	Soja +DITA (2,5 %)	Soja +DITA (5,0 %)
Viscosidade a 40°C (cSt)	99,59	86,09	95,02	102,21	61,55	74,8	104,54
Viscosidade a 100 °C (cSt)	15,29	14,51	14,46	15,29	11,36	11,93	18,68
Coeficiente Walther (B)	2,98	2,91	3,04	3,01	3,01	3,16	2,64
Índice de Viscosidade	162,17	176,11	157,75	157,79	181,09	155,32	199,78

Analisando o índice de viscosidade, representado na Figura 61 (a), (b) e (c), com base nas Tabelas 68 e 69 pode-se identificar em relação ao óleo de soja sem aditivo a diminuição dos índices de viscosidade para as formulações com os diésteres, sendo que os menores índices correspondem em (a) ao óleo de soja adicionado ao diéster Diiso Tridecil adipato (5,0% m/m) com valor de 160,11; em (b) do óleo de soja adicionado ao diéster Bis (2-etilhexil) adipato (2,5% m/m) com valor de 163,5. As formulações não envelhecidas e envelhecidas 24 horas contribuem para uma maior variação de viscosidade com relação à temperatura. De acordo com a Tabela 69, as formulações possuem características diferenciadas, pois as adições e o estado oxidativos destas contribuem para um aumento do IV, assim como uma menor variação de viscosidade com relação à temperatura.

Índice de Viscosidade do Óleo de Soja

(a)

Índice de Viscosidade do Óleo de Soja envelhecido 24 horas

(b)

Índice de Viscosidade do Óleo de Soja envelhecido 48 horas

(c)

Figura 61 – (a) Verificação do índice de viscosidade do óleo vegetal de soja sem envelhecimento, (b) no estado oxidado envelhecido 24 horas e (c) envelhecido 48 horas em ordem decrescente.

Verifica-se na Figura 61 (a), que o óleo de soja sem envelhecimento é aquele que possui o maior índice com (IV) de 216,3; seguidos pelo Bis (2-etilhexil) sebacato – DOS e Diiso Tridecil adipato – DITA na proporção de 2,5% (m/m), com pequenas variações, sendo (IV) de 207,6 e 205; respectivamente. Consequentemente nas adições do diéster DOA e em formulações com os diésteres DOS e DITA em proporções de 5,0% (m/m), os valores são menores.

O óleo vegetal de soja envelhecido durante 24 horas, possui viscosidade de 47,7 (cSt) à 40 °C; seu índice de viscosidade é de 205,52, ou seja, o maior índice de viscosidade dentre aqueles analisados após este período de oxidação. Da leitura dos dados da Tabela 69, o óleo de soja adicionado ao DOA e DOS na proporção de 5,0% (m/m), possuem IV muito próximos de 191,93 e 192,12; embora a formulação oxidada durante 24 horas do óleo de soja com Bis (2-etilhexil) – DOA na proporção de 2,5% (m/m), apresenta o menor índice de viscosidade.

No envelhecimento de 48 horas, o óleo de soja sem adição de aditivos possui um índice de viscosidade de valor intermediário correspondente a 162,2. Verifica-se que a formulação do óleo de soja adicionado a 2,5%(m/m) do DITA após envelhecimento de 48 horas, apresentam valor de IV menor.

As propriedades comparativas da relação viscosidade- temperatura dos fluídos, de acordo com a Equação de Walther, comparam o menor valor de índice de viscosidade ao maior valor do coeficiente de Walther (“B”). Assim as formulações com maiores coeficiente (“B”) da equação de Walther apresentam maior inclinação de reta, ou seja, tendem a maior variação da viscosidade em função da temperatura.

Desta forma: O óleo de soja adicionado ao diéster Diiso Tridecil adipato (5,0% m/m) sem envelhecimento possui menor índice de viscosidade (IV) de 176,7, possui coeficiente de Walther (“B”) igual a 3,43; o óleo de soja adicionado ao diéster Bis (2-etilhexil) adipato (2,5% m/m) oxidado durante 24 horas possui o menor (IV) com valor de 163,5 e coeficiente de Walther (“B”) igual a 3,21 e a

formulação deste mesmo óleo adicionado ao diéster Diiso Tridecil adipato (2,5% m/m) oxidado durante 48 horas possui o menor (IV) com valor de 155,3 e coeficiente ("B") igual a 3,16; consequentemente apresentam coeficientes de Walther ("B") maiores.

As Figuras 62 (a), (b) e (c) relacionam as propriedades de viscosidade/temperatura, de acordo com a relação da equação de Walther para o óleo de soja e suas formulações sem envelhecimento e com oxidação de 24 e 48 horas, com adição dos diésteres de estudo.

Figura 62 – Comparação das propriedades de Viscosidade/temperatura para o óleo de soja com associações de diésteres, de acordo com a Equação de Walther (a) sem envelhecimento, (b) envelhecido durante 24 horas e (c) envelhecido durante 48 horas

De acordo com a Equação de Walther agrupam-se aqueles que possuem coeficiente de Walther ("B") semelhante e identificam-se propriedades físicas similares entre estes.

As inclinações de reta e comparações entre viscosidade/temperatura para o óleo de soja e suas formulações sem envelhecimento e oxidadas durante 24 horas podem ser reunidas em um único grupo, mas o óleo de soja e suas formulações com oxidação de 48 horas apresentam diferenciações identificáveis quanto aos seus coeficientes lineares de reta.

Referente ao óleo de soja e formulações sem envelhecimento pode-se agrupar:

- Todas as inclinações de reta na relação de viscosidade/temperatura do óleo de soja e suas adições estão reunidas, permitindo agrupá-las, como na Figura 62 (a). O óleo de soja não oxidado e as formulações com diésteres DOS e DITA na proporção de 2,5% (m/m) podem ser agrupados, pois possuem coeficiente de Walther ("B") entre 3,10 e 3,20 e coeficiente ("A") entre 8,0 e 8,2;
- As formulações de DOA na proporção de 2,5% m/m e DITA na proporção de 5,0% m/m também podem agrupar-se, pois seus coeficientes (entre 3,40 a 3,43) são próximos;
- As formulações do óleo de soja com adição do diéster DOA e DOS na proporção de 5,0%(m/m) agrupam-se, pois possuem coeficiente de Walther ("B") entre (3,32–3,36) e índices de viscosidade próximos e coeficiente de Walther ("A") de 194 e 190, respectivamente.

Referente ao óleo de soja e formulações com envelhecimento de 24 horas pode-se agrupar:

- As formulações de óleo de soja adicionado ao DOA na proporção de 5,0% (m/m), DITA 5,0% (m/m) e DOS na proporção de 2,5%(m/m), podem ser

agrupados pois os valores de (“B”) correspondem a 3,1 e seu coeficiente linear é de aproximadamente 8,0;

- As formulações de óleo de soja adicionado ao DOS na proporção de 5,0% (m/m) e DITA 2,5% (m/m) agrupam-se, pois seus coeficientes de Walther (“B”) são de aproximadamente 3,18 e suas inclinações de 8,13 e 8,15;
- As exceções de agrupamento da relação viscosidade/temperatura segundo a equação de Walther para estas amostras oxidadas durante 24 horas são o óleo de soja sem adições de aditivos e a formulação com DOA na proporção de 2,5% (m/m).

Referente ao óleo de soja com envelhecimento de 48 horas pode-se agrupar:

- O óleo de soja envelhecido durante 48 horas e a formulação de ao DOA na proporção de 5,0% (m/m), agrupam-se, pois seus coeficientes lineares e angulares estão entre 7,8 e (“B”) equivalente a 3,0;
- As formulações de óleo de soja em ambas as proporções estão agrupadas quanto aos valores de seus coeficientes angulares e lineares, com coeficientes de Walther (“B”) de valores iguais a 3,01;
- As formulações de óleo de soja adicionado ao DOA na proporção de 2,5% (m/m) e DITA 5,0% (m/m), possuem coeficientes menores em relação as formulações analisadas;
- A formulação do óleo de soja adicionado ao DITA 2,5% (m/m) oxidado durante 48 horas possui valores de coeficientes superiores as demais formulações analisadas nas mesmas condições.

O óleo de soja adicionado ao DOS na proporção de 2,5%(m/m) apresenta maiores variações nas taxas máximas de resfriamento, nas condições estudadas e em proporção de 5,0%, verifica-se que a menor variação da viscosidade (Tabela 68) também é um indício de menor variação das características de resfriamento, o que indica melhores propriedades de transferência de calor.

5.3.4. Análise do comportamento em resfriamento do óleo de soja oxidado com e sem adição de aditivos comparativamente à situação não oxidada

Nesta etapa do trabalho, analisou-se o óleo de soja aditivado submetido ao envelhecimento acelerado de 48 horas. As curvas de resfriamento foram realizadas com uma sonda de múltiplos termopares e com uma sonda simples, sem agitação do óleo estudado. A temperatura de 80 °C foi escolhida em função de estar próxima da temperatura normal de uso.

A seguir são apresentados os resultados das curvas provenientes da sonda com termopar único (sonda tipo Wolfson), cujos parâmetros foram extraídos e colocados nas Tabelas 71- 73, para temperatura de banho em 80 °C. Adicionou também os resultados do óleo de soja não aditivado e não oxidado para propósitos comparativos.

5.3.4.1. Análises comparativas entre o óleo de soja e as diferentes condições analisadas.

Apresentam-se reunidas na Figura 63 (a) e (b), as curvas e taxas de resfriamento para o óleo de soja no estado “não oxidado”, oxidado e formulações oxidadas com adição do Bis (2-etilhexil) adipato em ambas as proporções estudadas e condições, nas temperaturas de banho a 80 °C. Os parâmetros de resfriamento encontram-se na Tabela 71.

Figura 63 – (a) Curvas de resfriamento e (b) Taxas de resfriamento para os óleos de soja e formulações não oxidadas e oxidadas com o DOA.

Tabela 71 – Parâmetros de resfriamento das análises do óleo de soja e suas formulações com o Bis (2-etilhexil) adipato ensaiado com temperatura de banho a 80 °C.

Parâmetros de Resfriamento	Soja	Soja Oxidado	Soja DOA 2,5%	Soja DOA 2,5% (48 h)	Soja DOA 5,0%	Soja DOA 5,0% (48 h)
$C_{Rm\acute{a}x}$ (°C/s)	78,3	80,8	104,1	102,1	101,1	95,6
$TC_{Rm\acute{a}x}$ (°C)	704,9	749,4	714,3	684,9	659,3	690,8
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	22,7	26,5	16,8	13,3	15,0	16,8
$t_{200^{\circ}C}$ (s)	52,8	59,0	50,3	27,8	40,8	42,8

Comparando-se as curvas oxidadas com aquelas no estado “não oxidado”, verifica-se que quando não há a presença do aditivo, as modificações mais significativas ocorrem no aumento da taxa máxima e da diminuição da camada de vapor, que no estado oxidado é praticamente inexistente.

Observando as curvas com adição de 2,5% e 5,0% (m/m) no estado oxidado, verifica-se que o aumento da porcentagem do aditivo provoca uma diminuição da taxa máxima e aumento do tempo de resfriamento para atingir 200 °C, embora esses valores de tempo sejam menores do que na situação não aditivada, estando oxidada ou não.

Comparativamente ao estado “não oxidado” e “oxidado”, as formulações mostram ligeiras variações, com taxas máximas maiores e assim sendo, a variação no tempo para se atingir 200°C, que no estado “não oxidado” a 2,5% (m/m) possui um período de 50 segundos, no estado oxidado esse tempo decai para aproximadamente 28 segundos.

Na Figura 64 (a) e (b), as curvas e taxas de resfriamento para o óleo de soja e suas formulações no estado “não oxidado” e oxidado com adição do Bis (2-etilhexil) sebacato em ambas as proporções estudadas, nas temperaturas de banho a 80 °C. Os parâmetros de resfriamento encontram-se na Tabela 72.

Figura 64 – (a) Curvas de resfriamento e (b) Taxas de resfriamento para os óleos de soja e formulações não oxidadas e oxidadas com o DOS.

Tabela 72 – Parâmetros de resfriamento das análises do óleo de soja e suas formulações com o Bis (2-etilhexil) sebacato ensaiado com temperatura de banho a 80 °C.

Parâmetros de Resfriamento	Soja	Soja Oxidado	Soja DOS 2,5%	Soja DOS 2,5% (48 h)	Soja DOS 5,0%	Soja DOS 5,0% (48 h)
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	78,3	80,8	103,8	96,1	95,9	94,4
$TC_{Rmáx}$ (°C)	704,9	749,4	749,6	656,2	728,3	652,6
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	22,7	26,5	29,8	13,5	26,5	13,5
$t_{200^{\circ}C}$ (s)	52,8	59,0	54,0	26,3	59,3	27,8

Analisando-se as formulações oxidadas, verifica-se que não há variações em função das porcentagens adicionadas, ou seja, após a oxidação praticamente as duas formulações se equivalem (possuem comportamento de resfriamento similar).

As formulações não oxidadas apresentam taxas de resfriamento ligeiramente maiores do que as oxidadas, mas a maior variação dos parâmetros corresponde ao tempo em segundos para atingir 300 °C e 200 °C. Esse valor no caso das formulações não oxidadas são maiores.

Isso significa que após a oxidação, as formulações tornaram o óleo mais rápido no 3º estágio.

E finalmente as análises comparativas da Figura 65 (a) e (b), entre as curvas e taxas de resfriamento para o óleo de soja e suas formulações no estado “não oxidado” e oxidado com adição do Diiso Tridecil adipato em ambas as proporções estudadas, nas temperaturas de banho a 80 °C. Os parâmetros de resfriamento estão na Tabela 73.

Figura 65 – (a) Curvas de resfriamento e (b) Taxas de resfriamento para os óleos de soja e formulações não oxidadas e oxidadas com o DITA.

Tabela 73 – Parâmetros de resfriamento das análises do óleo de soja e suas formulações com o Diiso Tridecil adipato ensaiado com temperatura de banho a 80 °C.

Parâmetros de Resfriamento	Soja	Soja Oxidado	Soja DITA 2,5%	Soja DITA 2,5% (48 h)	Soja DITA 5,0%	Soja DITA 5,0% (48 h)
$C_{Rmáx}$ (°C/s)	78,3	80,8	97,2	107,7	92,1	99,1
$TC_{Rmáx}$ (°C)	704,9	749,4	714,8	718,7	694,5	713,3
$t_{300^{\circ}C}$ (s)	22,7	26,5	23,0	13,6	26,5	15,8
$t_{200^{\circ}C}$ (s)	52,8	59,0	59,5	33,5	59,0	41,8

Após a oxidação de 48 horas, verifica-se um aumento das taxas máximas e uma diminuição no tempo para atingir 300 e 200 °C, significando um aumento do poder de extração de calor do fluido no “estado oxidado”.

Comparando-se as formulações verifica-se que a menor variação no “estado oxidado” para “não oxidado” ocorre para 5,0% (m/m) de DOS, como já esperado, visto que, a formulação com DOS – 5,0% (m/m) foi aquela que apresentou a menor variação de viscosidade com o tempo de oxidação (vide Tabela 67).

Aparentemente esta formulação é mais “resistente” as modificações provocadas pela oxidação. Isso pode ser verificado na Tabela 74 onde os valores entre o “estado oxidado” e “não oxidado” são mais próximos.

Os parâmetros das formulações oxidadas e sem oxidação para a temperatura de banho de 80 °C são agrupadas na Tabela 74.

Tabela 74 – Parâmetros de resfriamento das formulações de óleo de soja oxidado e sem oxidação na temperatura de 80 °C.

Formulações	Parâmetro de Resfriamento a 80 °C			
	C _{Rmáx} (°C/s)	TC _{Rmáx} (°C)	t _{300°C} (s)	t _{200°C} (s)
Soja	78,3	704,9	22,7	52,8
Soja Oxidado	80,8	749,4	26,5	59,0
Soja +DOA (2,5 %)	104,1	714,3	16,8	50,3
Soja +DOA (2,5 %) Oxidado	102,1	684,9	13,3	27,8
Soja +DOA (5,0 %)	101,1	659,3	15,0	40,8
Soja + DOA (5,0 %) Oxidado	95,6	690,8	16,8	42,8
Soja + DOS (2,5 %)	103,8	749,6	29,8	54,0
Soja + DOS (2,5 %) Oxidado	96,1	656,2	13,5	26,3
Soja + DOS (5,0 %)	95,9	728,3	26,5	59,3
Soja + DOS (5,0 %) Oxidado	94,4	652,6	13,5	27,8
Soja + DITA (2,5 %)	97,2	714,8	23,0	59,5
Soja + DITA (2,5 %) Oxidado	107,7	718,7	13,6	33,5
Soja + DITA (5,0 %)	92,1	694,5	26,5	59,0
Soja + DITA (5,0 %) Oxidado	99,1	713,3	15,8	41,8

Para que os tempos de remolhamento pudessem ser calculados, curvas para condição e cada uma das temperaturas foram aquisitadas com a sonda de múltiplos termopares, gerando padrões de curvas semelhantes as já apresentadas.

Assim optou-se por omitir a apresentação dessas curvas mostrando apenas na Tabela 75, os tempos de remolhamento para as diversas formulações, nas diferentes temperaturas e nos estados com e sem oxidação. Os resultados da situação sem oxidação foram anexados para facilitar a comparação.

Tabela 75 – Tempos referente ao remolhamento das condições ensaiadas do óleo de soja e formulações com oxidação.

Temperatura (°C)	Tempos de Remolhamento para os óleos e formulações oxidadas							
	Óleo de soja e formulações com oxidação (48 horas)							
	Soja	Soja Oxidado	Soja+DOA (2,5 %) Oxidado	Soja+DOA (5,0 %) Oxidado	Soja+DOS (2,5 %) Oxidado	Soja+DOS (5,0 %) Oxidado	Soja+DITA (2,5 %) Oxidado	Soja+DITA (2,5 %) Oxidado
25	3,5	3,5	4,2	4,5	4,7	3,8	2,7	4,5
60	2,2	2,5	2,7	3,0	3,8	2,8	2,7	3,2
80	1,0	1,7	2,5	2,7	3,0	3,2	2,2	2,5
100	1,5	1,3	2,0	3,0	2,7	2,7	1,7	2,5

Observa-se nesta tabela que a presença de antioxidantes tende a aumentar os tempos de remolhamento para todas as formulações no “estado oxidado”. Isso é um indicativo de uma maior tendência a estabilizar a camada de vapor, embora os valores para as temperaturas de banho são mais elevadas, os tempos continuem sendo baixos.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

A maior estabilidade oxidativa foi encontrada para o óleo de coco, seguido pelo óleo de dendê.

Os óleos de amendoim e soja apresentaram menores variações de viscosidade com a temperatura, caracterizados pelos menores valores do coeficiente de Walther (“B”).

O óleo de dendê com maiores porcentagens de saturados tende a ter um comportamento mais próximo do óleo mineral, apresentando ambos o menor índice de viscosidade e curvas de resfriamento de comportamento similares.

Em termos de taxa máxima de resfriamento à 80 °C, verificou-se a seguinte ordem:

Óleo mineral > óleo de dendê ≈ óleos de girassol, milho e soja > óleos de algodão, amendoim e canola > óleo de coco.

Esse intervalo varia de 95,4 °C/s para o óleo mineral a 63,0 °C/s para o óleo de coco.

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

Dos óleos aditivados, o óleo de soja foi o que se apresentou mais sensível as adições, ou seja, as variações de comportamento em relação a situação sem aditivos foram maiores se comparadas aos óleos de dendê e coco. Essas variações também foram mais marcantes nas diferentes temperaturas de banho avaliadas.

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

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

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

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

Embora os óleos de dendê e coco tenham por si só, melhor estabilidade oxidativa, em termos de características de resfriamento, estes não apresentam um bom desempenho, dada a presença de estável filme de vapor (primeiro estágio de resfriamento) o que leva a uma situação de não homogeneidade no tratamento térmico.

CAPÍTULO 7

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros propõem-se os seguintes itens:

Realizar os testes de oxidação durante um período de tempo maior, para que se possam verificar melhores diferenciações entre as composições de óleos vegetais e antioxidantes sintéticos e/ou naturais adicionados;

Estudar outras formulações com os aditivos antioxidantes utilizados neste trabalho: Bis (2-etilhexil) adipato, Bis (2-etilhexil) sebacato e Diiso tridecil adipato- DITA, variando as concentrações e os óleos vegetais utilizados;

Analisar outros aditivos disponíveis no mercado em novas formulações com os óleos vegetais descritos neste trabalho;

Estudar os comportamentos de variados óleos vegetais no estado oxidado por envelhecimento acelerado, com e sem adição dos aditivos (diésteres) utilizados neste trabalho.

Analisar por RMN amostragens e formulações dos óleos empregados e realizar ensaios de têmpera e ensaios de corrosão em aços-carbono e aços-ferramentas com óleos vegetais no estado não oxidado e com óleos submetidos à oxidação por envelhecimento acelerado.

Referências

1. HENRY, J. A. (1988). **Composition and toxicity of petroleum products and their additives**. Human Experimental Toxicology, v. 17, n. 2, p.111-123..
2. JONES, N. (1996). **Managing used oil**. Lubes n' Greases, v. 2, n. 6, p.20-21.
3. ERDMAN, K. D.; KLING, G. H.; THARP, D. (1998). **High-performance biodegradable fluid requirements for mobile hydraulic systems**. USA: SAE Technical Paper 981518, doi:10.4271/981518.
4. CHIEN, J. Y. (1996). **The Dirt on environmentally friendly fluids**. Hydraulics & Pneumatics, v.49, n. 5, p. 46-48.
5. ASADAUSKAS, S. J.; PEREZ, J. M.; DUDA, J. L. (1997). **Suitability of basestocks for biodegradable lubricants**. Journal of American Chemical Society, v. 42, n. 1, p. 246-249.
6. EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA SOJA. **A Soja**. Disponível em <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=22&>. Acesso em: 21 Out. 2011.
7. EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA SOJA. (2011). **Soja em números (safra 2010/2011)**. Disponível em <http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod_pai=2&op_page=294>. Acesso em: 12 Dez. 2011.
8. CHENG, V. M.; GALIANO-ROTH, A.; MAROUGY, T.; BEREZINSKI, J. (1994). **Vegetable based hydraulic oil performance in piston pumps**. USA: SAE Technical Paper Series, n. 941079, doi:10.4271/941079.
9. GLANCEY, J. M.; KNOWLTON, S.; BENSON, E. R. (1998). **Development of high-oleic soybean oil-based hydraulic fluid**. USA: SAE Technical Paper Series, n. 981999, September- 1998, doi:10.4271/981999.
10. OĞUZ, H.; ACAROĞLU, M.; ÖĞÜT, H.; ILBAN, B. (2009). **Determination of Performance of the Soybean Oil in Farm Tractors as Hydraulic Fluid**. Energy Sources, Parte A: Recovery , Utilization and Environmental Effects, v. 31, n. 16, p.1487-1493.
11. BRENNAN, R. J.; FAULKNER, C. H.; MASSUDA, D. (1997). **A quenchant based on canola oil**. Advanced Materials & Processes, August 1997, v.152, n.2, p 32S-32U.

12. ROSE, B.; HONARY, L. (1998). **A report on the field test performance of a soybean-based hydraulic oil**. USA: SAE Technical Paper Series, n. 982005, doi:10.4271/982005.
13. ADHVARYU, A.; LIU, Z.; ERHAN, S. Z. (2005). **Synthesis of novel alkoxylated triacylglycerols and their lubricant base oil properties**. Industrial Crops and Products, v. 21, p.113-119.
14. RHEE, I.S. *et al.*, (2008). **Bio-based Hydraulic Fluids**. In: Congress. STLE Seminar on Environmentally Friendly Tribology, 17 April 2008, U.S. Army Tank-Automotive Command Research: Development and Engineering Center, 49 p.
15. SCHNEIDER, M., (2002). **Government Industry Forum on Non-food Uses of Crops** (GIFNFG 7/7) – Case Study Plant Oil Based Lubricants in Total Loss and Potential Loss Applications, Final Report prepared for P. Smith, Network Manager, University of York, United Kingdom, 2002.
16. BECKER, R.; KNORR, A. (1996). **An Evaluation of Antioxidants for Vegetable Oils at Elevated Temperatures**. Lubricants Science, v. 8, n.2, p.95-117..
17. SCHNEIDER, M. P. (2006). **Review Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids**, Journal of the Science of Food and Agriculture, Germany: Wuppertal, v. 86, p.1769-1780.
18. FRIEDRICH, J.P. (1979). **Lubricants**. In: _____. **Fatty Acids: Lubricants**. (Northern Regional Research Center Agricultural Research), American Oil Chemistry's Society. Fatty Acids: Lubricants. Champaign-Illinois – EUA, E. H. Pryda, 1979, Cap. 30, p. 591-607.
19. RIZVI, S.Q.A. (2009). **A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design**. Lubrication Fundamentals, ASTM International, p. 01-22.
20. WILKEN, J., *et al.* (2006). **Food Fats and Oils**. Institute of Shortening and Edible Oils. Institute of Shortening and Edible Oils, Washington–EUA, 9 ed, p.01-25. Disponível em: <http://www.iseo.org/food_fats.htm>. Acesso em 21 out. 2011.
21. HORTON, H.R.; MORAN, L.A.; OCHS, R.S.; RAWN J.D.; SCRIMGEOUR, K.G. (2002). **Principles of Biochemistry**. Upper Sandle River: Prentice Hall (New Jersey). 3 ed, p. 264 -303.
22. NELSON, K.Y.; COX, M.M.; LENINGER, A. L. (2002). **Princípios de Bioquímica**. 3 ed.rev. São Paulo: Sarvier, p. 280-339.

23. GARRETT, R. H.; GRISHAM, C. M.(1995). Molecular Aspects of Cell Biology. GARRETT, R. H. et al. **Biochemistry**. Sanders College Publishing, Orlando: Harcourt Brace, 2 ed., Cap. 08, p. 238-258.

24. CHASAN, D. E. (1994). **Oxidative Stabilization of Natural Oils**: In: STLE (Society of Tribologists and Lubricants Engineers), 1994, Ardsley, New York. Technical Development Manager Additives for Lubricants Ciba Additives. p 01-03.

25. POUSA, G.P.A.G.; SANTOS A.L.F.; SUAREZ, P.A.Z. (2007). **History and Policy of biodiesel in Brazil**, Energy Policy, v. 35, n.11, p. 5393-5398.

26. EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA BIODIESELBR (2010). **História do Biodiesel no Brasil**. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>>. Acesso em: 21 Out. 2011.

27. MIRANDA, R. de M., MOURA, R. D. (2000). **Óleo de dendê, alternativa ao óleo diesel como combustível para geradores de energia em comunidades da Amazônia**. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3 p., 2000, Campinas. Anais do 3º. Encontro de Energia no Meio Rural. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022000000200042&lng=pt&nrm=abn>. Acesso em: 21 out. 2011

28. DANIEL, D.R. (2003). **The Chemical and Functional Properties of Cottonseed Oil as a Deep-Fat Frying Medium**. Faculty of Texas Tech University. Food and Nutrition, p. 24-28.

29. ÖZCAN, M.; SEVEN, S. (2003). **Physical and Chemical analysis and fatty acid composition of peanut, peanut oil and peanut butter from ÇOM and NC-7 cultivars**. Grasas y Aceites, v.54, n. 1, p. 12-18.

30. TOMM, G.O. (2000). **Situação atual e perspectivas da canola no Brasil**. Segunda Reunião Brasileira de Canola. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2000. 2p.html., Embrapa Trigo. Comunicado Técnico Online, 58 p. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/p_co58.htm>. Acesso em: 21 Out. 2011.

31. SANTOS H. P.; TOMM, G. O.; BAIER, A. C. (2001). **Avaliação de germoplasmas de colza (*Brassica napus* L. var. *oleifera*) padrão canola introduzidos no sul do Brasil, de 1993 a 1996, na Embrapa Trigo**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 10p. html. Boletim de Pesquisa Online, 6: 2001. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/p_bo06.htm>. Acesso em: 21 Out. 2011.

32. BHATNAGAR, A.S.; PRASANTH KUMAR, P.K.; HEMAVATHY, J.; GOPALA KRISHNA, A.G. (2009). **Fatty Acid Composition, Oxidative Stability, and Radical Scavenging Activity of Vegetable Oil Blends with Coconut Oil.** Journal American Oil Chemistry Society, v.86, p.991-999.

33. JAYADAS, N.H.; PRABHAKARAN NAIR K. (2006). **Coconut oil base oil for industrial lubricants- evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties.** Tribology Internacional, v. 39, p. 873-878.

34. WAN NIK, W. B.; ANI, F. N.; MASJUKI, H. H. (2005). **Thermal stability evaluation of palm oils as energy transport media.** Energy Conversion and Management, v.46, p. 2198-2215.

35. UNGARO, M.R.G. (2000). **Cultura do Girassol.** Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 36 p. (Boletim Técnico, 188).

36. GOTOR, A.A.; BERGER, M.; FARKAS, E., LABALETTE, F.; CENTIS, S.; CALMON, A. (2007). **Quantification of Sunflower Components by Near Infrared Spectrometry (NIRS),** Helia. v. 30, n. 47, p. 183-190.

37. LAMPI, A. M.; KAMAL-ELDIN, A. (1998). **Effects of α and γ -Tocopherol on Thermal Polymerization of Purified High-Oleic Sunflower Triacylglycerols.** Journal of the American Oil Chemists' Society. v. 75, n.12, p.1699-1703 (5).

38. POP. L.; PUSCAS, C.; BANDUR, G.; VLASE, G.; and NUTIU, R. (2008). **Basestock Oils for Lubricants from Mixtures of Corn Oil and Synthetic Diesters.** Journal of the American Oil Chemists' Society. V. 85, n. 1, p. 71- 76.

39. CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. (2010) **Acompanhamento da Safra Brasileira: Grãos – Quarto levantamento** . Brasília.

40. WANG, Y.; MOUMING, Z.; TANG, S.; SONG, K.; HAN, X.; OU, S. (2010). **Evaluation of the Oxidative Stability of Diacylglycerol-Enriched Soybean Oil and Palm Olein Under Rancimat- Accelerated Oxidation Conditions.** Journal American Oil Chemistry Society. v. 87, p. 483-491.

41. PAMBOU-TOBI, N.P.; NZIKOU, J.M.; MATOS, L.; NDANGUI, C.B.; KIMBONGUILA, A.; ABENA, A.A.; SILOU, Th.; SCHER, J. and DESOBRY, S. (2010). **Comparative Study of Stability Measurements for Two Frying Oils: Soybean Oil and Refined Palm Oil,** Advance Journal of Food Science and Technology, v. 2, n. 1, p. 22-27.

42. COLAKOGLU, A. S. (2007). **Oxidation Kinetics of soybean oil in the presence of monoolein, stearic acid and iron.** Food Chemistry, v. 101, p. 724-728.

43. SIDDHART, J.; SHARMA, M. P. (2010). **Stability of biodiesel and its blends**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, p. 667-678.
44. GÓMEZ-ALONSO, S.; SALVADOR, M.D.; FREGAPANE, G. (2004). **Evolution of the oxidation process in olive oil triacylglycerol under accelerated storage conditions (40-60 °C)**, Journal American Oil Chemists' Society, v. 81, n. 2, p. 177-184.
45. POWERS, P.O. (1949). **Mechanisms of the Oxidation of Drying Oils**. v.41, n. 2, p. 304-309, doi: 10.1021/ie50470a019
46. CHIRINOS-PADRÓN, A. J., HERNÁNDEZ, P.H., SUÁREZ, F.A. (1988). **Influence of Metal Ions on Antioxidant Behavior in Polypropylene**. Polymer Degradation and Stability. v 20, n.3-4, p. 237-255.
47. RUGER, C. W.; KLINKER, E. J.; HAMMOND, E. G. (2002). **Abilities of Some Antioxidants to Stabilize Soybean Oil in Industrial Use Conditions**, Journal American Oil. Chemistry Society. v. 79, n. 7, p. 733-736.
48. ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z.; LIU, Z. S.; PEREZ, J. M. (2000). **Oxidation Kinetic Studies of Oils Derived from Unmodified and Genetically Modified Vegetables Using Pressurized Differential Scanning Calorimetry and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**. Thermochemica Acta, v. 364, p.87-97.
49. STIPANOVIC, S.J. (2003) Hydrocarbon Base Oil Chemistry. TOTTEN, G. E., WESTBROOK, S. R., SHAH, R. J. **Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing**. ASTM Internacional. Cap. 7, p. 175-177.
50. FOX, N.J.; STACHOWIAK, G.W. (2007). **Vegetable oil-based lubricants: A review of oxidation**. Tribology International. v 40, p. 1035-1046.
51. XIN, J.; HIROAKI, I.; SAKA, S. (2009). **Kinetics on the oxidations of biodiesel stabilized with antioxidant**. Fuel., v. 88, n. 2, p. 282-286.
52. REZA, F.; RAZIEH, N.; REZAEI, M.; SARABI, M. (2008). **Kinetics parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions**. European Journal Lipid Science Technology. v. 110, n. 6, p. 587-592.
53. KODALI, D.R. (2002). **High-Performance Ester Lubricants from Natural Oils**, Industrial Lubrication and Tribology, v. 54, n.4, p. 165-170.

54. KNOTHE, G.; DUNN, R. O. (2003). **Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals.** Journal of the American Oil Chemists Society, v. 80, n. 10, p.1021-1026.

55. KOMATSU, D., SOUZA, E., CARVALHO DE SOUZA, E., CANALE, L.C.F., TOTTEN, G.E. (2009). **Effect of Corrosion Inhibitors on Cooling Curve Behavior of Soybean Oil-Based Quenchants.** Proceed. New Challenges in Heat Treating and Surface Engineering – Conference in Honor of Božidar Liščić, June 9-12, 2009, Cavtat Croatia, Publ. by Croatian Society for Heat Treatment and Surface Engineering, Zagreb, Croatia, p. 37-44.

56. BELINATO, G.(2010). **Estudo da oxidação dos óleos de soja e dendê aditivados com antioxidantes para uso em tratamentos térmicos de têmpera.** 118 p. 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.

57. TANG, H.; WANG, A.; SALLEY, S. O.; SIMON Ng, K. Y. (2008). **The Effect of Natural And Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel,** Journal American Oil Society Chemistry. v. 85, p. 373-382.

58. BUENEMANN, T.F.; BOYDE, S.; RANGLES, S.; THOMPSON, I.(2003) Synthetic Lubricants- Non Aqueous. TOTTEN, G. E.; WESTBROOK, S. R.; SHAH, R. J. **Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing.** ASTM Internacional. Cap 10, p.249-266.

59. SEPPANEN, C. M.; SONG, Q.; CSALLANY, A. S. (2010). **Review: The Antioxidant Functions of Tocopherol and Tocotrienol Homologues in Oils, Fats, and Food Systems.** Journal American Oil Chemistry Society, v. 87, p.469–481.

60. LIST, G. R.; WANG, T.; SHUKLA, V. K. S. (2005). Storage, Handling, and Transport of Oils and Fats. In: __. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Storage, Handling, and Transport of Oils and Fats.** John Wiley & Sons, Inc. 6 ed., Cap. 4, p. 191-198.

61. MINAMI, I.; HASEGAWA, T.; MEMITA, M.; HIRAO, K. (2002). **Investigation Of Antiwear Additives for Synthetic Esters.** Lubrication Engineering, v. 58, n.1, p.18-22.

62. MOSER, B.R.; SHARMA, B.K.; DOLL, K.M.; ERHAN, S. Z. (2007). **Diesters from Oleic Acid: Synthesis, Low Temperature Properties, and Oxidation Stability.** Journal of the American Oil Chemist's Society. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. v. 84, n. 7, p. 675-680.

63. HAROLD, S. (1993). **Biodegradability: Review of the Current Situation**. Freedom CA: Lubrizol Corporation.
64. CECUTTI, C.; AGIUS, D. (2008). **Ecotoxicity and biodegradability in soil and aqueous media of lubricants used in forestry applications**. Bioresource Technology. v 99, n. 17, p. 8492-8496.
65. ANAND, O. N.; CHHIBBER, V. K. (2006). **Vegetable oils derivatives: environment-friendly lubricants and fuels**. Journal of Synthetic Lubrication. v. 23, p. 91-107.
66. CARVALHO SOUZA, E.; FERNANDES, M. R.; AUGUSTINHO, S.C.M.; CANALE, L.C.F.; TOTTEN, G. E. (2009). **Comparison of Structure and Quenching Performance of Vegetable Oils**, Journal of ASTM International, v. 6, n. 9, Paper Number JAI 102188.
67. CARVALHO de SOUZA, E., CANALE, L. C. F., TOTTEN, G. E. **Vegetable Oils Structure and Antioxidants**. In: CONF. PROCEEDS. NEW CHALLENGES IN HEAT TREATING AND SURFACE ENGINEERING – CONFERENCE IN HONOR OF BOŽIDAR LIŠČIĆ, June 9-12, 2009, Cavtat Croatia, Publ. by Croatian Society for Heat Treatment and Surface Engineering, Zagreb, Croatia, p. 45-52.
68. FERNANDES, P.; PRABHU K.N. (2008). **Comparative study of heat transfer and wetting behavior of conventional and Bioquenchant**. International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 51, n.3-4, p. 526-538.
69. TOTTEN, G.E.; BATES, C.E.; CLINTON, N.A.(1993). **Handbook of quenchant and quenching technology**. ASM International. Materials Park, p.129-159.
70. TOTTEN, G. E.; TENSI, H.M.; LAINER, K. (1999). **Performance of Vegetable Oils as a Cooling Medium in Comparison to a Standard Mineral Oil**, Journal of Materials Engineering and Performance, v. 8, n.4, p. 409-416,doi: 10.1361/105994999770346693
71. CANALE, L. C. F.; MARQUES, A.; BATISTA JUNIOR, A. A.; TOTTEN, G. E. (2011) **Comparison of the Interfacial Heat Transfer Mechanisms and Rewetting Properties of Vegetable Oil and Petroleum Oil – Based Quenchant and Potential Impact on Quench Distortion**. In: IFHTSE 19th Congress, 17-20 October 2011, The Grand Central Hotel, Glasgow, Scotland.
72. HERNÁNDEZ, B. M.; VALDÉZ, A. L.; HERNÁNDEZ, H.J.V.; SARMIENTO, G. S.; GASTÓN, A.; TOTTEN, G.E.(2009). **Experimental Determination of the Temperature Evolution within the Quenchant during Immersion Quenching**. In: NEW CHALLENGES IN HEAT TREATMENT AND SURFACE

ENGINEERING: CONFERENCE IN HONOUR OF PROFESSOR BOŽIDAR LIŠČIĆ, Dubrovnik- Cavtat, Croatia, 2009, p. 31-36.

73. LÜBBEN, TH., FRERICH, F., HOFFMANN, F. AND ZOCH, H.-W. (2009) **Rewetting Behavior During Immersion Quenching**. In: CONFERENCE PROCEEDINGS NEW CHALLENGES IN HEAT TREATING AND SURFACE ENGINEERING – CONFERENCE IN HONOR OF BOŽIDAR LIŠČIĆ, June 9-12, 2009, Cavtat Croatia, Publ. by Croatian Society for Heat Treatment and Surface Engineering, Zagreb, Croatia, p. 23-30.
74. BATTERSBY, N.S.; PACK, S.E.; WATKINSON, R.J. (1992). **A Correlation Between the Biodegradability of Oil Products in the CEC L-33-T-82 and Modified Sturm Tests**, Chemosphere, v. 24, n.12, p. 1989-2000.
75. GUILLÉN, M.D.; RUIZ, A. (2003). **¹H Nuclear Magnetic Resonance as a Fast Tool for Determining the Composition of Acyl chains in Acylglycerol Mixtures**. European Journal Lipid Science Technology, v. 105, p. 502-507.
76. GUILLÉN, M.D.; RUIZ, A. (2003). **Rapid Simultaneous Determination by Proton NMR of unsaturation and composition of acyl groups in vegetable oils**. European Journal Lipid Science Technology, v. 105, p. 683-696.
77. REDA, S.Y.; CARNEIRO, P. I. B. (2006). **Parâmetros Físico-químicos do Óleo de Milho in natura e sob aquecimento calculado pelo Programa Proteus RMN H1**. UEPG Ciências Exatas e da Terra; Agrárias; Engenharias, Ponta Grossa, v. 12, n. 02, p. 31-36.
78. FASINA, O.O., HALLMAN, H., CRAIG-SCHMIDT, M., CLEMENTIS, C. (2006). **Predicting Temperature-Dependence Viscosity of Vegetable Oils from Fatty Acid Composition**. Department of Biosystems Engineering, 200 Corley Building, Auburn University, Auburn, AL 36849, v.83, p. 899 – 903.
79. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2002). **ABNT NBR 10441 – 10/02**. Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos: Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Rio de Janeiro.: 2002.
80. ANON.; **Viscosity Index Calculator**. (2011). Published by: Evonik RhoMax Additives, GmbH, Kirchenallee, 64293 Darmstadt, Germany, Disponível na Internet: <http://www.rohmax.com/product/rohmax/en/calculationtools/viscosityindex/pages/calculate.aspx>. Acesso em: 19 Dez. 2011

81. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2010). **ASTM D2270-04**: Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100 degrees C. USA: ASTM International, 6 p.

82. BODIN, J.; SEGERBERG, S. (1993). **Measurement and Evaluation of the Quenching Power of Quenching Media for Hardening**. In: 1st Int. Conf. on Quenching and Distortion Control, G.E. Totten, Ed., ASM International, 1992, p.1-12.

83. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2007). **ASTM D 6200-01**: Standard test method for determination of cooling characteristics of quench oils by cooling curve analysis. West Conshohocken. USA: ASTM International, 6 p.

84. TENSI, H. M.; LIŠČIĆ, B. (1993). Determination of Quenching Power of Various Fluids. LIŠČIĆ, B.; TENSI, H. M.; CANALE, L. C. F.; TOTTEN, G.E. **Quenching Theory and Technology**, 2^a ed. New York: Taylor & Francis, Cap. 11, p. 323 – 327.

85. FARAH, A. F (2002). **Caracterização de óleos vegetais como alternativa para meios de resfriamento utilizados no tratamento térmico de têmpera**. 140p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – EESC/IFSC/IQSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

86. BASHFORD, A., MILLS, A. J. (1984). **The development of improved additives for quenching oils using laboratory simulations**. Heat Treatment of Metals, v. 11, n. 1, p. 9-14.

87. NAKAVOUA, A.H.W.; MAMPOUYA, D.; LOUMOUAMOU, A.N.; SILOU, T.; CHALARD, P.; GUYOT, G.; VERNEY, V.; FIGUÉRÉDO, G.; AND CHALCHAT, J.C.(2011) **Compared Ageing of Oil from Curcubitea Pepo in Two Different Storage Conditions**. Advance Journal of Food Science and Technology. v. 3, n. 2, p. 132-143.

88. O'DONNELL, R.J.; ZAKARIAN, J.A. (1984). **Survey of Two-Parameter Equations for the Viscosity-Temperature Behavior of Lubricating Oils**. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. v. 23, n.3, p.491-495.

89. SÁNCHEZ-RUBIO, W.; CHINAS-CASTILLO, F.; RUIZ-AQUINO, F.; LARA-ROMERO, J. (2006). **A New Focus on the Walther Equation for Lubricant Viscosity Determination** Lubrication Science. v.18, p. 95-107.

90. Simencio Otero, R. L.; Canale, L. C.F.; Totten, G. E. (2011). **Epoxidized Soybean Oil: Evaluation of Oxidative Stabilization and Metal**

Quenching/Heat Transfer Performance. In. 21st INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, October 24-28, 2011, Natal, RN, Brazil, Publ. by COBEM 2011: Green Mechanical Engineering, Natal, Brazil, 9p.

Anexo A

Anexo A: Espectros de RMN de ^1H para os óleos estudados

A1. Óleos vegetais com e sem oxidação.

Óleo de Coco

Figura 66 – Expansão do espectro de RMN de ^1H do óleo de coco a 500 MHz em CDCl_3 .

Figura 67 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de coco oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl₃.

Óleo de Dendê

Figura 68 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de dendê a 500 MHz em CDCl₃.

¹H_NMR

Composto: Óleo de Dendê com
oxidação de 48 horas (40 µl)
Solvente: CDCl₃ (600 µl)

Figura 69 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de dendê oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl₃.

Óleo de Soja

¹H_NMR

Composto: Óleo de Soja (40 µl)
Solvente: CDCl₃ (600 µl)

Figura 70 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja a 500 MHz em CDCl₃.

Figura 71 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl₃.

Óleo de Soja adicionado ao DOA

Figura 72 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DOA (2,5 %) a 500 MHz em CDCl₃.

Figura 73 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DOA (2,5 %) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl₃.

Figura 74 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DOA (5,0 %) a 500 MHz em CDCl₃.

Figura 75 – Expansão do espectro de RMN de ¹H – RMN do óleo de soja adicionado ao DOA (5,0 %) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl₃.

Óleo de Soja adicionado ao DOS

Figura 76 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DOS (2,5 %) a 500 MHz em CDCl₃.

Figura 77 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DOS (2,5 %) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl₃.

Figura 78 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DOS (5,0 %) a 500 MHz em CDCl₃.

Figura 79 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DOS (5,0 %) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl₃.

Óleo de Soja adicionado ao DITA

Figura 80 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DITA (2,5 %) a 500 MHz em CDCl₃.

Figura 81 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DITA (2,5 %) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl₃.

Figura 82 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DITA (5,0 % m/m) a 500 MHz em CDCl₃.

Figura 83 – Expansão do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja adicionado ao DITA (5,0 % m/m) oxidado 48 horas a 500 MHz em CDCl₃.