

Determinação de uma melhor concentração de antioxidantes (DBPC e TBHQ) para estabilidade oxidativa do óleo vegetal derivado de pinhão-manso como fluido isolante em transformadores

Cornélio Primieri¹, Bianca Fiori Primieri², Claiton Markus Schlindwein²

¹Centro Universitário FAG – Engenheiro Agrônomo. Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura. Cascavel – PR

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, PPGEA – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura – Engenheiro(a) Civil. Cascavel –PR
E-mail: primieri@fag.edu.br, fiori.bianca@gmail.com, claitonms@icloud.com

Resumo: A presente pesquisa teve como objetivo determinar uma concentração melhor de antioxidantes para estabilidade oxidativa do óleo vegetal isolante derivado de pinhão-manso. Este óleo é um atraente candidato a fluido isolante para transformadores em substituição ao óleo mineral e a óleos vegetais derivados de culturas alimentares, por ser um produto agrícola de fácil produção e biodegradável. A sua estabilidade oxidativa é um fator preocupante na utilização deste, uma vez que esta relacionada à vida útil do óleo vegetal. Para determinação da estabilidade oxidativa foram utilizados dois antioxidantes o butil-hidroxitolueno (DBPC) e o terc-butil-hidroquinona (TBHQ) como aditivos no óleo vegetal, mediante o envelhecimento acelerado sob fluxo de ar a 110°C e a 130°C, pelo equipamento Rancimat, no Laboratório de Pesquisas em Óleo Química do Centro Universitário FAG. Foram elaboradas 13 amostras com concentrações de aditivos diferentes, realizadas 4 repetições de cada uma e calculado uma média para cada concentração. Os resultados da pesquisa demonstraram que a amostra que apresentou a melhor estabilidade oxidativa a 110°C foi a obtida com a concentração de 0,3% m/m de TBHQ (53,29 horas). Já para a temperatura de 130°C o melhor caso de concentração de antioxidantes foi 0,3% m/m de TBHQ (13,01 horas). Desta maneira, conclui-se que a melhor determinação de antioxidantes para estabilidade oxidativa do óleo vegetal isolante de pinhão-manso é a concentração de 0,3% m/m de TBHQ.

Palavras-chave: oxidação, óleo vegetal isolante, período de indução.

Determination of a better concentration of antioxidants (DBPC e TBHQ) for oxidative stability of vegetable oil derived from jatropha as insulating fluid in transformers

Abstract: The present research had as objective to determine a better concentration of antioxidants for oxidative stability of the jatropha insulating vegetable oil. This oil is an attractive candidate for insulation fluid for transformers in substitution of mineral oil and vegetable oils derived from food crops, as it is an agricultural product that is easy to produce

and it is biodegradable. Its oxidative stability is a worrying factor in its use, since it is related to the useful life of vegetable oil. In order to determine the oxidative stability, two antioxidants, butylhydroxytoluene (DBPC) and tert-butylhydroquinone (TBHQ) were used as additives in the vegetable oil, by the accelerated aging method under airflow at 110°C and 130°C in the Rancimat equipment at Laboratório em Óleo Química of Centro Universitário FAG. Thirteen samples with different concentrations of additives were made, 4 replicates of each one were carried out and a mean was calculated for each concentration. The results showed that the sample that presented the best oxidative stability at 110°C was obtained with the concentration of 0.3% m/m of TBHQ (53.29 hours). At 130°C the best case of concentrations of antioxidants is 0.3% m/m of TBHQ (13.01 hours). In this way, it is concluded that the best antioxidant determination for oxidative stability of the *Jatropha* insulating vegetable oil is the concentration of 0.3% m/m of TBHQ.

Key words: Oxidation, insulating vegetable oil, induction period.

Introdução

O uso de óleos vegetais como substituto para óleos minerais e óleos sintéticos de ésteres como isolante em transformadores, está presente desde o final dos anos 90. Seu crescente interesse se dá pela maior segurança contra incêndios, fornecimento de benefícios ambientais, sustentabilidade e aumento da vida útil do isolamento. A maioria das pesquisas que desenvolvem ésteres naturais como fluídos isolantes em transformadores utilizam óleos vegetais obtidos de sementes de culturas alimentares e.g. girassol, milho, soja, etc. (OOMMEN, 2002). Porém, é necessário divergir nossa atenção para materiais não comestíveis, gerando assim novas alternativas para substituir óleos minerais que não interferem nos gêneros alimentícios.

O pinhão-manso (*Jatropha curcas L*) é uma planta não comestível que pode ser cultivada em solos marginais ou degradados de regiões tropicais ou sub-tropicais, sendo assim, capaz de evitar a necessidade de utilizar solos mais férteis para a sua produção, deixando estes para os agricultores desenvolver suas culturas básicas. Além disso, o óleo vegetal obtido através do processo de extração de suas sementes é um combustível limpo, que reduz a emissão de gases prejudiciais ao Meio Ambiente, possuidor de uma lubrificação ótima e de reduzido desgaste de mecanismos como éster natural (ISLAM, et al, 2011). Tendo em vista o descrito, o óleo vegetal de pinhão-manso é um atraente fluído isolante para transformadores.

Segundo Rittner (2002), a estabilidade oxidativa é um dos aspectos mais críticos na maioria das aplicações dos óleos vegetais isolantes, uma vez que ela está relacionada com a vida útil do óleo em serviço. A oxidação decorre da exposição do óleo a agentes como calor,

oxigênio, metais e umidade. Os produtos provenientes da oxidação possuem um efeito adverso sobre o desempenho de um transformador, causando entre outros, aumento da viscosidade e perda da rigidez elétrica. Tendo em vista isso, as principais formas de melhorar a estabilidade oxidativa de óleos vegetais são: a utilização de antioxidantes, a diminuição do conteúdo de ácidos linolênicos e a hidrogenação.

O uso de substâncias antioxidantes estabiliza seletivamente radicais livres e peróxidos em função de sua estrutura e concentração, durante o período de indução, o que se faz necessário para que se interrompa as reações em cadeia e conseqüentemente, elimine metais através de sua quelação agindo como uma proteção. (ROVELLINI et al., 1997). A Ergomix (2012) cita como principais antioxidantes utilizados na indústria de alimentos: o butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT) também conhecido como DBPC, terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil-galato (PG). O TBHQ é utilizado principalmente como antioxidante para óleos e tem como vantagem não se complexar com íons de cobre e ferro e apresentar resistência ao calor, inclusive de fritura, proporcionando uma excelente estabilidade.

Em geral, para se avaliar a estabilidade oxidativa, o óleo vegetal é submetido a testes de oxidação acelerados, sob condições padronizadas. Estes testes incluem elevação de temperatura, adição de metais, aumento da pressão e oxigênio e estocagem sob luz e agitação, o que acelera a oxidação. O resultado destes é o período de indução, também é conhecido como *Oil Stability Index* (OSI), definido como o tempo para se atingir um nível de oxidação detectável ou uma surpreendente mudança na taxa de oxidação. Este parâmetro é muito utilizado para avaliar a eficiência da adição de antioxidantes (ANTONIASSI, 2001).

Alguns dos métodos de avaliação da estabilidade oxidativa são medidos por aumento da condutividade elétrica, empregando o uso de equipamentos como o Rancimat. Neste aparelho, o fluxo de ar passa através do óleo, mantido sob aquecimento a temperaturas que variam de 110 a 130°C, depois borbulha em água deionizada, arrastando os ácidos carboxílicos voláteis gerados do processo de oxidação que se solubilizam, aumentando a condutividade elétrica da água. A partir da curva de condutividade elétrica vs tempo, constroem-se duas paralelas que se interceptam num ponto que corresponde na escala de tempo ao período de indução (ANTONIASSI, 2001).

Segundo a NBR 15422, os requisitos para estabilidade à oxidação e métodos de ensaios apropriados para o óleo vegetal isolante ainda não foram estabelecidos, portanto o presente trabalho busca determinar uma melhor concentração de antioxidantes, por meio dos

inibidores de oxidação comumente utilizados em óleos minerais e comestíveis (DBPC e TBHQ), para estabilidade oxidativa do óleo vegetal isolante derivado de pinhão-manso.

Material e métodos

O óleo vegetal isolante de pinhão-manso utilizado neste trabalho foi cedido pelo Centro Universitário FAG, localizado em Cascavel – Paraná, como também os aditivos que foram utilizados nos sistemas antioxidantes, com a finalidade de extensão da vida útil do OVI, sendo eles o DBPC e TBHQ e o equipamento Rancimat, modelo 873, utilizado para as análises. Os processos de extração do óleo das sementes através de prensa mecânica, remoção de impurezas por sedimentação, filtração, centrifugação e o processo de refino que envolve a degomagem, a neutralização, o branqueamento e secagem do óleo vegetal foram realizados previamente a este no Laboratório de Pesquisas em Óleo-química da FAG.

Primeiramente, preparou-se as amostras do óleo vegetal isolante conforme descrito a seguir:

- a) Foram retirados 2 litros de OVI refinado de pinhão-manso em balão volumétrico do conjunto percolador;
- b) Pesou-se em balança analítica de precisão os antioxidantes TBHQ e DBPC de acordo com as concentrações recomendadas;
- c) Deslocou-se 100 ml do OVI para um béquer, este foi colocado em um agitador magnético com aquecedor e aquecido a 60°C, posteriormente adicionou-se os antioxidantes;
- d) Para dissolver o antioxidante, levou-se 20 minutos de agitação, então adicionou-se o necessário de OVI para preencher o um litro original e foram realizados mais 20 minutos de agitação magnética, gerando assim uma mistura homogênea;
- e) Por fim, retirou-se do agitador o béquer e deixou-o em repouso na temperatura ambiente para resfriá-lo, em seguida, as amostras foram transferidas para frascos particulares (âmbares pequenos) fechados para a posterior análise físico-química.

Após isto, estas estavam prontas para receber os antioxidantes: DBPC, TBHQ e a mistura de ambos. Para essa aditivação foi realizado o seguinte procedimento:

PRIMIERY, PRIMIERI, SCHLINDWEIN

- a) Calculou-se a massa do OVI refinado, consideradando uma densidade de 0,9105 de acordo com Rittner (2002) e o volume do béquer (2000 ml) utilizado. Multiplicou-se um pelo outro, totalizando 1.821 gramas.
- b) Para essa massa encontrada, foi adicionado as concentrações necessárias de antioxidantes de acordo com as concentrações em porcentagem conforme descrito na Tabela 1, totalizando 13 tratamentos diferentes;
- c) Foram realizados 4 repetições para cada tratamento, gerando 52 amostras de OVI aditivado.

Os ensaios de estabilidade de oxidação foram realizados seguindo a metodologia descrita na norma EN 14112, utilizando o equipamento analisador de estabilidade a oxidação “Biodiesel RANCIMAT 873” da marca Metrohm, em temperaturas de 110°C e 130°C, no laboratório da FAG.

Resultados e discussão

Os ensaios de envelhecimento acelerado a 110°C e 130°C foram efetuados com o objetivo de averiguar a estabilidade oxidativa dos diferentes tratamentos com antioxidantes no óleo vegetal derivado de pinhão-manso. Como ainda não existe normatização para a aditivação do OVP isolante, a concentração máxima utilizada para o aditivo inibidor utilizados em Óleo Mineral Isolante (OMI) baseou-se na resolução nº 36 de 05/12/2008 da ANP que estabelece 3000 ppm (0,30% m/m).

Na Tabela 1 estão demonstrados os resultados que foram obtidos para a estabilidade à oxidação referente as aditivações efetuadas como os dois antioxidantes utilizados nessa pesquisa.

Tabela 1. Efeito da adição de antioxidantes no período de indução das amostras de OVP

Teor e tipo de antioxidante	Período de Indução (h)	
	110°C	130°C
Sem aditivos	2,74 l	0,52 m
0,1% m/m DBPC + 0,2% m/m TBHQ	26,94 e	5,28 f
0,2% m/m DBPC + 0,1% m/m TBHQ	18,21 f	3,97 g
0,1% m/m DBPC + 0,1% m/m TBHQ	16,12 g	3,05 i
0,15% m/m DBPC + 0,15% m/m TBHQ	28,71 d	6,17 e
0,2% m/m DBPC + 0,2% m/m TBHQ	33,01 c	7,94 d
0,3% m/m DBPC + 0,3% m/m TBHQ	33,37 c	8,14 c
0,1% m/m DBPC	5,48 k	0,73 l
0,2% m/m DBPC	9,54 i	2,63 j
0,3% m/m DBPC	11,91 h	3,28 h
0,1% m/m TBHQ	7,01 j	2,49 k
0,2% m/m TBHQ	47,31 b	9,84 b
0,3% m/m TBHQ	53,29 a	13,01 a

DBPC – Aditivo Butil-hidroxitolueno

TBQH – Aditivo Terc-butil-hidroquinona

Nesta tabela apresentam-se a média simples das quatro leituras efetuadas, uma vez que, os ensaios foram feitos em quadruplicata.

As amostras de OVP aditivadas com o antioxidante TBQH foram as que apresentaram melhores resultados quanto à estabilidade de oxidação, sendo que o melhor resultado obtido foi com a concentração de 0,3% m/m apenas deste antioxidante, exibindo 53,96 horas quando submetido a uma temperatura de 110°C no Rancimat e de 13,01 horas a uma temperatura de 130°C.

Já os resultados obtidos com a aditivação das amostras de OVP através do uso do antioxidante DBPC apresentaram menores períodos de indução, quando comparados com o outro antioxidante utilizado. O melhor resultado exibido para este antioxidante apenas foi de 11,91 horas com uma concentração de 0,3% m/m a uma temperatura no Rancimat de 110°C e de 3,28 horas quando submetido a uma temperatura de 130°C.

Quando as amostras foram aditivadas com uma mistura dos dois aditivos utilizados na pesquisa, os valores variaram conforme a concentração de cada antioxidante. Por exemplo, quando aditivado o OVP com as seguintes concentrações: 0,1% m/m de DBPC + 0,2% m/m de TBHQ, encontrou-se um período de indução de 26,94 horas para temperatura de 110°C e 5,28 horas a temperatura de 130°C; e quando aditivado o OVP com as concentrações contrárias: 0,2% m/m de DBPC + 0,1% m/m de TBQH, o período de indução diminuiu para 18,21 horas com temperatura de 110°C e 3,97 horas para 130°C.

PRIMIERY, PRIMIERI, SCHLINDWEIN

Foram realizadas aditivações das amostras de OVP com uma mistura de antioxidantes de mesma concentração: 0,15% m/m de DBPC + 0,15% m/m de TBHQ, os resultados encontrados foram períodos de indução superiores aos encontrados nos dois casos de mistura com concentrações diferentes citados acima, 28,71 horas para 110°C e 6,17 horas para 130°C.

As misturas de aditivos de mesma concentração seqüentes: 0,1% m/m de DBPC + 0,1% m/m de TBHQ, 0,2% m/m de DBPC + 0,2% m/m de TBHQ e 0,3% m/m de DBPC + 0,3% m/m de TBHQ, exibiram períodos de indução também seqüentes, sendo eles 16,12 horas para 110°C e 3,05 horas para 130°C; 33,01 horas para 110°C e 7,94 horas para 130°C e 33,37 horas para 110°C e 8,14 horas para 130°C, respectivamente.

No entanto, nas concentrações de 0,2% m/m DBPC + 0,2% m/m TBHQ e 0,3% m/m DBPC + 0,3% m/m TBHQ para temperatura 110°C (33,37 horas e 33,01 horas) a diferença entre as médias encontradas não atinge os 5% de significância pelo teste Tukey. Já essas mesmas concentrações na temperatura de 130°C variam uma quantidade significativa.

Conclusões

Todas as amostras que foram aditivadas apresentaram diferenças significativas a níveis de 5% de probabilidade quando comparadas com a amostra sem aditivos. Os resultados obtidos na temperatura 110°C são sempre maiores que os encontrados na temperatura 130°C.

Os melhores resultados apresentados foram os das amostras aditivadas apenas com o TBHQ, com concentração máxima de 0,3% m/m, para ambas as temperaturas pesquisadas. Quando utilizado misturas dos dois antioxidantes TBHQ e DBPC, as amostras que apresentaram melhores resultados foram aquelas que continham maior quantidade do antioxidante TBHQ.

Quanto maior a concentração de antioxidantes aditivados no OVP, maior o período de indução em horas, tanto para temperaturas de 110°C quanto temperaturas de 130°C.

Referências

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – **Resolução ANP nº 6 de 5/12/2008**. Disponível em: <nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/dezembro/ranp36.2008xml>. Acesso em: 09 nov. 2016.

ANTONIASSI, R. **Métodos de Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Óleos e Gorduras**. B. CEPPA, v. 19, n.2, p. 353-380, 2001.

ENGORMIX. **Antioxidantes: importância dos óleos essenciais (OE) e compostos fenólicos**. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2011.pdf> Acesso em: 10 nov. 2016.

ISLAM, A. K. M. A; YAAKOB, Z; ANUAR, N. Jatropha: A multipurpose plant with considerable potential for the tropics. **Scientific Research and Essays**, v 6, n 13, p 2597-2605, 2011.

NORMA EN 14112. **Gorduras e Derivados de Óleo – Ésters Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Estabilidade à Oxidação**. BSI, 2016

OOMMEN, T.V. Vegetable oils for liquid-filled transformers. **IEEE Electrical Insulation Magazine**. v 18, n 1, p 6-11, 2002.

RITTNER, H. **Tecnologia das Matérias Graxas: vol. 3 - Derivados Óleo-Químicos**. Câmara Brasileira do Livro. Impressão Autorizada. São Paulo, 2002. 994p.

ROVELLINI, P.; CORTESI, N.; FEDELI, E. Ossidazione dei lipid. Nota 1. **La Rivista Italiana delle Sostanza Grasse**, v.74, n.5, p.181-189,1997.

Recebido para publicação em: 16/11/2016

Aceito para publicação em: 18/11/2016