

CORNELIO PRIMIERI

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE A OXIDAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL
DE CRAMBE (*Crambe abyssinica* Hochst) COMO FLUÍDO
ISOLANTE.**

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2012

CORNELIO PRIMIERI

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE A OXIDAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL
DE CRAMBE (*Crambe abyssinica* Hochst) COMO FLUÍDO
ISOLANTE.**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.
Co-orientador: Prof. Dr. Deonir Secco.

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
FEVEREIRO – 2012

À meus filhos Bruno e Bianca...
À meus pais Claudino e Ozília (*in memoriam*)...

dedico

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus**, pois sem Ele nada somos, nada conseguimos conquistar.

À **Faculdade Assis Gurgacz – FAG**, pelo espaço e apoio no desenvolvimento da minha pesquisa.

Agradeço ao meu orientador, **Professor Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti**, o meu muito obrigado por acreditar neste trabalho. Agradeço pelo incentivo, pela sua orientação, pela dedicação e pela amizade.

Ao amigo **Msc. Silas Batista Gomes Jr.**, pelo apoio, pelo grande ensinamento e pela sua amizade.

À **Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste**, pela sua infra-estrutura e pelo apoio recebido.

A todos os professores pela dedicação e compreensão.

À secretária do Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, **Vanderléia Luzia Stockmann Schmidt**, pela dedicação, paciência e comprometimento.

Aos colegas da turma, que de alguma maneira colaboraram para o bom andamento do Programa e a obtenção deste título.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 ÓLEO VEGETAL ISOLANTE (OMI)	5
2.2 HISTÓRICO DE UTILIZAÇÃO DE FLUÍDOS EM TRAFOS	6
2.3 ÓLEO VEGETAL	8
2.3.1 Histórico do Crambe	9
2.4 CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS	12
2.4.1 Estabilidade Oxidativa	14
2.5 OS ADITIVOS ANTIOXIDANTES.....	18
2.6 UTILIZAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL COMO FLUÍDO ISOLANTE	21
3. MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1 LOCAL DO EXPERIMENTO	23
3.2 METODOLOGIA GERAL.....	23
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	23
3.3.1 Preparação das Amostras	25
3.3.2 Aditivção das Amostras de OVC	27
3.3.3 Ensaios para determinação da estabilidade à oxidação	28
3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS PESQUISAS	29
3.4.1 Equipamentos utilizados na preparação das amostras	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 A ADIÇÃO DE ADITIVOS ANTIOXIDANTES AO OV DE CRAMBE	31
5. CONCLUSÕES	37
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	38
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

LISTA DE TABELAS

		<i>Página</i>
Tabela 01	Perfil de ácidos graxos do óleo de crambe. Extraído de Fundação MS (2007).....	13
Tabela 02	Composição de ácidos graxos como fontes para OVI. Extraído de Gomes Jr. (2010).....	25
Tabela 03	Taxa de oxidação em Ácidos Graxos. Extraído de Kodali (2002).....	27
Tabela 04	Norma NBR 15422 “Óleo Vegetal Isolante para Equipamentos Elétricos para equipamentos novos”. Fonte: ABNT (2006).....	36
Tabela 05	Efeito da adição de aditivos antioxidantes no período de indução das amostras de OV de Crambe.....	43

LISTA DE FIGURAS

		<i>Página</i>
Figura 1	Molécula de triacilglicerol (TAG). Fonte: Gunstone (2007).	26
Figura 2	Diagrama simplificado de degradação em Óleos Vegetais. Extraído de Gomes Jr., 2010, pg. 88.....	27
Figura 3	Diagrama geral da autoxidação de ácidos graxos insaturados. Fonte: Shahid (1996).....	29
Figura 4	Antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos. Fonte: ERGOMIX (2012).....	31
Figura 5	Unidade Percoladora utilizada para melhorar fator potência.	35
Figura 6	Biodiesel Rancimat 873 (Metrohm).....	37
Figura 7	Princípio de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873.....	39
Figura 8	Princípio de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873.....	40
Figura 9	Agitador magnético usado nas aditivações.....	41
Figura 10	Amostras de OVC aditivados.....	42
Figura 11	Gráfico antioxidante TBHQ.....	44
Figura 12	Gráfico antioxidante DBPC.....	44
Figura 13	Gráfico antioxidante DBPC (0,1%) + TBHQ (0,2%).....	45
Figura 14	Gráfico antioxidante DBPC (0,2%) + TBHQ (0,1%).....	46
Figura 15	Gráfico antioxidante DBPC + TBHQ (0,15% concentração).	46
Figura 16	Gráfico antioxidante DBPC+TBHQ (em concentrações iguais).	47

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABB	Asea Brown Boveri.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ASTM	American Society Testing and Materials.
AG	Ácido graxo.
AGL	Ácido graxo livre.
ANP	Agência Nacional do Petróleo.
Cal/mol	Caloria por mol.
C	Carbono.
°C	Graus Celsius (unidade de temperatura).
CE	Comissão de Estudos.
CEDETEC	Centro de Desenvolvimento e Difusão de Tecnologias.
cm ²	Centímetro quadrado (unidade de área).
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento.
COPEL	Companhia Paranaense de Energia.
COBEI	Comitê Brasileiro de Eletricidade, Eletrônica, Iluminação e Telecomunicação.
cSt	Centi Stokes.
DBPC	Di-terc-butil-p-cresol.
ECIRTEC	Equipamentos e Acessórios Especiais LTDA.
EMATER	Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural.
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.
EPE	Empresa de Pesquisa Energética.
EUA	Estados Unidos da América do Norte.
FAG	Faculdade Assis Gurgacz.
GE	General Electric Company.
H	Hidrogênio.
I	Corrente.
IAPAR	Instituto Agrônômico do Paraná.
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers.
KOH	Hidróxido de Potássio.

kV	QuiloVolt.
KVA	QuiloVoltAmpér (unidade de potência).
L	Litro (unidade de volume).
m	Metro (unidade de comprimento).
MEB	Matriz Energética Brasileira.
mg	Miligrama (unidade de massa).
ml	Mililitro (unidade de volume).
m/m	Massa/massa.
mmHg	Milímetro de Mercúrio.
MME	Ministério de Minas e Energia.
MS	Mato Grosso do Sul.
NaOH	Hidróxido de Sódio.
NBR	Norma Brasileira.
O	Oxigênio.
OECD	Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico.
OIE	Oferta Interna de Energia.
OMI	Óleo Mineral Isolante.
OVI	Óleo Vegetal Isolante.
OVI _s	Óleos Vegetais Isolantes.
OVC	Óleo Vegetal de Crambe.
ppm	Parte por milhão.
PCB	Bifenila policlorada.
RPM	Rotações por minuto.
R	Radical.
TAG	Triacilglicerol.
TBHQ	Terc-butil hidroquinona.
TEP	Tonelada equivalente de petróleo.
UFV	Universidade Federal de Viçosa – MG.
URSS	União das Repúblicas Socialistas Soviéticas.
UV	Ultravioleta.
V	Volt (unidade de tensão).

RESUMO

PRIMIERY, Cornelio, M.sc., Universidade Estadual do Oeste do Paraná, fevereiro de 2012. **Avaliação da estabilidade a oxidação de óleo vegetal de crambe (*Crambe abyssinica Hochst*)**. Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti. Co-orientador: Prof. Dr. Deonir Secco.

A presente pesquisa teve como objetivo geral a avaliação de um novo fluído vegetal isolante, utilizando como matéria prima o óleo vegetal da cultura do crambe (*Crambe abyssinica* Hochst). Como objetivo específico a avaliação da estabilidade à oxidação do óleo de crambe com diversos tipos de antioxidantes típicos utilizados em óleos vegetais comestíveis disponíveis no mercado nacional, visando um novo fluído vegetal isolante, utilizando matéria prima um óleo vegetal que não compete com a cadeia alimentar humana/animal. O experimento foi conduzido no Laboratório de Pesquisas em Óleo Química da Faculdade Assis Gurgacz-FAG, no município de Cascavel/PR, a uma Latitude 24°56' Sul, Longitude de 53°30' Oeste e altitude de 682 m, no período de setembro a dezembro de 2011. A metodologia utilizada foi a do equipamento denominado de Rancimat, equipamento este que simula os dois principais parâmetros que afetam a estabilidade a oxidação das matérias graxas, que são a ação das temperaturas elevadas e a presença de oxigênio, o que apresenta como resultados um período de indução que é representado por períodos em horas. A partir dos dados coletados nos ensaios das amostras elaborados no Rancimat utilizando temperaturas de 110°C e 130°C, foi calculada uma média para cada tipo de antioxidante, bem como suas concentrações e misturas. Os resultados da pesquisa demonstraram que a amostra que apresentou a melhor estabilidade a oxidação a 110°C foi obtida do uso do antioxidante TBHQ com uma concentração de 0,3% m/m (52,96 h). O pior caso foi o DBPC a 0,1% m/m (6,72 h). Para temperaturas de 130°C, o melhor resultado foi o TBHQ a 0,3% m/m (12,67 h) e o pior caso foi o DBPC a 0,1% m/m (0,61 h). Deste modo, conclui-se que para obter-se um novo fluído vegetal isolante a base de crambe é viável a utilização do antioxidante TBHQ, com uma concentração de 0,3% m/m.

Palavras-chave: Período de indução, inibidores, fluído vegetal isolante.

ABSTRACT

PRIMIERY, Cornelio, M.sc., State University of West Paraná, February of 2012. **Evaluation of oxidation** stability of vegetable oil from crambe (*Crambe abyssinica Hochst*) **how** insulating fluid, **with different strengths and percentages of antioxidants**. Adviser: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti. Co-adviser: Dr. Deonir Secco.

This research aimed overall assessment of a new plant insulating fluid, using as raw vegetable oil culture of crambe (*Crambe abyssinica* Hochst). Specific objectives were to evaluate the oxidation stability of crambe oil with various types of typical antioxidants used in edible vegetable oils available in the domestic market, aiming at a new plant insulating fluid, using a raw vegetable oil that does not compete with human food chain / animal. The experiment was conducted at the Research Laboratory of Oil Chemistry of College Assis Gurgacz-FAG. In the municipality of Cascavel / PR, a Latitude 24 ° 56 'South, Longitude 53 ° 30' W and altitude of 682 m in the period from September to December 2011. The methodology used was called Rancimat equipment, a device which simulates the two main parameters that affect the oxidation stability of greases matters, which are the action of high temperatures and the presence of oxygen, which presents results as an induction period which is represented by periods in hours. From the data collected during testing of the samples prepared using the Rancimat temperatures of 110 ° C and 130 ° C, an average was calculated for each type of antioxidant, as well as their concentrations and mixtures. The survey results showed that the sample that showed the best oxidation stability at 110 ° C was obtained from the use of antioxidant TBHQ in a concentration of 0.3% m / m (52.96 h). The worst case was the DBPC 0.1% m / m (6.72 h). At temperatures of 130 ° C, the best result was TBHQ 0.3% m / m (12.67 h) and DBPC worst case was 0.1% m / m (0.61 h). Thus, we conclude that to obtain a new fluid-based insulation plant crambe is feasible to use the antioxidant TBHQ, with a concentration of 0.3% m / m.

Keywords: Stability oxidation, antioxidants, vegetable insulating fluid.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma extensa área territorial agricultável, possuindo ainda clima tropical e subtropical, o que favorece uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de óleo vegetal, as chamadas oleaginosas (BIODIESELBR, 2011).

Há uma crescente polêmica sobre a utilização destas terras agricultáveis para a produção de grãos, sendo que boa parte destes grãos são destinados para a produção de biocombustíveis (EMBRAPA, 2011).

Devido o aumento da procura pelas indústrias de transformadores de energia por fluídos isolantes vegetais, fluídos estes que são utilizados na fabricação dos mesmos, e por existir disponíveis no mercado nacional e internacionais apenas fluídos isolantes vegetais a base de oleaginosas que são comestíveis, tais como a soja, o girassol e a canola. Objetivou-se buscar uma nova fonte de matéria prima, para a fabricação de um fluído vegetal isolante que não faça parte da cadeia alimentar humana e/ou animal, e que também possa ser cultivada como cobertura de solo em épocas de entre as safrinhas e as safras de verão.

Dentre as fontes de óleo vegetais utilizadas como matéria prima para a produção um óleo vegetal isolante, a mais utilizada ainda é a soja, por ser uma cultura consolidada no setor agrário brasileiro.

A cultura do Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) surge como uma cultura com grande potencial para a produção de matéria-prima para fins industriais, e também como oleaginosa a ser utilizada como matéria-prima para produção de biodiesel. Pode ser utilizada ainda como adubação verde na cobertura de solos e também na rotação de cultura, fator imprescindível para minimizar degradação do solo e controle de plantas daninhas (MÖLLER, 2011).

O Crambe quando é prensado com o uso de solventes (o hexano, por exemplo) apresenta um teor de óleo de 35% (Fundação MS, 2010) este óleo produzido não é comestível e tem sua utilização destinada a indústria oleoquímica e mais recentemente à produção de biodiesel.

De acordo com Wilhelm (2008), são poucos os estudos relacionados ao uso deste óleo no setor elétrico como um fluído isolante de origem vegetal, ainda

não há resultados de campo suficientes que comprovem o seu real desempenho no decorrer dos anos. Para ser utilizado como fluido isolante elétrico é desejável que se encontre características de elevada estabilidade à oxidação e também alta taxa de biodegradabilidade, quando em contato com o meio ambiente, seja no solo ou na água.

O século passado foi marcado pela ênfase na industrialização, porém neste limiar de terceiro milênio percebe-se uma nítida atenção voltada para projetos de pesquisa, desenvolvimento e inovação, visando aplicação de técnicas de desenvolvimento sustentável, com adoção de práticas ambientalmente corretas (GOMES JR., 2010).

Desta forma se faz necessário conduzir trabalhos científicos que possam elucidar o comportamento destes óleos vegetais como fluidos isolantes, perante aos principais agentes de degradação, tais como a umidade, oxigênio e temperatura.

Equipamentos elétricos que necessitam de um sistema de isolamento e de refrigeração utilizam, historicamente e com predominância, o OMI (óleo mineral isolante). A eficácia deste sistema é reconhecida tanto do ponto de vista técnico quanto econômico. Porém, do ponto de vista ambiental no caso de acidentes com vazamentos ou derramamentos dos OMIs, podem ocorrer impactos ambientais significativos e, conseqüentemente, consideráveis impactos econômicos para a concessionária. Visando eliminar ou minimizar este impacto ambiental, novos fluidos isolantes vêm sendo desenvolvidos e utilizados em substituição ao óleo mineral, principalmente em locais desprovidos de sistemas de proteção (bacias de contenção). Os materiais que, sob este aspecto, estão apresentando maior incidência de utilização são os fluidos à base de óleos vegetais. Estes fluidos possuem características biodegradáveis e renováveis sendo denominados de *fluidos ecologicamente corretos* (WILHELM, 2006).

Neste contexto, o óleo vegetal isolante (OVI) visa suprir uma lacuna existente na utilização de fluidos dielétricos que atendam às características de isolamento e refrigeração em substituição ao óleo mineral isolante (OMI), derivado de petróleo (GOMES JR., 2010).

A principal fonte vegetal utilizada atualmente para produção de óleo

vegetal, como líquido dielétrico na indústria de transformadores tem sido a Soja. No entanto, esta oleaginosa é uma das principais commodities do agronegócio brasileiro utilizada na indústria de alimentos, tanto humana como animal (GOMES JR., 2010).

O Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) surge neste contexto com elevado potencial supridor de óleo vegetal isolante, por ser uma cultura inovadora no setor do agronegócio brasileiro, e ainda por não competir com oleaginosas utilizadas na alimentação humana ou animal e também por ocupar terras agricultáveis que no período de inverno não são utilizadas para produção de alimentos, no caso o trigo, por exemplo, ou ainda como áreas de posio (FUNDAÇÃO MS, 2010).

O óleo vegetal isolante apresenta vantagens técnicas e ambientais em relação ao fluido fóssil (óleo mineral isolante), por ser derivado de oleaginosas, fonte de energia renovável, sendo também considerado como um fluido de segurança, biodegradável e não poluente. Desta forma, pode-se considerar o OVI como um potencial candidato a ser utilizado em aplicações onde estas vantagens são requeridas, tais como: hospitais, plataformas marítimas, proximidades a mananciais, nascentes de água etc. (WILHELM, 2009).

Entretanto, no Brasil, ainda não existem parâmetros de controle para óleos vegetais isolantes em uso para efeito de manutenção preventiva e preditiva. Muitos estudos são necessários com o intuito de definir ferramentas e valores que possibilitem uma tomada de decisão adequada quanto às condições do OVI durante seu uso no transformador. O conhecimento destes parâmetros garantirá o controle operacional de transformadores preenchidos com este novo fluido.

Em 2007, a Comissão de Estudos de Líquidos Isolantes Sintéticos e Naturais (CE-03:010.2), do Comitê Brasileiro de Eletricidade (COBEI), onde atuou como membro participante, iniciou a elaboração de um guia de diretrizes para supervisão e manutenção de equipamentos elétricos isolados a óleo vegetal. Este guia visa oferecer ferramentas de suporte aos laboratórios e usuários deste fluido, como ensaios e metodologias, para manutenção preventiva e preditiva desses equipamentos.

A busca crescente por matérias prima que não façam parte da cadeia alimentícia humana ou animal e com baixo custo para produção de OVI tornou-

se necessária, tanto do ponto de vista tecnológico, como econômico e sócio-ambiental.

Assim sendo, objetivou-se neste trabalho avaliar o potencial do óleo da cultura do Crambe como provedor de matéria prima para fabricar fluído isolante para equipamentos elétricos de alta tensão, tais como transformadores de distribuição e de potência.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEO MINERAL ISOLANTE (OMI)

Por mais de cem anos, o OMI proveniente do refino do petróleo tem sido usado como líquido isolante em transformadores. Muitos bilhões de litros de óleo estão em uso em equipamentos elétricos pelo mundo. A popularidade do OMI é devido a sua disponibilidade e baixo custo. Adicionalmente ele é um excelente meio de isolamento e de resfriamento (CLAIBORNE e CHERRY, 2006).

Segundo Lipshtein (1970), o óleo isolante atualmente utilizado na maioria dos equipamentos elétricos (transformadores e afins) é denominado de óleo mineral isolante (OMI), este óleo é obtido por meio da destilação do petróleo em pressão atmosférica, entre as frações 300°C a 40 0°C.

O óleo mineral isolante obtido por destilação fracionada de petróleo têm sido utilizado desde 1892 em transformadores, como meio isolante e refrigerante, principalmente em transformadores elétricos. Sendo constituídos basicamente por hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta (alcanos), designados pela indústria petrolífera por parafinas, de cadeia linear ou ramificada (WILSON, 1980).

Já os hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada (ciclo-alcanos), são denominados pela indústria petrolífera por naftenos e hidrocarbonetos aromáticos.

O teor relativo destes componentes define a base do óleo mineral como parafínica ou naftênica, conforme Wilson, (1980).

Desde o final do século XIX, óleos de várias frações do petróleo têm sido utilizados em equipamentos elétricos como transformadores, disjuntores, reatores, religadores, etc. e sempre se apresentaram como uma boa opção para estes tipos de equipamentos (MYERS *et al* , 2001).

Devido aos avanços das técnicas de refino e aos novos projetos para os equipamentos em que são utilizados, o desempenho destes materiais foi melhorado ao longo dos anos (MILASCH, 1998).

2.2 HISTÓRICO DE UTILIZAÇÃO DE FLUIDOS EM TRAFOS

Os transformadores elétricos são equipamentos chaves nos sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica. Sendo, portanto, extremamente essenciais para o padrão de vida e consumo do mundo atual. Qualquer que seja a matriz energética predominante nos diversos países, hídrica, nuclear, eólica ou fóssil, onde a transmissão e distribuição da energia gerada requer o uso de transformadores elétricos (FERNANDES, 2009).

Os materiais isolantes que compõem um transformador são constituídos basicamente por matéria orgânica (celulose) e se decompõem de forma mais acelerada em temperaturas elevadas. Isso ocorre drasticamente com isolantes sólidos, pois os mais utilizados são aqueles à base de celulose (MILASCH, 1998).

Um resfriamento eficiente é primordial em todos os equipamentos, sendo os sistemas líquidos normalmente utilizados para este propósito. A principal parte do transformador de potência é o seu sistema de isolamento, que é constituído, basicamente, pelo líquido isolante e pela isolação sólida (FRANCH *et al.*, 2006).

O papel é praticamente o elemento responsável por definir a vida útil do transformador, pois o mesmo não pode ser regenerado, diferente do óleo em uso que pode ser revitalizado até o ponto de ser novamente utilizado (MYERS *et al.*, 2001).

Segundo Wilson (1980) os fluídos utilizados em equipamentos do sistema elétrico agem como refrigerantes isolantes entre pontos de diferentes potenciais elétricos, como meios dielétricos, como extintores de arco elétrico e até mesmo como lubrificantes.

Um óleo isolante deve possuir algumas propriedades específicas para um desempenho confiável, em um sistema de isolamento, tais como: a rigidez dielétrica, que deve ser suficiente para suportar as tensões elétricas impostas pelo serviço, facilidade de escoamento (viscosidade) para que sua capacidade de circular e transferir calor, e, resistência à oxidação adequada para assegurar uma vida útil satisfatória, de acordo com a norma ABNT-NBR 10576, (2006).

Atualmente não existe um fluído isolante com todas as qualidades e vantagens necessárias, fazendo com que as empresas concessionárias de

energia elétrica tenham um maior comprometimento, pois o fornecimento de energia deve ter uma confiabilidade elevada, sendo o mais estável possível, minimizando a aplicação de multas pesadas que fossem impostas as mesmas (WILHEM *et al*, 2006).

Conforme Sierrota e Rungis (1995) outro fator a ser considerado é o descarte deste fluído isolante que já esteja fora das condições de uso, não podendo ser estocado por muito tempo, isto geraria um acúmulo crescente de material ambientalmente tóxico. Este fato já levou à formulação de novas leis ambientais no Brasil e no exterior.

Conforme Horning *et al.* (1981), os primeiros transformadores construídos entre 1884 e 1886 não possuíam nenhum fluído como isolante líquido (chamados de transformadores com isolamento a seco). Em 1887, o professor Elihu Thomson patenteou o primeiro óleo mineral para uso em transformadores, e em 1892 a General Electric (GE) construiu o primeiro transformador isolado com óleo mineral, sendo aplicado neste caso óleo mineral lubrificante, tipo Pennsylvania paraffinic, buscando permitir o aumento das tensões e potências dos transformadores.

Os primeiros transformadores construídos apresentaram grandes problemas, eram mais caros e corriam o risco de incendiarem. Em meados de 1925 em consequência de uma série de avarias decorrentes do congelamento do óleo parafínico em baixas temperaturas (o óleo parafínico congela entre -10 e -15°C), foi desenvolvido o óleo mineral de base naftênica, que ainda hoje é utilizado, sendo que a temperatura de congelamento do óleo mineral naftênico é inferior - 39°C (MILASCH, 1998).

Segundo Myers *et al.* (1981) no início verificou-se a tendência dos óleos naftênicos à formação de borra, o que exigiu o desenvolvimento de técnicas de regeneração e purificação do óleo isolante mineral. Estas técnicas apresentaram problemas como à retirada dos antioxidantes naturais dos óleos e estes passavam a se deteriorar (degradar) com mais facilidade do que os óleos novos. No final da década de 50, vários antioxidantes começaram a ser estudados e utilizados na formulação de OMI.

O tempo de utilização (vida útil) do óleo mineral isolante depende principalmente de dois fatores: da sua qualidade inicial (óleo novo) e as

condições de uso, ou seja, o nível de carga assumido pelo transformador (LIPSHTEIN, 1979).

Os métodos utilizados para avaliar as propriedades dos óleos isolantes e garantir sua utilização adequada são padronizados em diversas normas técnicas, conforme Dalla *et al.* (1989). Porém, a certeza de que estes métodos são suficientes para determinar a qualidade de um isolante mineral, ainda é discutida pelos fabricantes de óleo, pelos fabricantes de equipamentos e pelo usuário final.

De acordo com Myers *et al.* (1981), em dezembro de 1950, o óleo mineral isolante para novos transformadores continha 0,3% em peso de DBPC ou 2,6 di terc butil para cresol. Devido à escassez do DBPC no início de 1951, a indústria retornou a utilizar óleo não inibido. Quando o suprimento de DBPC voltou ao normal em 1953, a indústria voltou a utilizar óleo inibido em transformadores de distribuição e óleo não inibido nos demais.

A maioria dos óleos minerais isolantes encontrados no mercado possui antioxidantes sintéticos, sendo o di-terc-butil-p-cresol (DBPC), o mais comumente utilizado (GRANATO *et al.*, 2001).

Segundo Gomes Jr. (2010), óleo mineral isolante dentro de um transformador elétrico possui as seguintes funções: (i) atua como isolamento elétrico; (ii) na refrigeração dos transformadores e (iii) na proteção das partes internas que constituem o mesmo.

Apesar de todo desenvolvimento tecnológico ocorrido nas últimas décadas, o óleo isolante continua sendo o dielétrico mais utilizado, pois apresenta a melhor relação custo x benefício quando comparado aos demais sistemas isolantes (SILVEIRA, 1997).

2.3 ÓLEO VEGETAL

Antigas civilizações da Ásia e Europa utilizavam o óleo vegetal de colza em suas lamparinas. Seu uso se intensificou na Europa, após o uso da energia a vapor, quando se percebeu que o óleo vegetal de colza aderiria muito mais as superfícies banhadas por água ou vapor do que qualquer outro lubrificante (OLIVEIRA, 2003).

Os óleos vegetais e seus derivados são utilizados como alimentos, cosméticos, tintas, vernizes e lubrificantes, e são conhecidos desde os primórdios da história humana. Sua utilização teve início com o linho e algodão no antigo Egito, passando pela extração de óleo de azeitona pelos gregos e romanos. Até o século XVI, a produção de óleo se limitava a indústria caseira e era considerada uma atividade secundária da agricultura (THOMAS, 2003).

Por ser este trabalho relacionado ao óleo vegetal isolante, proveniente de matérias-primas, como o Crambe, segue-se um breve histórico sobre a origem e características principais desta oleaginosa.

2.3.1 Histórico do Crambe

O Crambe, cujo nome científico é (*Crambe abyssinica* Hochst), uma oleaginosa da família das brassicaceae, é uma crucífera de inverno, planta originária da região de transição entre temperada e quente, com precipitação moderada da Etiópia. O Crambe foi domesticado e adaptado nas regiões secas e frias do Mediterrâneo (PITOL, 2008).

O Crambe foi utilizado pela primeira vez como produto agrícola na Estação Botânica Boronez, na antiga União das repúblicas Socialistas Soviéticas (USSR), em 1933 e também tem sido parte do programa de melhoramento Sueco desde 1949 (OPLINGER *et al.*, 1991).

O Crambe foi introduzido nos Estados Unidos da América do Norte (E.U. A) pela Estação Experimental de Agricultura de Connecticut em 1940. Estudos de avaliação como produto agrícola iniciou no estado do Texas em 1958. Desde então, tem sido plantado em diversas áreas dos E.U.A. No mundo, o Crambe está sendo cultivado em maior escala no México e Estados Unidos para a produção de óleo vegetal para fins industriais, não concorrendo com a alimentação humana. (FUNDAÇÃO MS, 2010).

As primeiras sementes cultivadas no Brasil teve início em 1995, na estação de pesquisa da Fundação MS, em Maracaju, cidade situada no Estado do Mato Grosso do Sul. A semente, redonda e de casca acinzentada, fornece de 26% a 38% de óleo, conforme (ECHEVENGUA, 2011).

Durante os últimos anos a cultura foi testada no Mato Grosso do Sul, com sucesso para a adubação verde e produção de grãos, para uso como

matéria prima na produção de biodiesel, destacando que as pesquisas realizadas pela Fundação MS, de Maracaju apontaram para uma produção entre 1.000 e 1.500 quilos por hectare, conforme Baez, (2011). Embora já se tenha registro de produtividades de até 2.300 kg/há em campos experimentais da FUNDAÇÃO MS e da Faculdade Assis Gurgacz – FAG (MAI NETO, 2009).

A grande tolerância à seca, à geadas e a sua precocidade (ciclo de 90 dias após sua germinação) são as grandes vantagens da planta, que floresce aos 35 dias e pode ser colhida aos 85/90 dias, com maturação uniforme. O cultivar desenvolvido pela Fundação MS é denominado cultivar “FMS” Brilhante (PITOL, 2008).

A cultura do crambe possui uma grande capacidade de expansão no seu cultivo, e em curto intervalo de tempo. O estado do Mato Grosso do Sul é o que possui a maior quantidade de área com o cultivo desta cultura, cerca de 1.800 mil hectares. O que representa uma quantidade significativa de grãos colhidos para a produção de óleo (FUNDAÇÃO MS, 2010).

Para o plantio de Crambe são necessários entre 12 a 15 quilos de sementes por hectare e não exige tratos culturais específicos. Para seu cultivo é necessários apenas à dessecação da área a ser plantada, sem necessidade de se investir em máquinas e implementos novos, podendo o produtor rural utilizar por exemplos, as mesmas máquinas e implementos utilizados para o plantio, tratos culturais e colheita de trigo, sendo que a operação de plantio, de colheita e finalmente o transporte, apresentam um custo máximo que varia em torno de R\$ 250,00 por hectare (ha), conforme (FUNDAÇÃO MS, 2010).

No Estado do Paraná, duas empresas pesquisam o plantio do Crambe, que são a EMATER/Paraná e o Instituto Agrônomo do Paraná, IAPAR, para que as duas instituições acompanhem o plantio e colem dados para a pesquisa sobre a cultura (VEDANA, 2011).

Além das vantagens econômicas (baixo custo na condução da cultura) como mais uma opção de cultivo no inverno e o retorno econômico que ela poderá proporcionar aos produtores sem grandes riscos de frustração de safra, como é o caso do trigo. O crambe é uma ótima opção para a rotação de cultura com soja, milho e outros grãos cultivados no Paraná, aumentando a produtividade destas lavouras (MOLLER, 2011).

O cultivo de Crambe tem despertado interesse dos produtores de soja, porque todo seu cultivo é mecanizado e principalmente, por ser uma cultura de inverno é mais uma alternativa para se plantar uma cultura entre a safrinha e a safra de verão. A cultura pode ser plantada após a colheita da soja em março/abril ou após a colheita da safrinha de milho, tendo também como vantagem o baixo custo de produção (PITOL, 2008).

O cultivo do Crambe pode chegar a 04 ciclos de produção por ano (se considerarmos 90 dias de ciclo), portanto percebe-se nitidamente o considerável potencial de produção de óleo desta oleaginosa (MEAKIN *et al.*, 2005).

Para a extração do óleo de Crambe pode ser utilizada prensa em sistema mecânico, sem o uso de solvente, tem uma eficiência de 70% do teor de óleo existente nos grãos. Onde para cada 100 kg de grãos utilizado na prensagem, é possível extrair em média 25 kg de óleo. Com o uso de uma extrusora e uma prensa e utilização de um solvente, este percentual chega próximo de 100% do teor de óleo disponível (FUNDAÇÃO MS, 2010).

O óleo de crambe não pode ser utilizado para consumo humano e animal, pois contém elevados teores de ácido erúcido, que é um ácido graxo monoinsaturado de cadeia longa (Tabela 1). Onde este ácido graxo tem sido associado a doenças como lesões no coração. Por outro lado, as suas propriedades físico-químicas quando associadas à biodegradabilidade e a baixa toxicidade dos óleos vegetais, conferem a este óleo vegetal de crambe grandes importâncias na indústria eletroquímica (FUNDAÇÃO MS, 2010).

Tabela 1 - Perfil de ácidos graxos do óleo de crambe. Extraído de Fundação MS (2007).

ÁCIDO GRAXO	NOMENCLATURA	g/100 g
C 16:0	Ácido Palmítico	3,4
C 18:0	Ácido Esteárico	1,1
C 18:1	Ácido Oléico	17,8
C 18:2	Ácido Linoléico	6,1
C 18:3	Ácido Linolênico	2,8
C 20:0	Ácido Araquídico	1,7
C 20:1	Ácido Eicosenóico	6,7
C 22:0	Ácido Behênico	3,7
C 22:1	Ácido Erúcido	56,7

Segundo Oplinger *et al.* (1991) o óleo do crambe possui na sua composição química cerca de 50 a 60% de ácido erúcico, ácido este muito utilizado na fabricação de lubrificantes industriais, como inibidor de corrosão em metais, na fabricação de borrachas sintéticas e na fabricação de isolantes elétricos (vernizes).

O crambe representa uma excelente alternativa para complementar a matriz de óleos vegetais no Brasil. Onde certamente a cultura do crambe será mais uma alternativa para alavancar o Programa de Biodiesel no Brasil, além de ser uma cultura que não compete com as culturas que fazem parte da cadeia alimentar humana ou animal (FUNDAÇÃO MS, 2010).

2.4 CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS

As matérias graxas vegetais são formadas principalmente por triglicerídeos (ésteres de glicerol esterificado com ácidos graxos), cuja presença é usualmente superior a 97% dos óleos vegetais. Existe um grande número de componentes menores presentes nos óleos brutos, os quais são predominantemente os mesmos, embora em quantidades diferentes (RITTNER, 2002).

Segundo Gomes Jr. (2010) os óleos e gorduras são partes de um grupo de compostos denominados lipídios, sendo os triacilgliceróis (TAGs) os tipos de lipídios mais comumente encontrados em alimentos.

De acordo com Oliveira (2003), as propriedades físicas e químicas de um óleo vegetal, estão relacionadas principalmente com o comprimento da cadeia carbônica e o seu grau de insaturação.

Quimicamente os triacilgliceróis são ésteres de glicerol contendo três ácidos graxos (conforme figura 2). Cada um destes ácidos graxos pode conter diferentes números de átomos de carbono, bem como diferentes graus de insaturação (duplas ligações). A maioria dos ácidos graxos de ocorrência natural possui números pares de carbono e são de cadeia linear (Tabela 2). Os maiores componentes de óleos vegetais e gordura animal, portanto lipídios são os triacilgliceróis (TAGs), muitas vezes chamados triglicerídeos. Quimicamente, os

TAGs são ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol, ou seja, 1,2,3-propanotriol (Figura 1). O glicerol é muitas vezes chamado de glicerina (ARAÚJO, 2004).

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos como fontes para OVI. Extraído de Gomes Jr. (2010).

Fonte OVI	*C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:1	II
	Crambe	2,0	0,7	18,0	9,4	6,5	0,8	2,0	
Soja	11,1	4,8	24,2	53,6	6,3	0,3	0,2	0,3	131,0
Soja AO	6,2	3,0	83,6	3,7	1,7	-	-	-	85,9
Girassol	6,1	5,3	21,4	66,4	-	1,5	0,5	0,5	124,8
Girassol AO	3,5	4,4	80,3	10,4	-	-	-	-	80,8
Canola	3,5	1,5	61,5	19,5	10,5	1,0	3,0	2,0	99,1

*C16:0: Número de átomos de carbono e número de duplas ligações. II: Índice de iodo. Canola: **C**anadian **O**il **L**ow **A**cid.

Diferentes ácidos graxos podem estar ligados a cadeia do glicerol. Os diferentes ácidos graxos que estão contidos nos TAGs revelam o perfil de ácidos graxos, ou composição em ácidos graxos, de óleos vegetais (Figura 1). Como cada ácido graxo possui propriedades químicas peculiares, o perfil de ácidos graxos é provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as características dos lipídios de onde se originam (KNOTHE, 2001).

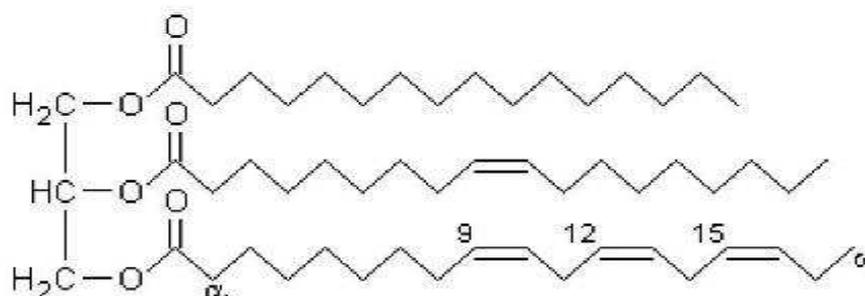


Figura 1 – Molécula de triacilglicerol (TAG). Fonte: Gunstone (2007).

Quanto menor for a cadeia carbônica, menor será seu ponto de fusão e quanto maior for o número de insaturações dos ácidos graxos, menor também

será seu ponto de fusão e menor será a sua estabilidade à oxidação (GUNSTONE, 2007).

Óleos vegetais com alto teor de ácidos poliinsaturados apresentam baixa estabilidade oxidativa, desta forma é necessário o uso de hidrogenação química, para aumentar a sua estabilidade à oxidação (MORETTO & FETT, 1998).

De acordo com Lin (1991), os ácidos graxos poliinsaturados que possuem duplas ligações conjugadas são oxidados mais rapidamente do que aqueles com duplas ligações não conjugadas.

Segundo Oliveira, (2003), os óleos vegetais podem sofrer três diferentes processos de oxidação, que são: autooxidação, termoxidação e fotooxidação, sendo que todos estes processos liberam produtos voláteis que provocam modificações organolépticas, surgindo então os odores estranhos ao óleo.

2.4.1 Estabilidade Oxidativa

Segundo Rittner (2002), a estabilidade oxidativa de óleos e gorduras refere-se à resistência apresentada pelos componentes lipídicos à reação da oxidação. Sendo o óleo de soja é o mais suscetível à oxidação, que é devido ao seu maior grau de insaturação, caracterizado pelo alto teor de ácido linoléico e pelo teor elevado de ácido linolênico.

A qualidade dos óleos vegetais é afetada pela rancificação, que é responsável pela degradação dos mesmos. A rancidez é caracterizada pela formação de produtos organolepticamente detectáveis. Ocasionalmente a deterioração de sabor e odor, mudanças na coloração do produto, inativação de vitaminas e redução de valor nutritivo (Figura 2), (MORETTO & FETT, 1998).

Segundo Araújo, (2004), o termo oxidação de lipídios está relacionado a uma série extremamente complexa de reações químicas, envolvendo ácidos graxos insaturados, ou seja, com dupla ligação e oxigênio (Tabela 3).

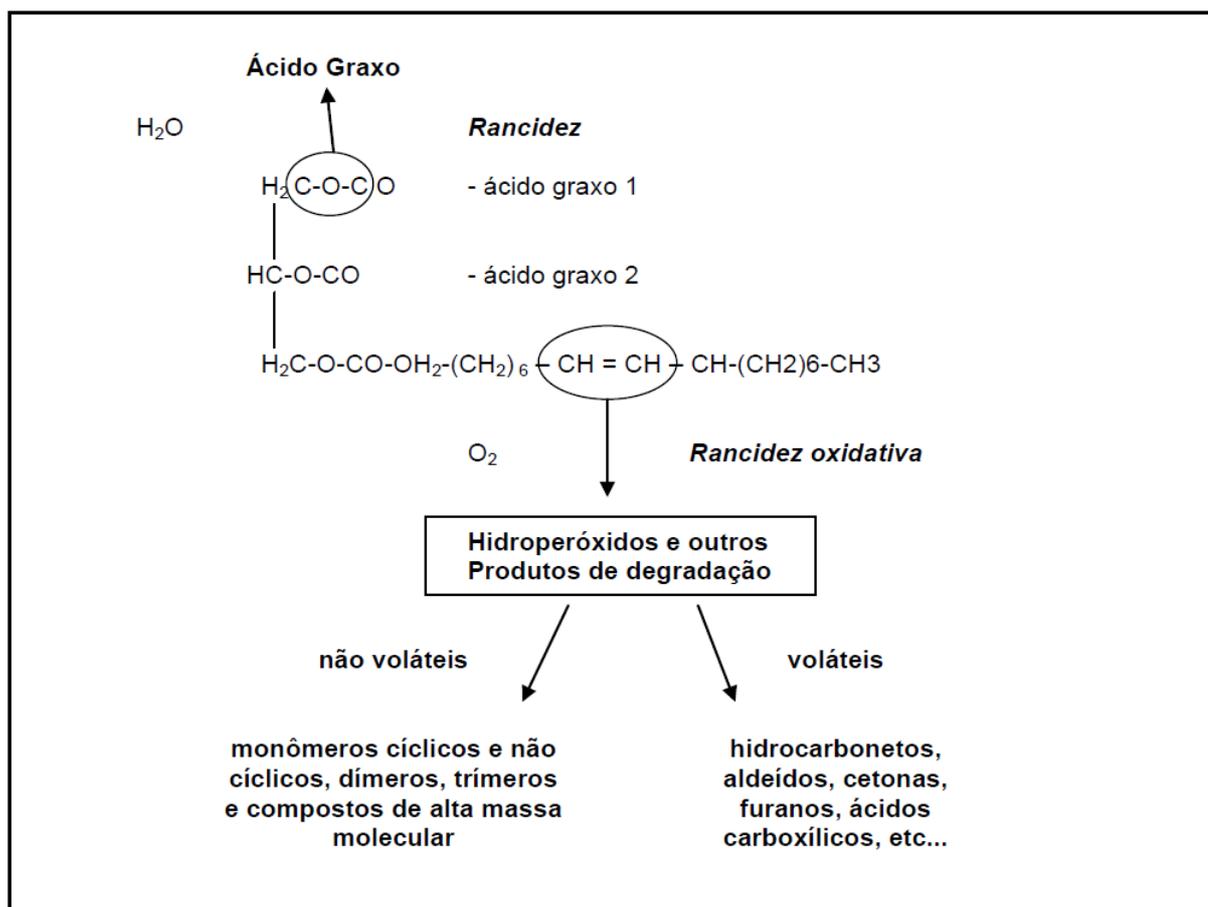


Figura 2 - Diagrama simplificado de degradação em Óleos Vegetais. Extraído de Gomes Jr., 2010, pg. 88.

Tabela 3 - Taxa de oxidação em Ácidos Graxos. Extraído de Kodali (2002).

Ácido Graxo	Esteárico C18:0	Oléico C18:1	Linoléico C18:2	Linolênico C18:3
Ligação Dupla	0	1	2	3
Taxa de Oxidação	1	10	100	200

De acordo com Hellín *et al.* (1984), as principais alterações que ocorrem em óleos vegetais são classificadas como:

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

a) Classificação da rancidez

Segundo Rittner (2002) rancidez dos óleos e gorduras vegetais pode ser classificada como:

Rancidez Hidrolítica: ocorre sempre na presença de umidade e é devida à ação de enzimas de lípases, presentes nas sementes oleaginosas e certos alimentos, também podem ser produzidas por microorganismos que catalisam a reação de hidrólise, liberando os ácidos graxos livres (Figura 3).

Rancidez Oxidativa: o mecanismo da oxidação está associado à presença de oxigênio, conseqüentemente causando uma reação oxidativa. Esta reação é desencadeada devido a alguns fatores, que são: a ação de enzimas lipoxigenases, da luz, da temperatura, presença de metais e pela aeração.

De acordo com Araújo (1994), o processo de oxidação dos lipídios ocorrem na região insaturada dos ácidos graxos, que proporcionam a produção de peróxidos, podendo se decompor em produtos secundários (alcoóis, aldeídos, ácidos, etc), onde formam compostos estáveis que são responsáveis pelas deterioração dos óleos e gorduras, alterando suas propriedades físicas e químicas.

b) Oxidação térmica

De acordo com AWL *et al.* (1987), os ácidos graxos insaturados que sofrem a ação de calor, geram mono-hidroperóxidos como produtos da reação. Que se formam rapidamente, na reação, uma variedade de produtos secundários desta oxidação, tais como: compostos polares, polímeros, dímeros e produtos da degradação ocorrida voláteis e não-voláteis.

Segundo Simic *et al.* (1992), a influência da temperatura afeta a propagação ao longo da cadeia e a distribuição dos produtos resultantes da reação. A oxidação de lipídios pode ser iniciada por espécies endógenas (H_2O_2 , ROOH) e radicais (O_2 , ROO, OH, GS) ou por espécies exógenas (1O_2 , O_3), radicais (NO_x , SO_3), e agentes (calor, UV, radiação ionizante).

Os metais são conhecidos por serem pró-oxidantes mesmo quando há presença de traços; calor também é um acelerador de oxidação, especialmente em temperaturas acima de $60^\circ C$, a partir do qual foi estimado que, para cada

acréscimo de temperatura da ordem de 15°C, a velocidade da reação de oxidação é duplicada, segundo Sherwin, (1978).

c) Maneiras de melhorar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais

Como principais formas de melhorar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais, destacam-se a utilização de antioxidantes, a diminuição do conteúdo de ácidos linolênicos e a hidrogenação (RITTNER, 2002).

Para inibir a chamada autooxidação (Figura 3) são utilizadas substâncias antioxidantes que podem estabilizar seletivamente radicais e peróxidos em função de sua estrutura e concentração, durante o período de indução. A utilização destas substâncias que retêm os radicais livre, se faz necessária para que se interrompa as reações em cadeia. E conseqüentemente a eliminação de metais através de sua quelação que age como uma proteção (ROVELLINI *et al.*,1997).

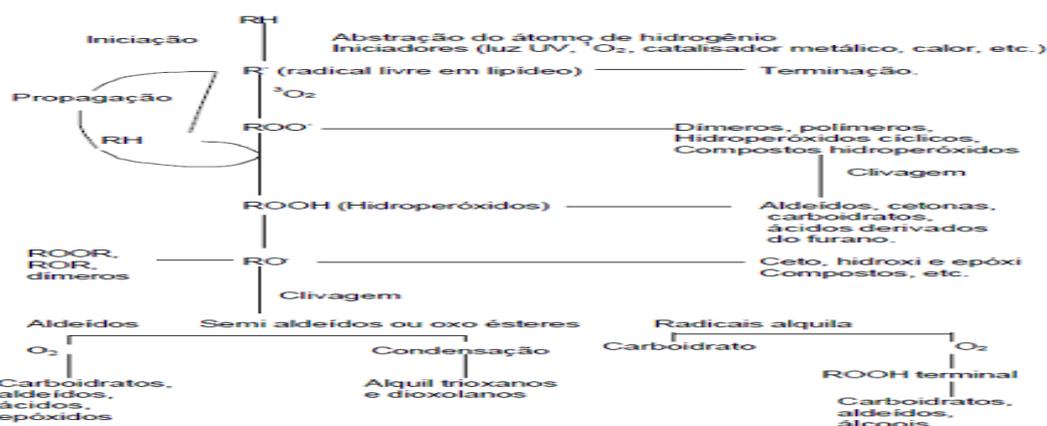


Figura 3 - Diagrama geral da autooxidação de ácidos graxos insaturados. Fonte: Shahid (1996).

De acordo com Araújo (2004), os radicais livres são basicamente substâncias químicas que apresentam número ímpar de elétrons, portanto são altamente reativas e instáveis, que podem ser formado pela ação direta de alguma fonte de energia externa, tais como: a luz, o calor ou a radiação solar.

d) Utilização de antioxidantes

O uso de antioxidantes é uma maneira de se evitar a oxidação lipídica, onde se faz necessário reduzir ao máximo possível a incidência dos fatores que favorecem a oxidação, que são: temperatura, luz, traços de metais, oxigênio, etc) que são responsáveis pela formação dos radicais livres. Estes radicais livres são bloqueados através da utilização de antioxidantes específicos atuando no processo da oxidação dos lipídios (RITTNER, 2002).

Segundo Gunstone (2007), a velocidade da oxidação é diretamente associada ao grau de insaturação do ácido graxo correspondente. Sendo que a velocidade de oxidação do ácido graxo linoléico (18:2) é 10 ou mais vezes maiores do que o ácido graxo oléico (18:1). Enquanto que, o ácido graxo linolênico (18:3) é duas vezes maior do que o ácido graxo linoléico.

Segundo Lin (1991), a ação do oxigênio na degradação de óleos vegetais pode ocorrer à temperatura ambiente ou abaixo dela, durante a estocagem do óleo ou de produtos que utilizaram em sua formulação. O mecanismo básico da oxidação é similar em diferentes temperaturas, mas a razão em que ocorrem é diferente.

2.5 OS ADITIVOS ANTIOXIDANTES

De modo geral os antioxidantes de uso comum, chamados de primários promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação de uma reação oxidativa. Agem através da doação de átomos de hidrogênio a estas moléculas, interrompendo desta forma a reação em cadeia (Simic, 1994). Os antioxidantes principais e mais conhecidos deste grupo são os polifenóis, como butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG), que são sintéticos, Os tocoferóis e mais recentemente os óleos essenciais (OE) também pertencem a este grupo e são antioxidantes naturais (ENGORMIX, 2012).

Segundo a Ergomix (2012), os principais antioxidantes utilizados na indústria de alimentos são o BHA, BHT, PG e TBHQ (Figura 4). A estrutura fenólica destes compostos permite a doação de um próton a um radical livre regenerando a molécula lipídica interrompendo o mecanismo de oxidação por radicais livres, fazendo com que os antioxidantes se transformem em radicais livres. Estes radicais se estabilizam sem promover ou propagar as reações de

oxidação. O BHA é um antioxidante mais efetivo na supressão da oxidação em gorduras animais do que em óleos vegetais. Como a maior parte dos antioxidantes fenólicos, sua eficiência é limitada em óleos insaturados de vegetais ou sementes sendo pouco estável frente a elevadas temperaturas.

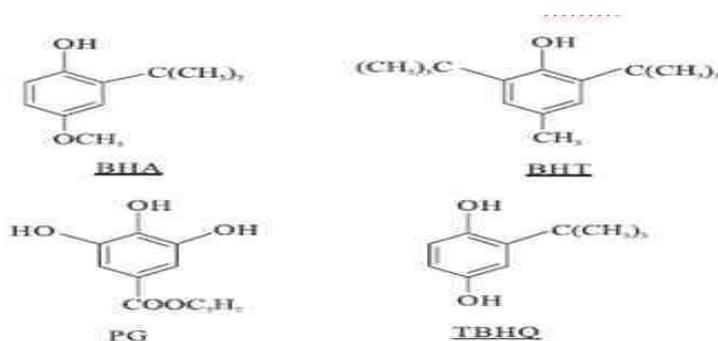


Figura 4 – Antioxidantes sintéticos mais utilizados na indústria de alimentos.
Fonte: ERGOMIX (2012).

De acordo com Ramalho *et al.* (2006), o uso de antioxidantes na indústria de alimentos, bem como os seus mecanismos funcionais, foram amplamente estudados. Em 1797 Berthollet foi o primeiro a registrar o retardamento das reações oxidativas por certos compostos e posteriormente esclarecidos por Davy, em 1817.

Segundo Gunstone (2007), existem várias maneiras a serem utilizadas para prevenir ou reduzir a velocidade do processo oxidativo em lipídios. Certamente uma delas é evitar o contato com a atmosfera e outra é manter o lipídio afastado de agentes pró-oxidantes, de temperaturas elevadas ou sem a presença de luz. Uma vez que estas soluções não são sempre possíveis, a utilização de antioxidantes se faz necessária.

O TBHQ é utilizado principalmente como antioxidante para óleos e tem como vantagem não se complexar com íons de cobre e ferro, como o galato. É considerado, em geral, mais eficaz em óleos vegetais que BHA ou BHT; em relação à gordura animal, é tão efetivo quanto o BHA e mais efetivo que o BHT ou o PG. O TBHQ é um dos melhores antioxidante para óleos, porque é resistente ao calor, inclusive de fritura, proporcionando uma excelente estabilidade para os produtos em que é utilizado (ERGOMIX, 2012).

Os inibidores de oxidação fenólicos são compostos ou substâncias capazes de bloquear ou interferir na formação do radical livre. Esta característica está na estrutura fenólica, pois o fenol serve de doador de prótons e impede a formação do radical livre inicial. Desta forma este radical não será capaz de propagar a reação, retardando o processo oxidativo (SHERWIN, 1978).

De acordo com Araújo (2004), existem duas categorias básicas de antioxidantes: os sintéticos e os naturais. Os antioxidantes sintéticos são estruturas fenólicas que contém graus variáveis de substitutos alquila, enquanto que os naturais são compostos fenólicos, tais como: quinonas, lactonas e os polifenóis.

Os antioxidantes ou inibidores primários agem bloqueando a ação dos radicais livres, convertendo-os em produtos estáveis por meio da doação de hidrogênio ou elétrons, além de atuarem nas reações com os radicais lipídicos, formando o complexo denominado antioxidante-lipídio (OLIVEIRA, 2003).

Segundo Oliveira (2003), a eficiência dos inibidores fenólicos, depende da estabilização, ou ressonância, dos radicais fenoxil, o que é determinado pelos grupos presentes no anel aromático e também pelo comprimento deste, segundo Oliveira (2003).

O grupo alquila terciário presente no BHA e BHT confere maior estabilidade ao radical fenoxil, mas, em face do impedimento molecular causado pela cadeia lateral, torna-se difícil para estes antioxidantes reagirem com os radicais peroxil. Por esta razão, são considerados antioxidantes fracos e devem ser utilizados em mistura com outros inibidores para se obter o efeito sinérgico. O inibidor antioxidante propil galato é extremamente eficiente, porque possui três hidroxilas, não apresentando impedimento estrutural como ocorre com o BHA e BHT ou DBPC (ARAÚJO, 2004).

Os inibidores sinérgicos são classificados como removedores de oxigênio e complexantes. Onde agem por vários mecanismos. Podem atuar na regeneração do radical fenoxil, doando hidrogênio, e por consequência regenerando o inibidor primário. Dessa forma, o antioxidante fenólico pode ser utilizado em baixas concentrações, se o sinérgico é simultaneamente adicionado ao óleo vegetal, conforme Araújo, (2004).

Ramalho *et al*, (2006) concluiu em seu trabalho que o antioxidante TBHQ para os óleos vegetais, foi o mais efetivo antioxidante, inclusive sob altas

temperaturas, mas os antioxidantes naturais demonstraram ter melhor efetividade que BHA e BHT, como os extratos de orégano, alecrim e gergelim para óleo de soja, extrato de gergelim, ácidos clorogênico, gálico, protocatequínico e caféico para óleo de girassol, ascorbil palmitato e extrato de alecrim para óleo de canola e ácido caféico para óleo de oliva.

2.6 UTILIZAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL COMO FLUÍDO ISOLANTE

No mercado nacional são encontrados alguns tipos de óleo vegetal isolante (OVI), onde o fluido isolante derivado da soja é o mais utilizado. Provavelmente devido à grande disponibilidade de matéria prima e o custo da mesma (GOMES JR., 2010). No Brasil, são encontrados 6 tipos de óleo vegetal isolante de diferentes bases vegetais disponíveis, que são as seguintes marcas: Envirotemp FR3 (Soja), Biovolt B (Soja), Biovolt HW (Girassol Alto Oleíco), AGBioelectric (Soja) AGBioelectric W9 (Girassol Alto Oleíco).

De acordo com Gomes Jr. (2010) existem no mercado internacional 2 tipos de fluidos isolantes a base de ésteres naturais, os quais são: Biotrans, cuja pesquisa para obtenção do óleo vegetal isolante foi conduzida pela Waverly Light & Power e pela University of Northern Iowa e Biotemp, produzido pela ABB – Asea Brow Boveri, empresa Sueca.

No Estado do Paraná, a Companhia Paranaense de Energia – COPEL - iniciou a utilização de fluido isolante de base vegetal Soja em 2004, substituindo o óleo mineral de alguns disjuntores e transformadores de distribuição, na classe de tensão 13,8 kV e 34,5 kV (GOMES JR., 2010). Em junho de 2006, foram instalados 18 transformadores de tensão 13,8 kV e potência de 500 kVA, isolados a óleo vegetal isolante de base Soja, na rede subterrânea da Avenida Brasil em Foz do Iguaçu. A empresa SANEPAR também possui vários transformadores instalados com OVI em suas unidades de captação de água.

O Hospital São Lucas – FAG, em Cascavel/PR, conta hoje com dois transformadores com OVI, sendo um de 500 kVA e um de 1.000 kVA.

Além disso, empresas com a CPFL (São Paulo), a CELESC (Santa Catarina) a LIGHT (Rio de Janeiro), Eletronorte, entre outras, já contam com

vários transformadores em uso, contendo OVI, transformadores estes de distribuição e de potência (AGBIOELETRIC, 2012).

Conforme Wilhelm *et al.*, (2006), no Brasil são consumidos mensalmente cerca de dois milhões de litros de OMI em transformadores elétricos. De acordo com a empresa COOPER POWER SYSTEMS, encontravam-se até maio de 2007 em operação, na América do Sul, cerca de 410 transformadores isolados com Envirotemp® FR3™, nas tensões primárias de 440 a 230.000 V e de potência nominal entre 10 a 40.000 kVA.

Em novembro de 2006 a ABNT publicou a norma NBR 15422, cujo o título é: “Óleo Vegetal Isolante para Equipamentos Elétricos”, que especifica a utilização de óleos vegetal como isolantes para equipamentos elétricos (ABNT, 2006).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 LOCAL DO EXPERIMENTO

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Pesquisas em Óleo-química da Faculdade Assis Gurgacz-FAG, em Cascavel/PR, a uma Latitude 24°56' Sul, longitude 53°30' Oeste e altitude de 682 m, no período de setembro a dezembro de 2011.

3.2 METODOLOGIA GERAL

Neste trabalho foi utilizado o óleo vegetal, derivado de Crambe, que foi gentilmente cedido pela Fazenda Paraíso, localizado em Dourados, no Estado do Mato Grosso do Sul.

O processo de refino, que envolve a degomagem, a neutralização, o branqueamento e secagem do óleo vegetal, derivado de Crambe, utilizado neste estudo foi gentilmente realizado pela empresa (ECIRTEC[®]) localizada em Bauru, Estado de São Paulo.

Os aditivos importados que foram utilizados nos sistemas antioxidantes apresentados neste trabalho, com a finalidade de extensão da vida útil do óleo vegetal isolante (OVI) derivado de Crambe, foram adquiridos no mercado nacional, sendo eles o DBPC e o TBHQ.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O óleo de Crambe refinado foi submetido a um processo prévio de purificação através de um adsorvente específico e filtro de retenção de partículas de 0,5 micras. Este procedimento foi feito em um equipamento específico, denominado de Unidade Percoladora, composta por duas colunas e conjunto moto-bomba e aquecedor (Figura 5). A finalidade desta primeira etapa teve como objetivo melhorar a cor do óleo vegetal e também reduzir o fator de

potência (Fator de perdas dielétricas) do isolamento para valores considerados normais, ou seja, para um fator de potência menor que 4% a 100°C (conforme Tabela 4), segundo a norma NBR 15422 da ABNT.

Tabela 4 – Norma NBR 15422 “Óleo Vegetal Isolante para Equipamentos Elétricos para equipamentos novos”. Fonte: ABNT (2006).

Características	Unidade	Método de Ensaio	Valor Especificado
Aspecto visual	-	-	O óleo deve ser claro, límpido e isento de materiais em suspensão.
Cor	-	ABNT NBR 14483	1,0 máximo
Densidade relativa a 20/4 C°	-	ABNT NBR 7148	0,96 máximo
Viscosidade Cinemática 20 °C 40 °C 100 °C	cSt	ABNT NBR 10441	150 máximo 50 máximo 15 máximo
Ponto de fulgor	°C	ABNT NBR 11341	275 mínimo
Ponto de combustão	°C	ABNT NBR 11341	300 mínimo
Ponto de fluidez	°C	ABNT NBR 11349	- 10 máximo
Rigidez Dielétrica Eletrodo de disco Eletrodo de calota	kV	ABNT NBR 6869 ABNT NBR IEC 60156	30 mínimo 42 mínimo
Rigidez dielétrica a impulso	kV	ASTM D 3300	130 mínimo
Fator de perdas dielétricas 25 °C 90 °C 100 °C	%	ABNT NBR 12133	0,20 máximo 3,6 máximo 4,0 máximo
Enxofre corrosivo	-	ABNT NBR 10505	não corrosivo
Índice de neutralização	mg KOH/ g de óleo	ABNT NBR 14248	0,06 máximo
Teor de água	mg/kg	ABNT NBR 10710 - Método B	200
Bifenila Policlorada (Teor de PCB)	mg/kg	ABNT NBR 13882 - Método B	Não detectável



Figura 5 – Unidade Percoladora utilizada para melhorar fator potência.

O material adsorvente utilizado na Unidade Percoladora é denominado de agente adsorvente branqueador, disponível no mercado nacional e internacional, com aplicação específica para clareamento de óleo mineral, podendo ser também utilizado para óleo vegetal.

Em seguida foi dado início a preparação de amostras para os ensaios de estabilidade à oxidação, pelo método de Rancimat (Figura 6), em temperaturas de 110⁰C e 130⁰C, de acordo com norma específica, e ensaios físico-químicos realizados em laboratório especializado da Faculdade Assis Gurgacz-FAG.



Figura 6 – Biodiesel Rancimat 873 (Metrohm)

3.3.1 Preparação das Amostras

As etapas de preparação das amostras foram feitas conforme descrito a seguir:

- 1 – Foram retirados 02 litros de OVC (óleo vegetal de crambe) em balão volumétrico do conjunto percolador;
- 2 – Em seguida foram pesados em balança analítica de precisão os antioxidantes específicos de acordo com as concentrações recomendadas;
- 3 – Transferido 500 ml do OVC para um béquer, colocado em um agitador magnético com aquecedor (Figura 7) e depois de aquecido a 55⁰ C, foi adicionado os antioxidantes específicos (DBPC e TBHQ);
- 4 – Após 20 minutos de agitação (necessária para dissolver os antioxidantes), foi adicionada a quantidade de OVC para completar os dois litros e mais 20 minutos de agitação magnética, para um mistura homogênea;
- 5 – Retirado do agitador e deixado em repouso à temperatura ambiente, para que fosse resfriado, em seguida as amostras foram armazenadas em frascos específicos para posterior análise físico-química (Figura 8).



Figura 7 – Agitador magnético usado nas aditivações.



Figura 8 – Amostras de OVC aditivados

Para o cálculo da massa do OVC refinado, foi considerada uma densidade de 0,9105, através de três pesagens em balança analítica, com três repetições. Desta forma a massa de OVC refinado foi calculada utilizando o volume do Becker de 2000 ml utilizado, multiplicado pela densidade encontrada, que foi de 0,9105, totalizando 1.821 gramas.

A primeira etapa deste estudo, no que se refere à purificação do óleo vegetal de Crambe (redução de impurezas e fator de potência) bem como a preparação das amostras, foram todos realizados no Laboratório de Pesquisas em Óleo-química da Faculdade Assis Gurgacz-FAG, na cidade de Cascavel/PR. Os ensaios de estabilidade à oxidação foram realizados nos laboratórios da Faculdade Assis Gurgacz-FAG, em equipamento denominado de Biodiesel RANCIMAT 873 da marca Metrohm.

3.3.2 Aditivação das Amostras de OVC

Todas as amostras que foram preparadas para a aditivação com os antioxidantes DBPC, TBHQ e DBPC+TBHQ, foram preparadas da seguinte forma:

- O volume de OVC (2000 ml) foi pesado em balança analítica (0,001 g de precisão), descontado a tara do becker de 2000 ml, a massa específica do OVC que foi determinada em laboratório da FAG, foi de 0,9105, totalizando 1.821 gramas e para a massa encontrada era adicionado as concentrações necessárias de antioxidante/s (que também eram pesadas na balança analítica de precisão) de acordo com as concentrações (em porcentagem) conforme descrito na Tabela 5.
- Após a aditivação específica, foi transferido o OVC aditivado para frascos de vidros transparentes com tampa, com capacidade de 10 ml cada (Figura 8). Onde foram utilizados 4 repetições para cada tratamento, totalizando 52 frascos de 10 ml cada.

3.3.3 Ensaio para determinação da estabilidade à oxidação

Para a determinação da estabilidade à oxidação das amostras de OVC aditivadas com as concentrações específicas (conforme tabela 5), foi utilizado o equipamento “Analisador de estabilidade a oxidação Biodiesel RANCIMAT 873, Marca Metrohm” (Figura 6).

a) Funcionamento do RANCIMAT 873

O princípio de funcionamento do equipamento RANCIMAT 873 utilizado no estudo, consiste em avaliar a estabilidade à oxidação de óleos ou gorduras vegetais, através da elevação de temperaturas e exposição ao um fluxo de ar (oxigênio). Desta forma ocorre a chamada auto-oxidação em poucas horas, ao invés de semanas/meses (Figura 9).

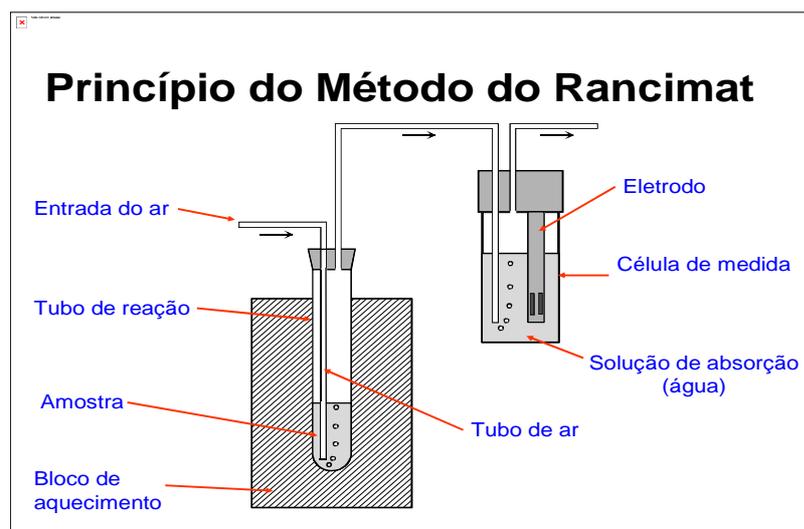


Figura 9 – Princípio de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873

A amostra presente no tubo de reação, quando recebe o oxigênio (proveniente do ar insuflado na amostra), inicia o processo de oxidação, formando ácidos orgânicos de baixo peso molecular, e estes ácidos então deixam a amostra e são enviados para a célula de medida (Figura 10).

O período de indução (em horas) é apresentado em um gráfico em um computador, através de um software específico do equipamento. Quanto maior for este período de indução, maior será a estabilidade à oxidação da amostra.

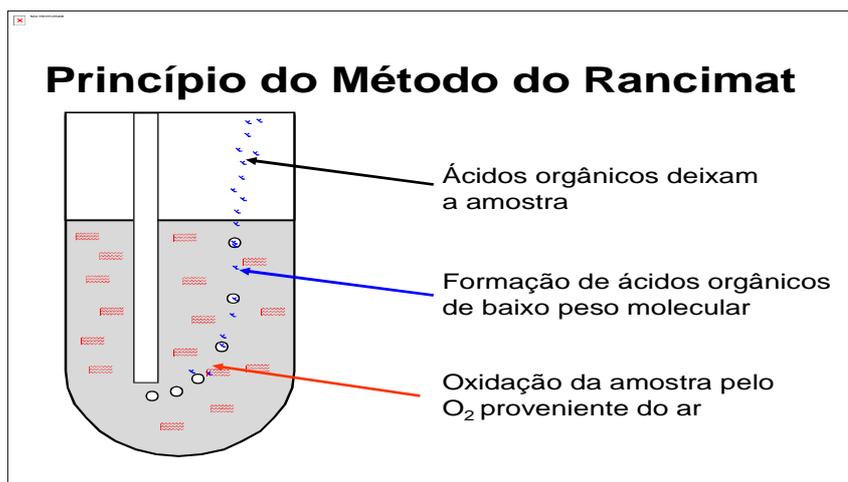


Figura 10 – Princípio de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873

3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS PESQUISAS

3.4.1 Equipamentos utilizados na preparação das amostras

Na sequência estão relacionados os equipamentos utilizados neste estudo, na fase da purificação inicial do óleo vegetal de crambe e da preparação das amostras, bem como alguns ensaios preliminares realizados no laboratório da Faculdade Assis Gurgacz-FAG.

- Unidade Percoladora, composta por motor WEG com potência de 0,33 HP, acoplado a uma bomba de engrenagens TG, com sistema inversor de frequência para controle do fluxo de óleo, sistema composto por resistências elétricas para aquecimento do óleo, e, um painel de comandos. Além de duas colunas percoladoras preenchidas com material adsorvente específico.
- Balão volumétrico de 2000 ml.
- Béqueres graduados de 2000 ml, 1000 ml e 500 ml.
- Frascos de vidro com 10 ml, para armazenar as amostras.
- Balança analítica, com precisão de 0,001 g, modelo Marte.
- Agitador magnético com aquecimento, modelo IKA RH Basic KT/C.
- Determinador de teor de umidade, Kal Fischer.

- Analisador de estabilidade a oxidação Biodiesel RANCIMAT 873, Marca Metrohm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 A ADIÇÃO DE ADITIVOS ANTIOXIDANTES AO OV DE CRAMBE

Segundo vários autores, que foram citados anteriormente, para se estender a vida útil dos óleos e gorduras, são adicionados aos mesmos certos inibidores de oxidação ou comumente chamados de aditivos antioxidantes. Estes antioxidantes reagem preferencialmente com os produtos de oxidação oriundos da degradação dos óleos, formando produtos mais estáveis e interrompendo a reação em cadeia.

Logo após ter sido feita a purificação do OVC, foram realizadas as adituações deste óleo a partir da adição de 2 aditivos antioxidantes específicos, em diferentes concentrações e também diferentes misturas.

Como ainda não existe normatização para a adituação do óleo vegetal isolante, e por ser um segredo industrial dos fabricantes de OVI, a concentração máxima utilizada baseou-se na resolução nº 36 de 05/12/2008 da ANP que estabelece 3000 ppm (0,30% m/m) como a concentração máxima para o aditivo inibidor utilizados em Óleo Mineral Isolante (OMI) (Figura 10).

Segundo Uhren (2007) (apud Gomes Jr., 2010), ainda não foram estabelecidos os requisitos para estabilidade à oxidação e métodos de ensaios apropriados para o OVI. Os critérios de desempenho da estabilidade à oxidação estão sendo avaliados, e podem ser diferentes para equipamentos com sistemas selados, conservadores ou sistemas abertos, principalmente pela tendência a oxidação dos óleos vegetais em presença de oxigênio.

Já se encontra em estudo os ensaios de estabilidade a oxidação específicos para OVI novo, que farão parte na norma ABNT NBR 15422. Mas, em função de sua aplicação na determinação da estabilidade à oxidação de biodiesel e lipídios em geral, conforme Wilhelm *et al.*, (2006), decidiu-se por utilizar este ensaio neste estudo para avaliar o processo oxidativo nos diversos sistemas antioxidantes envolvidos.

Na tabela 5 estão demonstrados os resultados que foram obtidos para a estabilidade à oxidação referente às adituações efetuadas com os 2 antioxidantes utilizados nesta pesquisa.

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamentos	12	6303.35697	525.27975	402078.71 **
Blocos	1	6660.74646	6660.74646	5098510.54 **
Trat x Bloc	12	2454.50725	204.54227	156568.18 **
Resíduo	52	0.06793	0.00131	
Total	77	15418.67862		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Figura 11 – Quadro de análise estatístico.

Não houve resultados significativos a níveis de 5% de probabilidade entre as interações dos blocos analisados (Figura 11).

Tabela 5 - Efeito da adição de aditivos antioxidantes no período de indução das amostras de OV de Crambe.

Amostra de OV	Teor e tipo de Antioxidante	Período de Indução(h)	
		110 ^o C	130 ^o C
Crambe s/ADT	-	2,53 m	0,49
Crambe	0,1% (m/m) DBPC + 0,2% (m/m) TBHQ	26,87 e	5,17
Crambe	0,2% (m/m) DBPC + 0,1% (m/m) TBHQ	17,35 g	3,92
Crambe	0,15% (m/m) DBPC + 0,15% (m/m) TBHQ	32,37 c	7,95
Crambe	0,1% (m/m) DBPC + 0,1% (m/m) TBHQ	15,99 h	2,94
Crambe	0,2% (m/m) DBPC + 0,2% (m/m) TBHQ	28,08 d	6,08
Crambe	0,3% (m/m) DBPC + 0,3% (m/m) TBHQ	32,27 c	7,86
Crambe	0,1% (m/m) DBPC	6,72 l	0,61
Crambe	0,2% (m/m) DBPC	9,38 j	2,50
Crambe	0,3% (m/m) DBPC	11,73 i	3,14
Crambe	0,1% (m/m) TBHQ	25,32 f	5,35
Crambe	0,2% (m/m) TBHQ	47,01 b	9,73
Crambe	0,3% (m/m) TBHQ	52,96 a	12,67

S/ADT - Óleo Vegetal de Crambe sem aditivo

DBPC - Aditivo Di Butil para Cresol

TBHQ - Aditivo Terc Butil Hidroquinona

FONTE: O Autor (2011)

Os ensaios referentes à estabilidade à oxidação realizados com o equipamento Rancimat 873, foram feitos em triplicata, e o resultado final, foi a média simples das três leituras efetuadas divididas por três.

As amostras de OVC aditivadas com o antioxidante TBHQ 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 do antioxidante TBHQ, que apresentou 52,96 horas quando submetida a uma temperatura de 110°C no Rancimat e de 12,67 horas a uma temperatura de 130°C (conforme Figura 12).

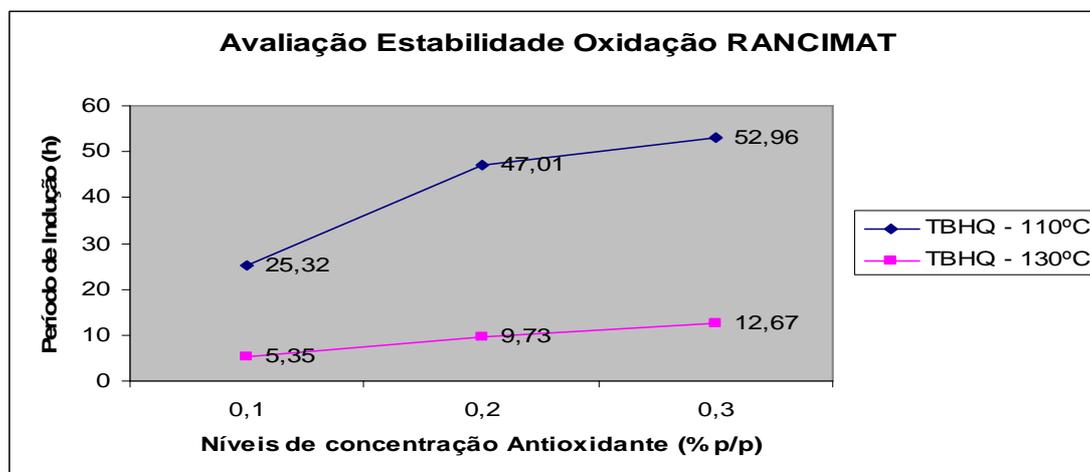


Figura 12 – Gráfico antioxidante TBHQ.

Os resultados obtidos com a aditivação das amostras de OVC através do uso do antioxidante DBPC foram as que apresentaram menores períodos de indução, quando comparados com o antioxidante TBHQ. Sendo que o melhor resultado apresentado para este antioxidante foi de 11,73 horas com uma concentração de 0,3% m/m de DBPC a uma temperatura no Rancimat de 110°C e de 3,14 horas quando submetido a uma temperatura de 130°C (conforme Figura 13).

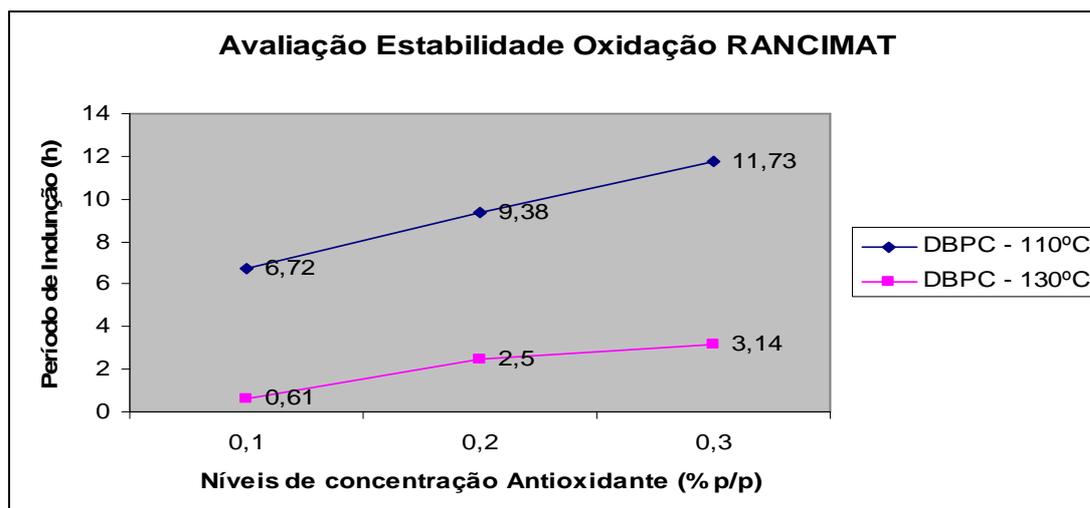


Figura 13 – Gráfico antioxidante DBPC.

Quando as amostras foram aditivadas com uma mistura dos dois aditivos utilizados na pesquisa e a mistura destes antioxidantes com diferentes concentrações, de 0,1% m/m de DBPC + 0,2% m/m de TBHQ, apresentaram valores de: 26,87 horas quando submetido a uma temperatura de 110°C no Rancimat e de 5,17 horas a uma temperatura de 130°C (conforme Figura 14).

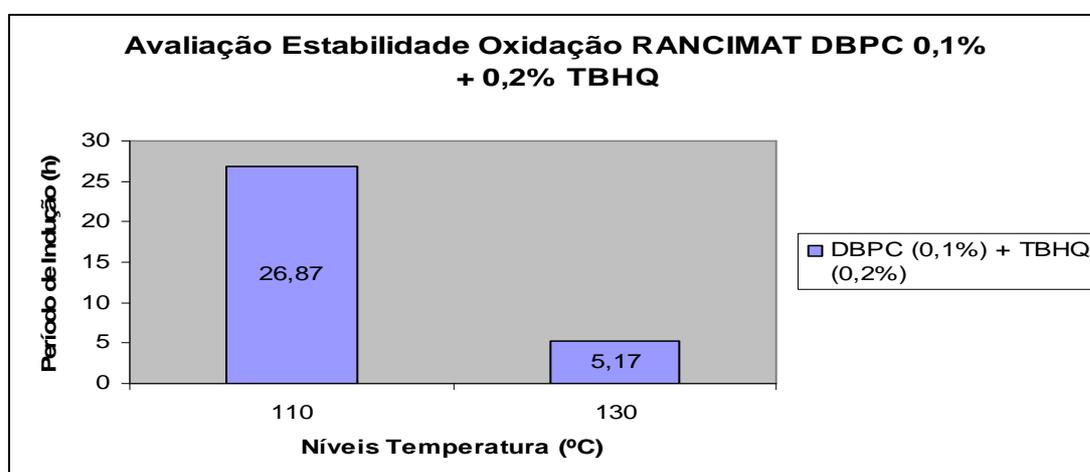


Figura 14 – Gráfico antioxidante DBPC (0,1%) + TBHQ (0,2%).

Os ensaios das amostras que foram aditivadas com uma mistura dos dois aditivos utilizados na pesquisa com diferentes concentrações (0,2% m/m de DBPC + 0,1% m/m de TBHQ), apresentaram valores de: 17,35 horas quando submetido a uma temperatura de 110°C no Rancimat e de 3,92 horas a uma temperatura de 130°C (Figura 15).

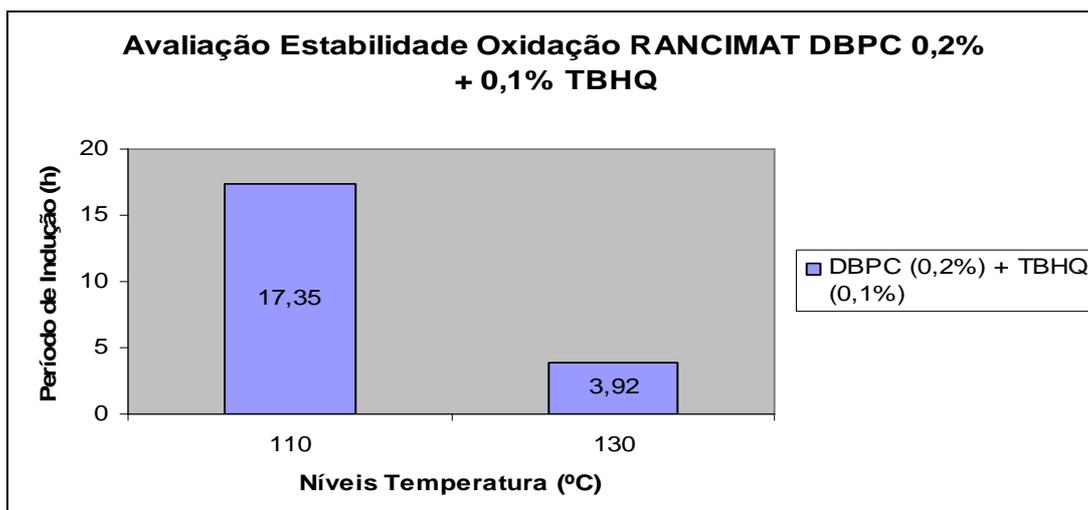


Figura 15 – Gráfico antioxidante DBPC (0,2%) + TBHQ (0,1%).

Quando as amostras de OVC foram aditivadas com uma mistura de antioxidantes (0,15% DBPC + 0,15% TBHQ), os resultados encontrados foram de: 32,37 horas quando submetido a uma temperatura de 110°C no Rancimat e de 7,95 horas a uma temperatura de 130°C (conforme Figura 16).

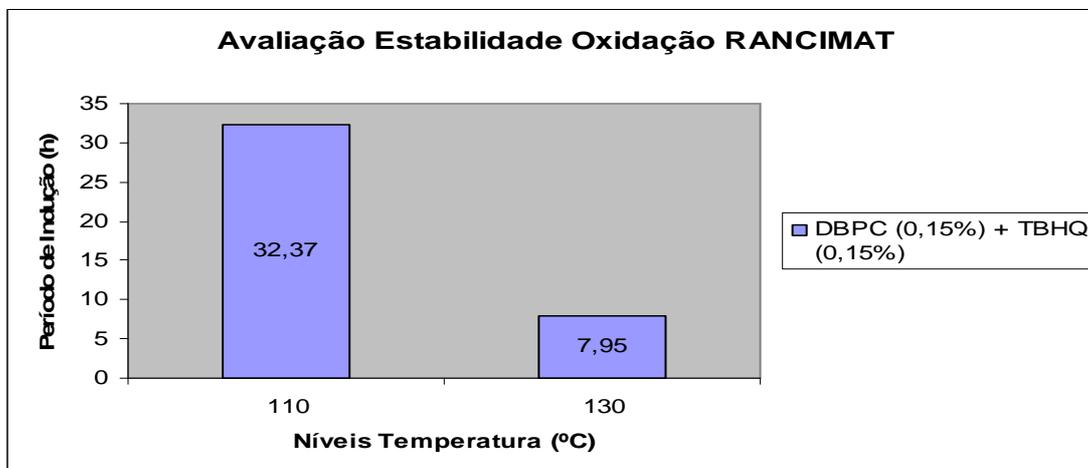


Figura 16 – Gráfico antioxidante DBPC + TBHQ (0,15% concentração).

Quando as amostras de OVC foram aditivadas com uma mistura de antioxidantes em concentrações iguais, ou seja, com concentrações de 0,1% DBPC + 0,1% TBHQ, os resultados encontrados foram de: 15,99 horas quando submetido a uma temperatura de 110°C no Rancimat e de 2,94 horas a uma temperatura de 130°C. Para concentrações de 0,2% DBPC + 0,2% TBHQ, os resultados encontrados foram de: 28,08 horas quando submetido a uma

temperatura de 110°C no Rancimat e de 6,08 horas a uma temperatura de 130°C. Já para concentrações de 0,3% DBPC + 0,3% TBHQ, os resultados encontrados foram de: 32,27 horas quando submetido a uma temperatura de 110°C no Rancimat e de 7,86 horas a uma temperatura de 130°C (Conforme resultados da Figura 17).

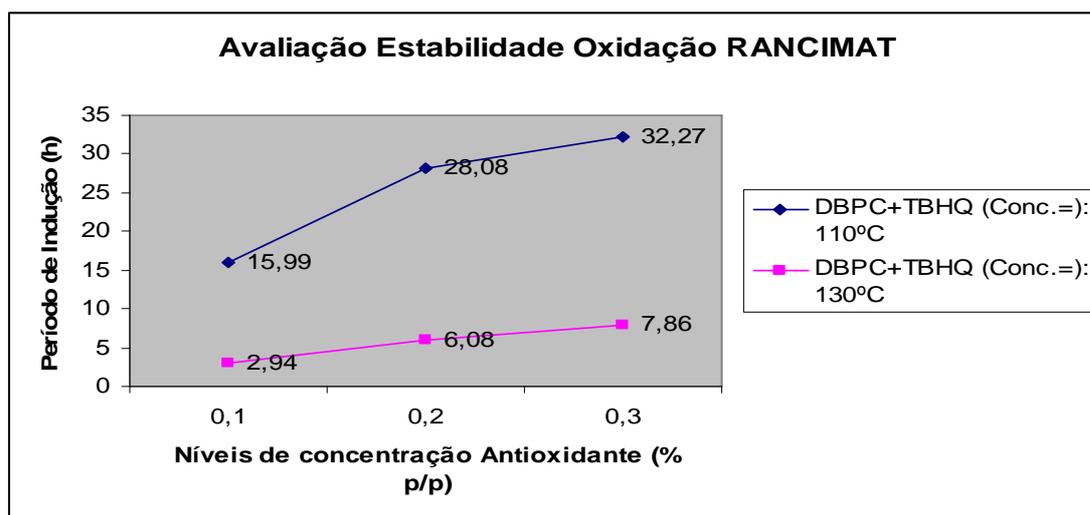


Figura 17 – Gráfico antioxidante DBPC + TBHQ (em concentrações iguais).

Em ambas as concentrações aplicadas nas amostras de um mesmo antioxidante, mostraram que quanto mais se aumenta a concentração do antioxidante, maior é o seu período de indução em horas.

A concentração máxima utilizada foi de 0,3% m/m, de acordo com vários autores citados, e por não haver ainda uma norma específica para o uso de antioxidantes em óleos vegetais.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na pesquisa foi possível concluir que:

1. Todas as amostras que foram aditivadas apresentaram diferenças significativas a níveis de 5% de probabilidade quando comparadas a testemunha (sem aditivos);
2. Os melhores resultados apresentados foram as amostras aditivadas com o antioxidante TBHQ a níveis de 0,3% m/m, tanto para temperaturas de 110°C e 130°C.
3. A partir do momento que se vai aumentando os níveis de concentrações do antioxidante utilizando, maior é o período de indução encontrado, ou seja, maior será a sua estabilidade de oxidação.
4. Quando se adotam misturas dos dois antioxidantes utilizados na pesquisa, existem variações nos períodos de indução (em horas), ou seja, quanto maior for os níveis de concentrações do antioxidante TBHQ maior será este período de indução.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros ficam a recomendação de que sejam feitas novas pesquisas com novas misturas dos dois antioxidantes utilizados, que sejam pesquisados os custos destes antioxidantes e comparados entre as misturas. E também que sejam pesquisados novos antioxidantes disponíveis no mercado nacional.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 15422, **Óleo Vegetal Isolante para Equipamentos Elétricos**, 2006.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 10576, **Óleo Mineral Isolante de Equipamentos Elétricos**, 2006.

ABOISSA. **Tecnologia para Produção de óleo de soja: descrição das etapas**. Disponível em : <http://www.aboissa.com.br/informativos/espec/soya/processos_dasoja.pdf>. Acesso em: 26 dez. 2012.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – **Resolução ANP Nº 36, de 5/12/08**. Disponível em: nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/dezembro/ranp36.2008xml>. Acesso em: 18 mar. 2011.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de alimentos**. v.19, n,2, p. 353-380, 2001.

A PETROBRAS - **Petrobras é uma das 10 empresas do mundo que mais se valorizaram no primeiro semestre**. Disponível em: www2.petrobras.com.br/petrobras/portugues/historia/index.htm> Acesso em: 21 out. 2011.

ARAUJO, J. M. A., **Química de Alimentos**. Editora UFV, 2004. 3ª Edição.

ARRUDA, José J. de Andrade. **A Revolução Industrial**. São Paulo: Ática, 1988.

AWL, R. A., *et al.* **Cyclic Fatty Esters: Hydroperoxides from autoxidation of methyl 9-(6 – propyl – 3-cyclohexenil) – (Z) 8-nonenoate**. *Lipids*, v.22, n.10, p 721-730, 1987.

BAEZ, O. **“Crambe” a grade aposta das pesquisas em Mato Grosso do Sul**. **Jornal Pantanal news**, 22 de agosto de 2007. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/crambe-grande-aposta-pesquisas-mato-grosso-sul.htm>> Acesso em: 15 mar. 2011.

BAILEY, A. E. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 5th ed., John Wiley: New York, 1996, vol. 3.

BIODIESELBR. **Matérias primas: oleaginosas**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>>. Acesso em: 20 set. 2011.

CANÊDO, Leticia Bicalho. **A Revolução Industrial**. 13.ed. São Paulo: Atual, 1994.

CELLA, R. C. F., *et al.* Comportamento do Óleo de Soja Refinado Utilizado em Fritura por Imersão com Alimentos de Origem Vegetal. Ciênc. Tecnol. Aliment. V. 22, Nº 2, p. 111 – 116. 2002.

CLAIBORNE, C. C.; CHERRY, D. B. – **A status update on the use of natural ester (vegetable oil) dielectric fluids in transformers.** Anais do 74th Doble Internacional Client Conference, Boston, MA, 2006.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira.** Novembro de 2009.

COPEL. COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA. **COPEL usa Transformadores Isolados com Óleo Vegetal.** Reportagem publicada no COPEL On-line, em 27 de junho de 2006.

DALLA Jr., E., MATTA, S. K. **Ensaio de Óleos Isolantes e Termografia na Indústria.** Eletricidade Moderna, p. 12-21, 1989.

D'SILVA, V. T. **Use of Inhibitors in Transformer Oil.** Electrical India, v. 24, p. 19, 21-22, 1979.

ECHEVENGUÁ, A. **Crambe surge como nova opção para produzir biodiesel.** Disponível em: <<http://www.ecoacao.com.br>>. Acesso em: 9 abr. 2011.

EMBRAPA. Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária, **Complexo Soja.** Disponível em: <www.cnpso.embrapa.br/index.php?op_page=22&cod_pai=16>. Acesso em: 18 jan. 2011.

EMBRAPA. Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Produção de Soja no Brasil.** Disponível em: <<http://cnpso.embrapa.br/producaosoja/sojanobrasil.htm>> Acesso em: 18 jan. 2011.

EMBRAPA. Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Soja em números.** Disponível em: http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod_pai=2&op_page_page=294> Acesso em: 22 jan. 2011.

ENGORMIX. **Antioxidantes: importância dos óleos essenciais (OE) e compostos fenólicos.** Disponível em: <<http://pt.engormix.com/MA-avicultura/nutricao/artigos/antioxidantes-importancia-dos-oleos-t397/141-p0.htm>> Acesso em: 18 jan. 2012.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética – **Balanco energético Nacional 2011.** Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2011.pdf> Acesso em: 12 jan. 2012.

FERNANDES, P. O. **Manutenção Preventiva e Preditiva de Transformadores.** Apostila SDM do Brasil Ltda, ano 2009.

FERRUCIO, B.; DA SILVA, R. G. **Análise de viabilidade do Potencial de Biodiesel na Produção Agrícola Brasileira.** Disponível em:

<<http://www.novosparadigmas.ucb.br/sites/000/71/analiseviabilidadeopotencialdeBiodieselnaproducaoagricolabrasileirapdf>>. Acesso em: 19 jan. 2011.

FRANCH, A. L. F. *et al.* **Tratamento de Óleo “On-line” com Regeneradoras Fabricadas na Copel, Resultados e Perspectivas.** Trabalho apresentado no XV Seminário Gaúcho de Manutenção, promovido pela ABRAMAN, em Porto Alegre, 2006.

FREITAS, C. F. **Desenvolvimento de Variedades de Soja com Semente de Melhor Qualidade Nutricional.** Disponível em: <www.ufv.br/dbg/bioano02/a2001a15htm> Acesso em: 27 jan. 2011.

FUNDAÇÃO MATO GROSSO DO SUL. **Culturas para Biodiesel. Crambe. Maracaju, 2010.** Disponível em: <www.fundacaoms.com.br/news.php> Acesso em: 29 jan. 2011.

FUNDAÇÃO MATO GROSSO DO SUL. **Tecnologia e Produção: Crambe 2010.** Maracajú: FUNDAÇÃO MS, 2010.

GOMES JR., S. B. **Avaliação técnica e econômica da aplicação de óleo vegetal de crambe como isolante elétrico em comparação com óleo de soja.** Curitiba, 2010. 100 p. Dissertação (Mestrado Profissionalizante - PRODETEC) Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento e Instituto de Engenharia do Paraná).

GRANATO, R.; LEVY, N.; TULLIO, L. **Apostila de OMI.** LACTEC, 2001, 25 p.

GUNSTONE, F. D., Chemical properties. In: **The Lipid Handbook.** London, 2007.

HELLÍN, L.C. *et al* ;. Incidencia de la Fritura en La Composición de la Fracción Lipídica de Diversos Aperitivos de Consumo generalizado en nuestro País. Anal. Bromatol., 36, n.1, p.5 – 31, 1984.

HORNING, M.; KELLY, J. J.; MYERS, S.D. **Transformer Maintenance Guide.** 2 ed., Transformer Maintenance Institute, 2001.

IANNONE, R. A. **A Revolução Industrial.** São Paulo: Editora Moderna, 1992.

IEEE - **INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS, INC.** PC57.147™/D11. **Guide for acceptance and maintenance of natural ester fluids in transformers.** (Unapproved IEEE standards draft). 2004. 21p.

JASPER, S. P., **Cultura do Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst): Avaliação Energética, de Custo de Produção e Produtividade em Sistema de Plantio Direto.** Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Agronomia, agosto de 2009.

KNOTHE, G., DUNN R. O., **Biofuels Derivated from Vegetable Oils and Fats**. In *Oleochemical Manufacture and Applications*. Sheffield Academic, 2001, pp. 106-163.

KODALI, D.R. **High Performance Ester Lubricants from Natural Oils**. *Journal Industrial Lubrication Tribology*, Volume 54(4), Page 165-170. Ano 2002.

KRAWIEC S. Production of Corrosive Sulphur Free Transformer Fluids. Page 174 a 177, IEEE, 2008.

LEWAND, L. R. **Laboratory Evaluation of Several Synthetic And Agricultural Based Dielectric Liquids**. 68th Annual International Doble Client Conference. 2001.

LIMA, N. S., **Recuperação de Rejeitos da Clarificação de Óleos Vegetais por Dessorção/Extração**. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Recife, 2003.

LIN, S.S. Fats and Oil oxidation. In Wan, P. J. **Introduction to fats and oil technology**. AOCS, 1991. cap. 12, p.211-231.

LIPSHTEIN, R.A., Shakhnovich M.I. **Transformer Oil**. Impresso em Jerusalém. Ano 1970.

MAI NETO, C., PRIMIERI, C. **Avaliação da produtividade e teor de óleo de crambe através de diferentes tipos de adubações**. Artigo referente ao Curso de Agronomia. Faculdade Assis Gurgacz. Cascavel – Pr. 2009.

MANDARINO, J. M. G., ROESSING, A. C. **Tecnologia para Produção de Óleo de Soja: Descrição das Etapas, Equipamentos, Produtos e Subprodutos**. EMBRAPA Soja, Londrina, 2001.

MEAKIN, S. *et al.* *Crambe abyssinica*, a Comprehensive Programme, Springdale Crop Synergues Ltda, Rudston, 2005.

MENDONÇA, M. A.; BORGIO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C; NOVAES, M. R. C. G. **Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal**. *Com. Ciências Saúde* 2008; V. 19. N° 2, p.115-122.

MILASCH, M. **Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante**. Volume 1, 5ª Reimpressão: Edgard Blücher LTDA, 1998.

MME. Ministério de minas e Energia. **Balço Energético Nacional. Brasília, 2009**. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/relatorio_final_BEN_2009.pdf> Acesso em: 19 mar. 2011.

MÖLLER, M. **Crambe como Opção para Rotação de Cultura**. Disponível em: <www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=11396. Acesso em: 18 jan. 2011.

MOREIRA, M. A. **Programa de melhoramento Genético da Qualidade de Óleo e Proteína da Soja desenvolvida na UFV**. In Congresso Brasileiro de Soja, 1999, Londrina p. 99-104.

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

MYERS, S.D.; KELLY, J. J.; PARRISH, R. H.; RAAB, E. L. **A Guide for Transformer Maintenance**. 1 ed., Transformer Maintenance Institute, 1981.

NEIVA, J. **Conheça o Petróleo**. Editora Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, 1986.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de óleo de Soja Usado em Frituras**. Química Nova, Vol. 23, Nº. 4, 531-537, 2000.

OLIVEIRA, J. T. G. S. B. **Melhor Dose e Dose Econômica de TBHQ em Óleos de Milho e Canola**. Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em ciência pela ESALQ/USP, Piracicaba, 2003.

OPLINGER, E.S.; OELKE, E. A.; KAMINSKI, A. R.; PUTNAN, D. H.; TEINOR, T. M.; DOLL, J. D.; KELLING, K. A.; DURGAN, B. R.; NOETZEL, D. M. **Crambe, alternative field crops manual**. University of Wisconsin and University of Minnesota. St. Paul, MN 55108. July, 1991.

PITOL, C. **Tecnologia e Produção: Milho Safrinha e Culturas de Inverno**. Fundação MS, Maracajú MS, p.85, 2008.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos**. Química Nova, Vol. 29, No. 4, 755-760, 2006.

RITTNER, H. **Tecnologia das matérias graxas: vol. 1 – extração**. Impressão autorizada. São Paulo, 2001. 1089 pg.

RITTNER, H. **Tecnologia das matérias graxas: vol. 2 – purificação e refinação**. Impressão autorizada. São Paulo, 2001. 367 pg.

ROSCOE, R. **Produtos e Co-produtos**. Tecnologia e Produção de Crambe. P. 48 – 59. Fundação MS, 2010.

ROVELLINI, P., *et al*; Ossidazione dei lipid. Nota 1. **La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, v.74, n.5, p.181-189, 1997.

SCHLESINGER, S. **A Soja no Brasil Sustentável e Democrático**. 2004. Disponível em: www.uma.terra.free.fr/2agrobusiness/soja-brasil.rtf. Acessado em 19 de março de 2011.

SHAHIDI, F. *et al*, Measurement of Lipid Oxidation and Evaluation of Antioxidant Activity. In: SHAHIDI F. (Ed.) **Natural Antioxidants: Chemistry, Healthy Effects and Applications**. AOAC, 1996. Cap. 24, p. 379 – 396.

SHERWIN, E. R., **Oxidation and Antioxidants in Fat and oil Processing**. Journal American Oil Chemists Society, v.55, p.809-814, Nov. 1978.

SIERROTA, A., RUNGIS, J. **Electrical Insulating Oils: Characterization and pre-treatment of new transformer Oils**. IEEE Electrical Insulation Magazine, p. 8 – 20, 1995.

SILVA, J. M. da, *et al.*, **Determinação da necessidade de calagem para a soja em dois sistemas de preparo do solo em áreas de cerrado**. In: X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 2006, São José dos Campos: UNIVAP, v. 13. 2006. p. 2877 – 2880.

SILVEIRA, M. **Tratamento de Transformadores de Potência e Regeneração do Óleo Mineral Isolante**. Curitiba-PR: Centro de Desenvolvimento - COPEL, agosto de 1997.

SIMIC, M. G., *et al*. Mechanisms of lipid oxidative process and their Inhibition. In **Lipid Oxidation in Food**. New York: American Chemical Society, 1992. cap.2, p. 14-32.

THOMAS, C. G. **Análise teórico-experimental da extração de óleo de soja em instalação industrial do tipo rotocell**. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Escola de Engenharia da UFRGS. Porto Alegre, 2003.

VEDANA, U. **Crambe *abyssinica* promissora planta para Biodiesel**. Disponível em: www.biodieselbr.com/blog/vedana/2007/crambe-crambe-abyssinica-promissora-planta-para-biodiesel/, acessado em 23 de janeiro de 2011.

WILHELM, H. M., *et al*. **Aspectos Relacionados com a Utilização de Óleo Vegetal Isolante**. Anais do IV International Workshop on Power Transformer. (IV WORKSPOT). Abril 2006, 9p.

WILHEM, H. M. **Resultados de pesquisas recentes sobre os efeitos de óleos isolantes vegetais em transformadores**. Anais do WORKSHOP de OVI do CEPEL. Rio de Janeiro, RJ, 2008.

WILHELM, H. M.; TULIO, L.; UHREN, W. Produção e uso de OVIs no setor elétrico. **Revista Brasil Engenharia**, 2009. p. 120-124.

WILSON, A. C. M. **Insulating Liquids**. Published by The Institution of Electrical Engineers, London and New York. 1980.