

# REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

## ESTUDO DO ENVELHECIMENTO ACELERADO DE UM NOVO ÓLEO VEGETAL ISOLANTE, À BASE DE PINHÃO-MANSO, PARA USO EM TRANSFORMADORES ELÉTRICOS<sup>1</sup>

JOSÉ MARIA G. EVANGELISTA JUNIOR<sup>2</sup>, FABRÍCIO EDUARDO BORTOT  
COELHO<sup>2</sup>, ESTÊVÃO M. R. ARAÚJO<sup>2</sup>, CIBELE KONZEN<sup>2</sup>, VANY P. FERRAZ<sup>2</sup>, TÂNIA  
L. S. MIRANDA<sup>2</sup>, ADRIANE SALUM<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Publicado no 1º Trimestre de 2018;

<sup>2</sup>Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG, jmgej@bol.com.br, feabfc@gmail.com, estevaomagno@gmail.com, ck@deq.ufmg.br, vannyferraz@yahoo.com.br, tania@deq.ufmg.br, salum@deq.ufmg.br.

### RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação de um novo fluido isolante vegetal para transformadores elétricos de potência à base do óleo de *Jatropha curcas*. Foi proposta uma metodologia para ensaios de envelhecimento acelerado do óleo, a fim de verificar o comportamento deste em condições extremas, comparando-o com fluido comercial BIOTEMP<sup>®</sup>. Utilizou-se óleo de *Jatropha curcas* extraído e processado neste estudo, cujas propriedades preencheram todas as especificações das normas ASTM D6871 e ABNT NBR 15422 para óleos vegetais isolantes novos (antes do contato com o equipamento) para transformador elétrico. Os ensaios de envelhecimento acelerado foram realizados utilizando os dois óleos em diferentes condições: sem aditivos; com a adição de fio de cobre e papel Kraft; e com a adição destes dois componentes mais antioxidante. Os antioxidantes utilizados foram o ácido ascórbico, BHT (di-terc-butil-metilfenol) e TBHQ (terc-butil hidroquinona). O melhor resultado para o óleo de *Jatropha curcas* (menor viscosidade e menor variação do índice de acidez) foi obtido na presença de TBHQ 2% m/m<sub>óleo</sub>, fio de cobre e papel Kraft.

Este estudo indicou que o óleo de *Jatropha curcas* tem potencial para ser usado em transformadores de potência.

### **Palavras-chave**

Óleos Vegetais Isolantes (OVI), *Jatropha curcas*, Envelhecimento Acelerado.

## **STUDY OF ACCELERATED AGING OF A NEW VEGETABLE INSULATING FLUID FOR POWER TRANSFORMERS BASED ON *JATROPHA CURCAS* OIL**

### **ABSTRACT**

The present work aimed to evaluate a new vegetable insulating fluid for power transformers based on *Jatropha curcas* oil. A methodology for carrying out the accelerated aging tests was proposed, in order to verify the behavior of the oil at extreme conditions, in comparison with the commercial oil BIOTEMP®. It was used *Jatropha curcas* oil, extracted and refined in this study, whose properties fulfilled all the ASTM D6871 and ABNT NBR 15422 specifications for new vegetable transformer oils (before the contact with the equipment). The accelerated aging tests were carried out using the two oils in different conditions: without additives; with the addition of copper wire and Kraft paper; and with the addition of these two components plus the antioxidant. Ascorbic acid, BHT (di-tert-butyl-methyl phenol) and TBHQ (tert-butyl hydroquinone) were the antioxidants used. The best result for *Jatropha curcas* oil (lower viscosity and lower acidity index variation) was obtained in the presence of TBHQ 2% w/w<sub>oil</sub>, copper wire and Kraft paper. This study indicated that *Jatropha curcas* oil has potential to be used in power transformers.

**Keywords:** Vegetable insulating oil; *Jatropha curcas*; Accelerated aging tests.

## INTRODUÇÃO

Os óleos isolantes são utilizados em transformadores com a finalidade de promover a remoção do calor gerado nas bobinas.<sup>1</sup> Esse equipamento tem como princípio básico de funcionamento a conversão de diferentes níveis de tensão entre uma fonte e a carga alimentada. São constituídos, basicamente, por um núcleo formado por placas superpostas de aço silício e fios de cobre revestidos por materiais isolantes, em geral, papel Kraft. Esses fios são enrolados em torno do núcleo metálico formando bobinas, responsáveis por produzir a variação de tensão entre a entrada e a saída do transformador. O intenso movimento de cargas elétricas nos fios que constituem as bobinas produz uma grande liberação de energia, na forma de calor. Esse calor deve ser removido do núcleo do transformador e transferido para a atmosfera pelo ar, nos transformadores secos, ou pelo óleo, nos transformadores a óleo. Sendo assim, os óleos isolantes utilizados nos transformadores devem possuir propriedades como baixa viscosidade, de modo a facilitar a movimentação deste no interior dos transformadores, calor específico elevado para favorecer a transferência de calor, e grande rigidez dielétrica para garantir o isolamento elétrico entre as bobinas internas ao transformador, uma vez que o óleo vai “molhar” o papel Kraft.

Os óleos minerais isolantes (OMIs), obtidos no fracionamento do petróleo, são mais comumente utilizados desde 1890.<sup>2</sup> Entretanto, nos últimos anos, preocupações ambientais relacionadas à obtenção, utilização e descarte dos fluidos convencionais demandam fluidos alternativos, principalmente os óleos isolantes vegetais (OVIs), por serem produzidos a partir de fontes renováveis, serem biodegradáveis, não tóxicos e levarem a menores riscos devido aos elevados pontos de fulgor e combustão. Além do fator ambiental, buscam-se materiais menos dependentes do petróleo, para, com isso, diminuir os problemas socioeconômicos mundiais relacionados à sua exploração.

Os OVIs possuem várias propriedades físico-químicas e elétricas superiores às dos OMIs, como maior rigidez dielétrica, melhor tolerância à umidade, não corrosão ao cobre, proteção do papel Kraft e melhor eficiência na troca térmica. Dessa forma, com os OVIs, aumentam-se a segurança e a vida útil dos transformadores elétricos, facilitando a operação e reduzindo os custos de manutenção.<sup>3</sup>

Dentre os óleos vegetais, o de pinhão-manso vem despertando interesse devido à importância econômica e social que ele encerra.<sup>4</sup> Por esse motivo, vem sendo bastante estudado e investimentos têm sido feitos no sentido de desenvolver os seus potenciais. O óleo obtido do pinhão-manso apresenta excelente qualidade; além disso, a planta requer mínimas condições de solo e água para seu cultivo. Dentre os óleos vegetais com potencial para aplicação como fluido isolante, ele se destaca por possuir características físico-químicas superiores em comparação a outros (por exemplo, de soja e de mamona) para a aplicação desejada, como alto teor de óleo, baixa viscosidade, além de ser de fácil cultivo e apresentar variações pouco significativas de acidez. Seu cultivo se adapta às diretrizes dos programas de incentivo à agricultura familiar, contribui para a fixação do homem no campo e para a inclusão social do trabalhador rural. Utilizando-o, as concessionárias de energia estarão contribuindo para o desenvolvimento econômico e social das regiões produtoras dessa oleaginosa, gerando riquezas e divisas para o estado. No Brasil, o pinhão-manso ocorre praticamente em todas as regiões, adaptando-se às variadas condições de solo e clima, sobretudo nos estados do Nordeste, Goiás e Minas Gerais. Seu óleo é composto principalmente por ácidos oléico (41%) e linoléico (37%). Devido a esse elevado percentual em ácidos graxos insaturados (mais de 70%), o óleo de pinhão-manso representa uma fonte de matéria-prima com características adequadas para a produção de óleos vegetais isolantes. O custo do OVI ainda é superior ao do OMI, mas é provável que com a difusão do uso do óleo de pinhão-manso, sua utilização e a concorrência, o preço se torne mais competitivo.

Os óleos vegetais são compostos por ésteres, os quais compõem uma ampla classe de compostos orgânicos, disponíveis como produtos agrícolas naturais ou sintetizados quimicamente por precursores orgânicos. O óleo vegetal pode, portanto, ser baseado em ésteres sintéticos ou naturais.<sup>5</sup>

Ésteres naturais são constituintes de óleos, normalmente oriundos de sementes como girassol, soja, pinhão-manso, dentre outros; conhecidos como triglicerídeos ou triacilgliceróis (TAG). São constituídos da mistura de ésteres derivados do glicerol, cuja cadeia de ácidos graxos pode conter entre 8 e 24 átomos de carbono. Tanto a composição química quanto o grau de insaturação desses compostos variam conforme a espécie oleaginosa.<sup>6</sup>

Para a determinação da composição dos ácidos graxos de óleos e gorduras, utiliza-se tradicionalmente a cromatografia em fase gasosa. A cromatografia gasosa possibilita, de

maneira rápida e eficiente, uma série de separações extremamente difíceis e a determinação de inúmeros componentes de uma mistura.<sup>7</sup>

A determinação da composição dos triglicerídeos em termos dos ácidos graxos que o constituem é de extrema importância para a caracterização do óleo, uma vez que suas propriedades físico-químicas estão intimamente ligadas ao tamanho das cadeias, presença ou não de heteroátomos e à quantidade de insaturações e/ou ramificações que esses compostos possuem. As insaturações, por exemplo, estão diretamente relacionadas aos pontos de fusão e congelamento, à viscosidade do material e à sua susceptibilidade à oxidação.

Como o presente trabalho pretende avaliar um novo óleo vegetal isolante, à base de pinhão-manso, para utilização em transformadores elétricos, para aprimorar e intensificar o uso de óleos vegetais isolantes no setor elétrico, é fundamental que se avalie o comportamento desse óleo em condições extremas, semelhantes àquelas a que ele poderia ser submetido ao longo do tempo, no interior de um transformador elétrico, na presença de elementos que constituem esse transformador. Por esse motivo, o objetivo deste trabalho foi a realização de um estudo aprofundado do envelhecimento acelerado desse óleo, na presença de fio de cobre e papel Kraft, com e sem a adição de antioxidantes, tendo sido necessário proceder, primeiramente, à extração do óleo de pinhão-manso e ao seu processamento, para adequá-lo às especificações para novos óleos vegetais isolantes, exigidas pela legislação vigente.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **Materiais**

Nos ensaios de extração do óleo de pinhão-manso, foi utilizado o solvente hexano comercial, marca Sulfal.

No processamento do óleo e na sua caracterização ~~de mesmo~~, foram utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de sódio micropérolas P.A.; com uma pureza de 99% m/m, marca Vetec; ácido fosfórico P.A., com uma pureza de 85% m/m, marca Synth; óxido de magnésio, com uma pureza de 98% m/m, marca Sigma-Aldrich; cloreto de sódio P.A., com uma pureza de 99% m/m, marca Vetec; fenolftaleína P.A., marca Synth; reagente Karl Fischer, marca MERCK; carvão ativado a partir de casca de coco; óleo vegetal isolante

comercial BIOTEMP<sup>®</sup>, gentilmente doado pela ABB Brasil; terc-butil-hidroquinona (TBHQ), com uma pureza de 97%, da marca Aldrich; di-terc-butil-metil fenol (BHT), da marca Synth; ácido ascórbico, com uma pureza de 99% m/m, marca Synth; óleo de silicone.

Os equipamentos utilizados foram: banho termostático do evaporador rotativo marca Solab, modelo SL-126; cromatógrafo a gás HP5890, marca Agilent, equipado com detector por ionização de chamas e coluna SP-2380 (Supelco) de 30 m por 0,25 mm; determinador de umidade Karl Fischer, modelo Q349 da marca QUIMIS; estufa, marca FANEM, modelo 520; viscosímetro de rotina Cannon-Fenske 520 20/200, para a medida de viscosidade cinemática; banho térmico SCHOTT CT52; reômetro AR-G2, da marca TA Instruments, para medida da viscosidade dinâmica; ponto de fulgor vaso aberto Cleveland da marca Hipperquímica, para medida dos pontos de fulgor e de combustão; calorímetro diferencial de varredura DSC-60A, da Shimadzu, para medida do calor específico do óleo; testador de rigidez dielétrica de óleo isolante, modelo RDT 06A, da marca Electric Test Serta, com eletrodo para a norma ASTM D877<sup>6</sup>; banho com aquecedor marca Solab, modelo SL-126.

Foram, também, utilizados: picnômetro, para determinação da densidade dos óleos; funis de separação, para separação de fases durante os ensaios; béqueres, erlenmeyers e outras vidrarias de uso geral em laboratório.

## Métodos

### *Obtenção do óleo de pinhão-manso para os ensaios de envelhecimento*

A partir de sementes de pinhão-manso de um produtor brasileiro local, foi feita a extração direta do óleo, triturando-se as sementes e colocando-as em contato direto com o solvente hexano (5 mL por grama de sementes trituradas), sem prensagem prévia, por 30 minutos. O óleo foi, então, processado em 4 etapas: degomagem, neutralização, clarificação e secagem, para adequar as suas propriedades às normas para novos óleos vegetais isolantes.<sup>8,9</sup>

Na degomagem, realizada para retirada de fosfatídeos, foram utilizados 0,4 g de ácido fosfórico (85% m/m) por 100 g de óleo, a 70 °C. Na etapa seguinte de neutralização, 96% dos ácidos graxos livres foram neutralizados com solução de NaOH (0,5% m/m) e cloreto de

sódio (10% m/m) à temperatura ambiente ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Na clarificação do óleo, a combinação de 5% m/m<sub>óleo</sub> de carvão ativado com 1% m/m<sub>óleo</sub> de MgO resultou em um óleo claro, sem odor, com um índice de acidez de 0,04 mg de KOH por grama de óleo. A secagem do óleo clarificado foi feita em um evaporador rotativo, sob vácuo, a  $70^\circ\text{C}$ , por 2 horas. O óleo de pinhão-mansão, após o processamento, foi caracterizado seguindo as normas ASTM D6871 e ABNT NBR 15422.<sup>8,9</sup>

### *Ensaaios de envelhecimento acelerado*

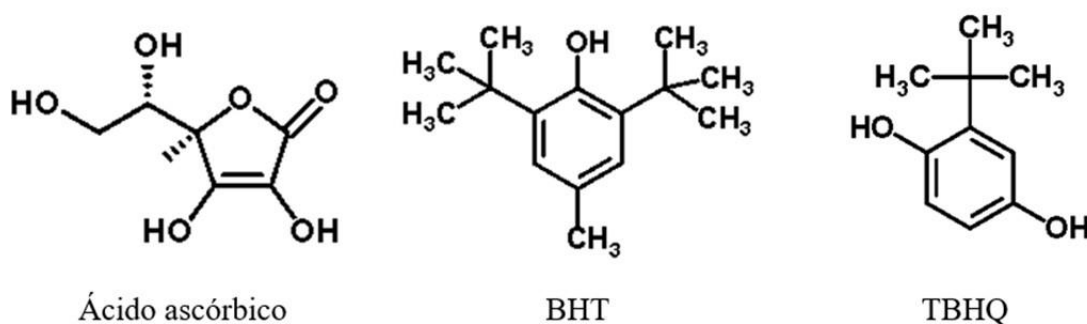
Não existe metodologia padronizada para se mensurar a estabilidade de óleos vegetais isolantes novos à oxidação. Assim, alguns autores adaptaram, para OVI, a metodologia padrão para se testar óleos isolantes minerais.<sup>10</sup> aos OVIs.<sup>10</sup>

Neste trabalho, foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar o comportamento do óleo de pinhão-mansão processado obtido (na presença ou não de agente antioxidante), em comparação ao óleo comercial BIOTEMP<sup>®</sup>. O intuito era simular a operação no interior de transformadores elétricos, mas em condições mais extremas que as usuais, que poderiam acelerar o envelhecimento do óleo em um curto intervalo de tempo. O uso de antioxidantes se justifica, visto que, nos transformadores elétricos, os óleos podem sofrer oxidação, que pode ser minimizada pelo uso desses reagentes, compostos químicos empregados com a finalidade de inibir ou retardar a oxidação lipídica de óleos e gorduras.<sup>11,12</sup>

Assim, foram investigados três antioxidantes: BHT (butil-hidroxi-tolueno) e TBHQ (terc-butil-hidroquinona), compostos fenólicos que promovem a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação da reação de oxidação; e ácido ascórbico, que atua capturando o oxigênio presente no meio, tornando-os indisponíveis para atuarem como propagadores da oxidação<sup>12</sup>. Na Tabela 1, encontram-se as constantes de acidez desses antioxidantes e, na Figura 1, as suas estruturas.

**Tabela 1.** Constantes de acidez dos antioxidantes investigados

Constantes de acidez	Antioxidantes investigados		
	Ácido ascórbico	BHT	TBHQ
pK <sub>a1</sub>	4,16	12,23	10,80
pK <sub>a2</sub>	11,6	-	-

**Figura 1.** Estruturas dos antioxidantes utilizados nos ensaios de envelhecimento acelerado

Nesses Nos ensaios realizados, os óleos investigados ( $\pm 500$  mL por ensaio) foram colocados em erlenmeyers; em alguns casos, com papel Kraft (16 g), fio de cobre (2 m de fio com 1 mm de diâmetro enrolado como uma bobina com diâmetro aproximado de 1 cm), com e sem adição de agente antioxidante, conforme apresentado na Tabela 2. Os erlenmeyers foram, então, imersos em um banho de óleo de silicone aquecido ( $140$  °C), por 5 dias, tendo sido utilizado um aquecedor marca Solab, modelo SL-126, conforme mostrado na Figura 2. Compressores de ar pneumáticos com duas saídas foram utilizados para borbulhar ar nos óleos dentro dos erlenmeyers, a uma vazão de  $2$  L  $\text{min}^{-1}$ . Foram coletadas, a cada 24 horas, alíquotas de cada erlenmeyer, para avaliação da variação da acidez do óleo. Foi feita, também, uma avaliação, visual e comparativa, da viscosidade cinemática a  $40$ °C dos diferentes óleos ao final dos experimentos (96 h), conforme procedimento descrito na norma ABNT NBR 10441.<sup>13</sup> Todos os óleos foram caracterizados com relação à sua composição de ácidos graxos, por cromatografia gasosa.

**Tabela 2.** Condições dos ensaios de envelhecimento realizados

Ensaio	Óleo	Papel (g)	Cobre (m)	Antioxidante (m/m <sub>óleo</sub> )
1	Óleo de pinhão-manso processado	-	-	-
2	Óleo de pinhão-manso processado	16	2	-
3	Óleo de pinhão-manso processado	16	2	Ácido ascórbico 1%
4	Óleo de pinhão-manso processado	16	2	BHT 1%
5	Óleo de pinhão-manso processado	16	2	TBHQ 1%
6	Óleo de pinhão-manso processado	16	2	TBHQ 2%
7	Óleo comercial BIOTEMP <sup>®</sup>	-	-	-
8	Óleo comercial BIOTEMP <sup>®</sup>	16	2	-

**Figura 2.** Montagem utilizada nos ensaios de envelhecimento acelerado

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Óleo de pinhão-manso para os ensaios de envelhecimento*

O rendimento de óleo obtido após sua extração por contato direto das sementes de pinhão-manso trituradas com solvente comercial hexano foi de 32%. Esse rendimento foi calculado pela razão da massa de óleo extraído das sementes em relação à massa total de sementes trituradas, dada pela Equação 1.

(1)

$$\text{Rendimento}_{\text{óleo}} = \frac{\text{massa}_{\text{óleo obtido}}}{\text{massa}_{\text{sementes inteirastrituradas}}} \cdot 100\%$$

O óleo extraído, passou por uma etapa de processamento, tendo sido, na sequência, caracterizado com intuito de se verificar a adequação de suas propriedades às normas vigentes<sup>8,9</sup> para a utilização em transformadores elétricos. Os resultados da caracterização do óleo de pinhão-manso processado encontram-se na Tabela 3 e, a título de comparação, estes são apresentados juntamente com a caracterização do óleo vegetal isolante comercial BIOTEMP<sup>®</sup>, também realizada neste trabalho. Nessa tabela, são mostrados os limites das diferentes propriedades estabelecidos pela norma brasileira ABNT NBR 15422 para óleos vegetais isolantes novos e outras normas internacionais (americana ASTM D6871 e europeia IEC 62770).<sup>8, 9, 10</sup>

**Tabela 3.** Caracterização dos óleos de pinhão-manso após o processamento e do óleo vegetal isolante comercial BIOTEMP<sup>®</sup> e limites estabelecidos pelas normas brasileira e internacionais

Propriedades	Método de teste ASTM	Unidade	ASTM D6871	ABNT NBR 15422	IEC 62770	BIOTEMP <sup>®</sup>	Óleo de pinhão-manso processado
<i>Físicas</i>							
Ponto de Fulgor	D92	°C	≥275		*	314	310
Ponto de Combustão			≥300		≥300	347	>340
Densidade (20°C)	D1298	g/cm <sup>3</sup>	≤0,96		≤1,0	0,91	0,91
Viscosidade cinemática	D445	mm <sup>2</sup> /s					
100°C			≤15		≤15	11,77	8,27
40°C			≤50		≤50	49,81	39,72
25°			≤150		≤150		72,85
0°C			≤500		≤500	283,1	208,3
<i>Elétricas</i>							
Rigidez Dielétrica	D877	kV	≥30		*	49,0 ± 5,5	55,2±4,3
<i>Químicas</i>							
Enxofre corrosivo	D1275		Não corrosivo			Não corrosivo	Não corrosivo
Teor de água	D1533	mg/kg <sub>óleo</sub>	≤200			163	177*** 163****

Índice de acidez	D974	mg <sub>KOH</sub> /g <sub>óleo</sub>	≤0,06	0,05	0,04
Conteúdo de PCB**	D4059		Não detectável		Livre de PCB

\* Propriedade medida por um método de teste diferente do ASTM D6871 padrão.

\*\* PCB = Bifenilpoliclorados.

\*\*\* Teor de água após 2h de secagem.

\*\*\*\* Teor de água após 4h de secagem.

Verifica-se que o óleo de pinhão-manso processado atendeu à legislação vigente para novos óleos vegetais isolantes, além de apresentar-se claro, límpido e sem odor. No entanto, é necessário que ele seja estável nas condições de operação de um transformador elétrico.

#### *Ensaio de envelhecimento acelerado*

Para garantir o bom desempenho do óleo obtido no presente estudo, é fundamental que se avalie o comportamento desse óleo em condições extremas, semelhantes ou mesmo mais agressivas que aquelas a que o óleo é submetido ao longo do tempo, no interior do transformador elétrico, na presença de elementos que constituem o equipamento. Com esse intuito, foram realizados, então, os ensaios de envelhecimento acelerado.

O estudo foi realizado em comparação com o óleo vegetal isolante BIOTEMP<sup>®</sup>, para se ter uma referência de comportamento, visto que se trata de um óleo comercial. Foram utilizados diferentes antioxidantes (ácido ascórbico, BHT (di-terc-butil metil fenol) e TBHQ (terc-butil-hidroquinona)), e os ensaios foram realizados com os dois óleos em diferentes condições: sem a adição de papel Kraft, fio de cobre e antioxidante; apenas com papel Kraft e fio de cobre; e com a adição desses dois componentes e um antioxidante. Ressalte-se que o BIOTEMP<sup>®</sup> provavelmente deve conter antioxidante(s) em sua composição, a qual não encontra-se disponibilizada. Na Tabela 4, são apresentados os resultados obtidos para os índices de acidez antes do envelhecimento e após 96 h de envelhecimento acelerado. As viscosidades medidas encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 4.** Variação do índice de acidez, ao longo do tempo, dos óleos de pinhão-manso e BIOTEMP® em diferentes condições, durante os ensaios de envelhecimento acelerado

Ensaio	Óleo	Papel (g)	Cobre (m)	Antioxidante (m/m <sub>óleo</sub> )	Índice de acidez (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>óleo</sub> )	
					0h	96h
1	Pinhão-manso processado	-	-	-	0,062	10,956*
2	Pinhão-manso processado	16	2	-	0,089	1,529
3	Pinhão-manso processado	16	2	Ácido ascórbico 1%	0,095	7,304
4	Pinhão-manso processado	16	2	BHT 1%	0,056	3,883
5	Pinhão-manso processado	16	2	TBHQ 1%	0,136	2,002
6	Pinhão-manso processado	16	2	TBHQ 2%	0,152	0,779
7	BIOTEMP®	-	-	Sem informação do fabricante	0,137	0,217
8	BIOTEMP®	16	2	Sem informação do fabricante	0,137	0,205

\* Valor medido após 72h de envelhecimento acelerado.

**Tabela 5.** Viscosidade cinemática dos óleos investigados a 40°C, antes e após o envelhecimento acelerado (96 h)

Amostra	Viscosidade Cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	
	Antes do Envelhecimento	Após Envelhecimento Acelerado (96h)
Pinhão-manso processado (ensaio 2)	39,7	182,8
Pinhão-manso processado com 1% ácido ascórbico (ensaio 3)	Não medido	Muito viscoso*
Pinhão-manso processado com 1% BHT (ensaio 4)	Não medido	460,7
Pinhão-manso processado com 1% TBHQ (ensaio 5)	40,2	453,4
Pinhão-manso processado com 2% TBHQ (ensaio 6)	39,9	82,2
BIOTEMP® (ensaio 8)	49,8	48,2

\* Pela técnica utilizada, não foi possível realizar a medição.

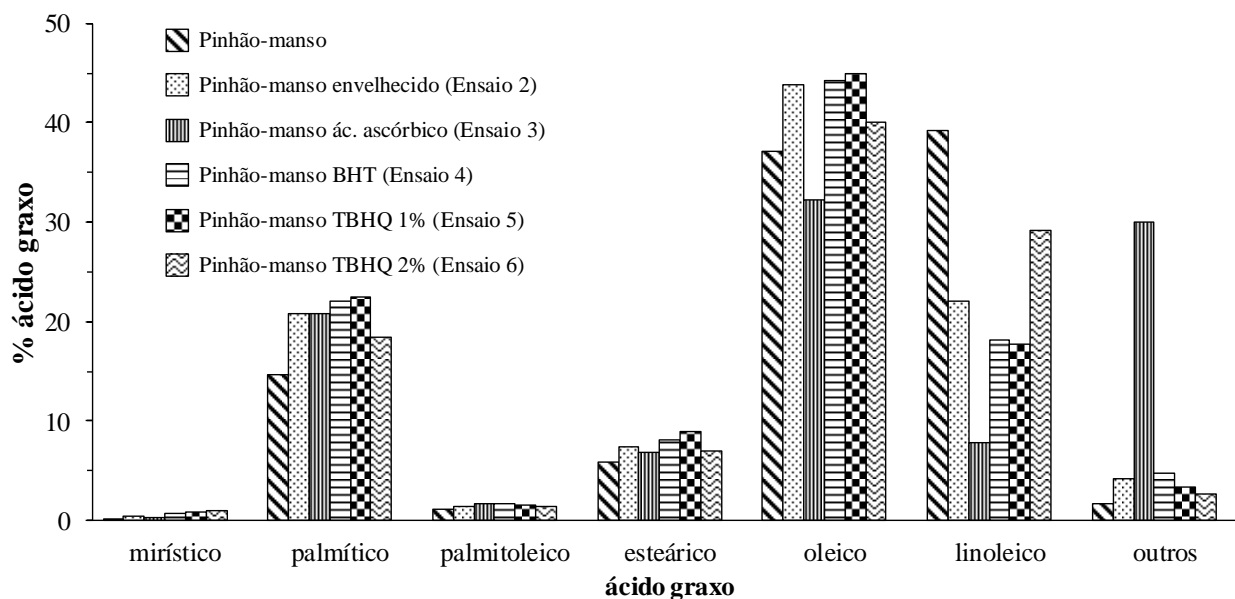
O ensaio 1 foi o que apresentou o pior resultado; o óleo se degradou completamente, como pode ser observado pelo aumento excessivo de seu índice de acidez (Tabela 4). O óleo formou uma massa densa e grudenta semelhante à borracha, o que impossibilitou a determinação do seu índice de acidez após 96 h de ensaio e de sua viscosidade. Acredita-se que pode ter ocorrido a polimerização do óleo. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, é mostrado o produto do ensaio 1, ao final do ensaio de envelhecimento acelerado.



**Figura 3.** Óleo de pinhão-manso sem adição de cobre, papel Kraft e antioxidante, após 96 h de envelhecimento acelerado (ensaio 1)

O ensaio 2 foi, também, realizado com o óleo de pinhão-manso processado, porém, nesse caso, foram adicionados, no erlenmeyer em que o experimento foi efetuado, elementos presentes no transformador elétrico (papel Kraft e fio de cobre); nenhum antioxidante estava presente no meio. Com 96 h de experimento, houve um aumento no índice de acidez do óleo envelhecido de 0,089 para 1,529 mg de KOH por grama de óleo, um aumento não tão elevado na acidez como no ensaio 1, que atingiu um índice de 10,956 após 72 h, partindo da mesma acidez inicial. Além disso, o produto final apresentou uma coloração clara e viscosidade bem superior ( $182,8 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) à inicial ( $42,7 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), mas que, ainda, permitia o escoamento do óleo. Uma possível explicação para esse fato é que o fio de cobre e o papel Kraft presentes no meio podem ter atuado como impurezas, impedindo a polimerização do óleo.

Foi realizada uma análise cromatográfica do óleo processado, obtido neste trabalho, antes de passar pelo processo de envelhecimento acelerado e do mesmo óleo após cada um dos ensaios de envelhecimento (ensaios 2 a 6), cujas composições percentuais de ácidos graxos encontram-se na Figura 4. Não foi possível a determinação do perfil cromatográfico do óleo envelhecido obtido no experimento 1, pelas razões acima expostas.



**Figura 4.** Gráfico comparativo entre os percentuais dos diferentes ácidos graxos no óleo de pinhão-mansão processado, antes do envelhecimento, e após passar pelo ensaio de envelhecimento acelerado com e sem a utilização de antioxidantes

Pela Figura 4, pode-se observar que a principal diferença na composição dos óleos de pinhão-mansão antes (óleo de pinhão-mansão processado) e após o ensaio de envelhecimento acelerado, este na presença do papel Kraft e cobre, sem antioxidante (ensaio 2), é a diminuição acentuada da concentração de ácido linoleico (ácido graxo com 2 insaturações) e o aumento dos percentuais dos demais ácidos graxos, principalmente o oleico (ácido graxo com uma insaturação) e ácido palmítico (saturado). Essa diferença na composição desses óleos explica o aumento da viscosidade observado no óleo envelhecido (ensaio 2), uma vez que este se apresenta mais saturado do que o óleo antes do envelhecimento. Adicionalmente, o óleo após o envelhecimento (ensaio 2) apresentou um índice de acidez mais elevado que o óleo de pinhão-mansão processado, provavelmente devido à formação de ácidos graxos livres.

Nos ensaios de 3 a 6, foram estudados os comportamentos dos óleos de pinhão-mansão após envelhecimento acelerado com a utilização de antioxidantes. Foram investigados o ácido ascórbico, BHT e TBHQ, antioxidantes comumente empregados na indústria dos óleos vegetais. Esses ensaios foram realizados sempre na presença de papel Kraft e fio de cobre, componentes de transformadores elétricos.

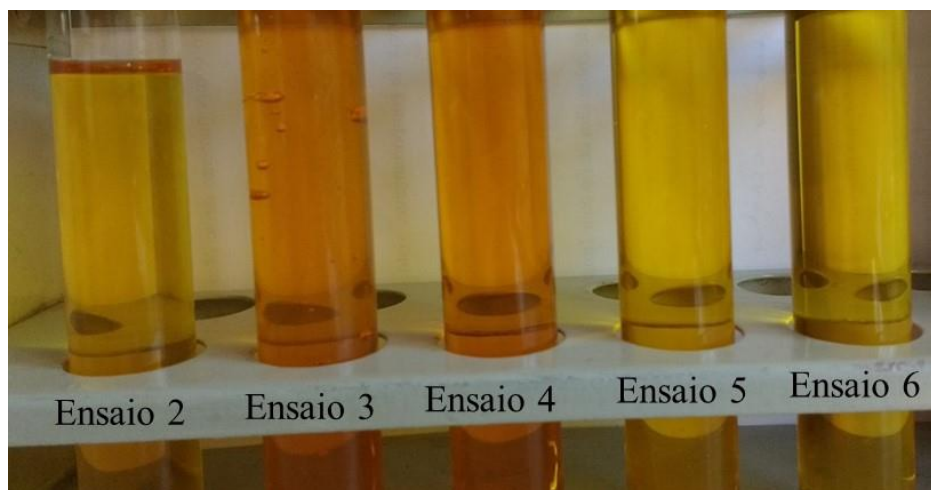
Pela Figura 4, observa-se, mesmo na presença de antioxidantes, a redução da concentração de ácido linoleico nos óleos envelhecidos (ensaios 3 a 6), o que mostra que os óleos após o envelhecimento acelerado tiveram o seu grau de insaturação diminuído. Isto explica o fato de todos esses óleos envelhecidos terem apresentado uma viscosidade maior do que a do óleo de pinhão-manso processado não submetido ao processo de envelhecimento (vide Tabela 5).

Com relação ao ácido ascórbico, pode-se dizer que a sua ação antioxidante foi a menos eficiente, visto que, nesse ensaio, o óleo apresentou o menor percentual de ácido linoleico e oleico (Figura 4). Adicionalmente, houve uma grande dificuldade em se dissolver o ácido ascórbico; só com aquecimento e borbulhamento de ar (maior agitação) durante o ensaio é que a dissolução foi melhorando, mas pouco. Ressalte-se que a acidez inicial do óleo após a adição do ácido ascórbico, cobre e papel Kraft não foi tão elevada quanto esperado (0,095 mg de KOH por grama de óleo), por essa não dissolução completa do óleo no início do ensaio. Não foi possível determinar a viscosidade do óleo contendo esse antioxidante após o envelhecimento acelerado por 96 h pela técnica de medição utilizada.

O melhor resultado para os ensaios de envelhecimento do óleo de pinhão-manso utilizando-se antioxidantes foi obtido com o TBHQ em uma concentração de 2% m/m<sub>óleo</sub> (ensaio 6). Em comparação, com os demais ensaios realizados com esse óleo, essa condição fez com que os percentuais de ácidos linoleico e oleico no óleo se mantivessem mais próximos ao do óleo processado sem o processo de envelhecimento, o que explica o produto final obtido apresentar menor viscosidade que os demais. Também a variação de acidez ao longo do tempo com o uso de TBHQ 2% m/m<sub>óleo</sub> foi a menor observada (Tabela 4). No entanto, cabe dizer que a acidez inicial desse óleo, como esperado, foi superior à do óleo com BHT (ver constantes de acidez na Tabela 1).

Comparando-se os 5 óleos de pinhão-manso após 96 h de ensaio de envelhecimento acelerado (ensaios de 2 a 6), foi observado um aumento da viscosidade na seguinte ordem: ensaio 6 < ensaio 2 < ensaio 5 < ensaio 4 < ensaio 3, conforme mostrado na Tabela 5, o que, também, pode ser explicado com base na composição dos óleos envelhecidos dos diversos ensaios. Pela Figura 4, verifica-se que o óleo do ensaio 6 (com TBHQ 2% m/m) é o que apresentou um percentual mais elevado de ácido linoleico, ácido com duas insaturações, seguido do óleo do ensaio 2 (sem adição de antioxidante).

Os óleos 4 e 5 apresentaram percentuais bem próximos de ácido linoleico, inferiores ao do óleo do ensaio 2, mas o ensaio com TBHQ 1% m/m (ensaio 5) apresentou uma variação do índice de acidez menor que a do BHT (Tabela 4). O BHT 1% m/m (ensaio 4) se mostrou, portanto, menos eficaz na sua ação antioxidante que o TBHQ 1% m/m (ensaio 5). Adicionalmente, observou-se uma variação na cor dos óleos após o envelhecimento, sendo que os que ficaram mais escuros apresentaram maior degradação (ensaios 3 e 4).



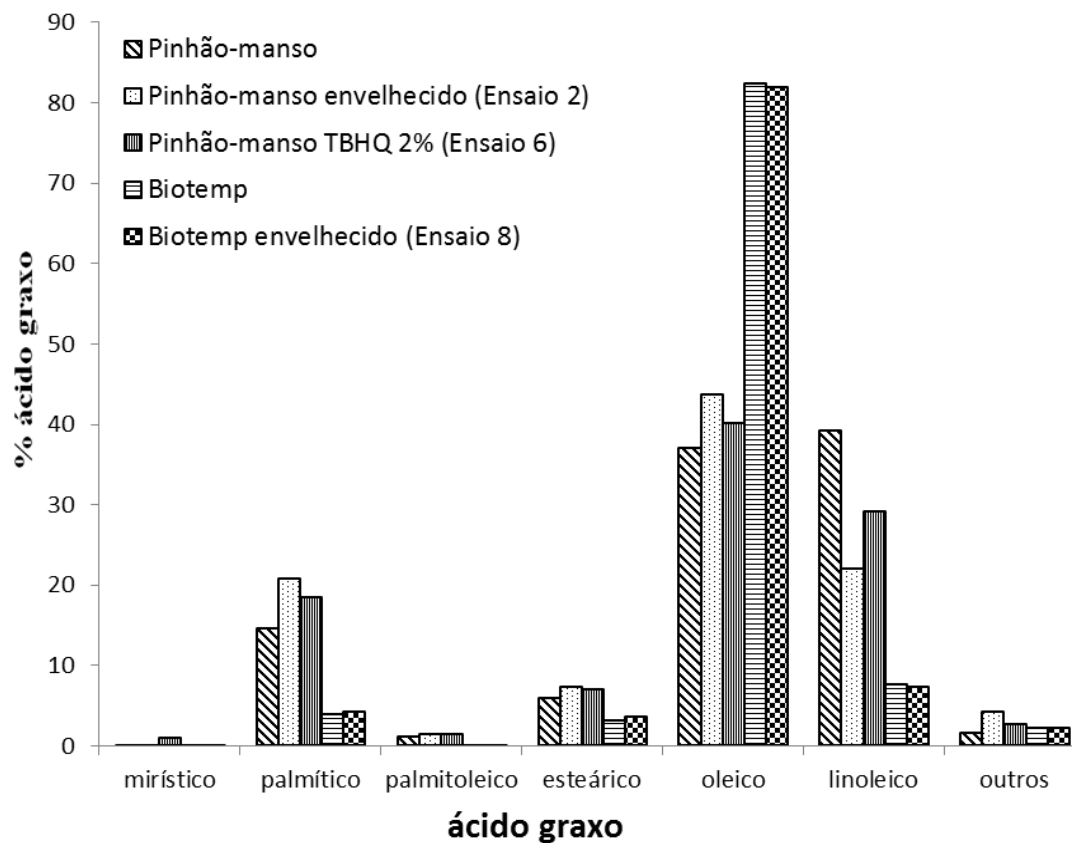
**Figura 5.** Produtos dos ensaios de envelhecimento do óleo de pinhão-manso (ensaios 2 a 6)

Os percentuais de ácido oleico dos óleos envelhecidos dos ensaios 2, 4, 5 e 6 foram bem próximos. Já o ensaio 3 (com ácido ascórbico) é o com menor percentual de ácido linoleico e de oleico e foi o pior dos óleos de pinhão-manso envelhecidos, o mais viscoso, o mais escuro e o que apresentou maior variação de acidez após as 96 h de envelhecimento (Tabela 4). O melhor produto, dentre os cinco, foi o do ensaio 6 (TBHQ 2% m/m), menos viscoso e mais límpido.

Brand-Williams et al.<sup>11</sup> fizeram uma avaliação da atividade antioxidante de alguns compostos pelo método DPPH. Nesse método, utiliza-se o radical livre DPPH (2,2-difenil-1-picrihidrazil), avaliando-se o seu decaimento no meio devido à ação de um composto antiradical (antioxidante). Os resultados encontrados por esses autores mostram que uma molécula de ácido ascórbico leva à diminuição no meio de praticamente duas moléculas de DPPH (1,85) e uma molécula de BHT retira do meio 2,63 moléculas de DPPH, o que indica uma maior atividade antioxidante do BHT em relação ao ácido ascórbico. Apesar de o ácido

ascórbico possuir 2 grupos hidroxila ligados ao anel e o BHT, um monofenol, só possuir um e esse anel ter seu acesso dificultado pela presença dos grupos t-butila, as estruturas de ressonância advindas do anel benzênico nesse composto permitem três diferentes interações com o DPPH, o que faz com que ele apresente uma maior atividade antioxidante. Apesar de Brand-Williams et al.<sup>11</sup> não terem estudado o TBHQ, eles ressaltam que os polifenóis têm uma atividade antioxidante maior do que os monofenóis. Ressalte-se que o TBHQ é um polifenol.

Uma avaliação adicional do óleo de pinhão-manso obtido neste trabalho foi realizada, comparando-o com um óleo vegetal isolante comercial, o BIOTEMP<sup>®</sup>. Assim, na Figura 6, são apresentados os perfis dos óleos de pinhão-manso processado e do BIOTEMP<sup>®</sup>, antes do processo de envelhecimento acelerado, e envelhecidos sem a adição, no experimento, de antioxidante ao meio, mas na presença de papel Kraft e fio de cobre, (ensaios 2 e 8, respectivamente). Como se acredita que o BIOTEMP<sup>®</sup> contenha antioxidante(s), apesar de sua composição não ter sido disponibilizada pelo fabricante, está sendo também apresentado, na Figura 6, o perfil do óleo de pinhão-manso envelhecido contendo o TBHQ 2% m/m (ensaio 6), para que a análise dos resultados dos óleos seja feita em condições mais próximas. Na Tabela 6, são mostrados os percentuais de cada um dos ácidos graxos dos óleos apresentados na Figura 6.



**Figura 6.** Gráfico comparativo entre os percentuais dos diferentes ácidos graxos no óleo de pinhão-manso processado e no BIOTEMP® antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado na presença do papel Kraft e do fio de cobre(ensaios 2 e 8) e no óleo de pinhão-manso processado com adição de 2% m/m de TBHQ após o envelhecimento(ensaio 6).

**Tabela 6.** Percentuais de ácidos graxos dos óleos de pinhão-manso processado e do OVI comercial BIOTEMP® antes do processo de envelhecimento acelerado e desses óleos após o envelhecimento (ensaios 2, 6 e 8 descritos anteriormente)

Ácido graxos que constituem os óleos investigados	BIOTEMP®	Óleo de Pinhão-Manso processado	BIOTEMP® envelhecido (Ensaio 8)	Óleo de Pinhão-Manso envelhecido com TBHQ 2% m/m (Ensaio 6)	Óleo de Pinhão-Manso envelhecido sem antioxidante (Ensaio 2)
Mirístico (14C)	0,3	0,1	0,4	1,0	0,4
Palmítico (16C)	3,9	14,7	4,3	18,5	20,8
Esteárico (18C)	3,2	5,9	3,6	7,0	7,4
<b>Percentual total de óleos com zero insaturações</b>	<b>7,4</b>	<b>20,7</b>	<b>8,3</b>	<b>26,5</b>	<b>28,6</b>
Palmitoleico (16C)	0,2	1,2	0,2	1,4	1,4
Oleico (18C)	82,4	37,1	81,9	40,1	43,8
<b>Percentual total de óleos com uma insaturação</b>	<b>82,6</b>	<b>38,3</b>	<b>82,1</b>	<b>41,5</b>	<b>45,2</b>
Linoleico (18C)	7,7	39,2	7,3	29,2	22,0
<b>Percentual total de óleos com duas insaturações</b>	<b>7,7</b>	<b>39,2</b>	<b>7,3</b>	<b>29,2</b>	<b>22,0</b>
<b>Outros</b>	<b>2,2</b>	<b>1,7</b>	<b>2,3</b>	<b>2,7</b>	<b>4,2</b>
<b>% final de óleo na amostra</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>88,7</b>	<b>94,3</b>	<b>69,7</b>

Avaliando-se, conjuntamente, a Figura 6 e a Tabela 6, e comparando-se os óleos de pinhão-manso processado e o BIOTEMP® antes do envelhecimento acelerado, verifica-se que eles se diferem em sua composição em termos de ácidos graxos. Apesar de o óleo de pinhão-manso possuir 20,7% de ácidos saturados contra 7,4% do BIOTEMP®, ele possui cerca de 5 vezes mais ácido linoleico (39,2% e 7,7%, respectivamente) que possui duas insaturações e, ainda, muito ácido oleico (37,1%), que possui uma insaturação, mesmo sendo esse percentual

cerca da metade do presente no BIOTEMP® (82,4%). Esse maior grau de insaturação do óleo de pinhão-manso processado explica a sua menor viscosidade em relação ao OVI comercial BIOTEMP® (39,7 e 49,8 mm<sup>2</sup>/s a 40°C, respectivamente), conforme mostrado na Tabela 5.

O índice de acidez do BIOTEMP® não envelhecido é maior que o do óleo de pinhão-manso processado (vide Tabela 4), 0,137 e 0,062 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> a 40°C, respectivamente, provavelmente pela presença do antioxidante no OVI comercial BIOTEMP®, conforme já mencionado.

Após o envelhecimento, o BIOTEMP® manteve praticamente o mesmo perfil de concentração de ácidos graxos, com variações pouco relevantes e suas viscosidades permaneceram praticamente inalteradas (49,8 e 48,2 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> a 40°C para o BIOTEMP® antes e após o envelhecimento acelerado, respectivamente). Isto também era esperado e se deve à provável presença de antioxidante(s) em sua composição. O mesmo não se deu com o óleo de pinhão-manso submetido ao processo de envelhecimento sem possuir antioxidante (ensaio 2). Por esse motivo, a comparação entre os dois óleos passou a ser feita com o óleo de pinhão-manso com TBHQ 2% m/m (ensaio 6), escolhida como a melhor condição, dentre as investigadas, para a realização do ensaio de envelhecimento acelerado, e o perfil desse óleo foi apresentado na Figura 6 e na Tabela 6. O óleo de pinhão-manso do ensaio 6, com antioxidante, teve a sua composição alterada, principalmente em termos do ácido linoleico. Consequentemente, a sua viscosidade aumentou de 39,9 para 82,2 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> a 40°C, o que indica uma oxidação maior que a do BIOTEMP® envelhecido, mas foi substantivamente menor do que a observada para o óleo de pinhão-manso envelhecido sem a adição desse reagente (viscosidade passou de 39,7 para 182,8 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> a 40°C). Isto mostra o efeito antioxidante do TBHQ 2% m/m nas condições testadas.

Na Tabela 6, pode-se observar, ainda, que o percentual de óleo na amostra do óleo de pinhão-manso após o envelhecimento (94,3%) é superior ao verificado para a amostra de BIOTEMP® envelhecido (88,7%), indicando que, nas condições do experimento, o óleo de pinhão-manso na presença do antioxidante TBHQ teve um índice de degradação menor que o BIOTEMP®.

## CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação de um novo óleo vegetal isolante, à base de pinhão-manso, para utilização em transformadores elétricos. Ao final do mesmo, foi possível concluir que:

- o óleo de pinhão-manso extraído e processado, obtido neste trabalho, atendeu às normas estabelecidas para novos óleos vegetais isolantes novos (normas ABNT NBR 15422 e ASTM D6871). O óleo de pinhão-manso processado apresenta um maior número de insaturações que o óleo comercial BIOTEMP<sup>®</sup> e, por esse motivo é menos viscoso, pois um maior grau de insaturação proporciona uma menor viscosidade a um óleo;

Dos ensaios de envelhecimento, objetivo principal deste trabalho, pode-se dizer:

- o óleo de pinhão-manso mais resistente ao ensaio de envelhecimento acelerado, na presença de fio de cobre e de papel Kraft, foi o com adição do antioxidante TBHQ 2% m/m<sub>óleo</sub>, que apresentou uma menor variação de acidez em 96 h de ensaio a 140 °C, uma menor viscosidade e coloração mais clara e límpida;

- o percentual de óleo na amostra do óleo de pinhão-manso após o envelhecimento (94,3%) é superior ao verificado para a amostra de BIOTEMP<sup>®</sup> envelhecido (88,7%), indicando que, nas condições do experimento, o óleo de pinhão-manso na presença do antioxidante TBHQ teve um índice de degradação menor que o BIOTEMP<sup>®</sup>;

- a variação na viscosidade do óleo de pinhão-manso envelhecido com a adição de 2% m/m de TBHQ foi substancialmente inferior à observada para esse óleo sem a presença do aditivo, mas maior que a observada para o BIOTEMP<sup>®</sup> envelhecido;

- o óleo de pinhão-manso com TBHQ 2% m/m apresentou características que podem viabilizar a sua utilização como óleo isolante em transformadores elétricos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPQ, CAPES e PRPq pelo aporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. WEG. **Manual Transformador a Óleo até 4000kVA**. Disponível em: <<http://ecatalog.weg.net/files/wegnet/WEG-transformadores-a-oleo-instalacao-e-manutencao-10000892317-12.10-manual-portugues-br.pdf>>. Acesso em: 13 jul. 2016.
2. ARANTES, J. G. **Diagnóstico de Falhas em Transformadores de Potência pela Análise de Gases Dissolvidos em Óleo Isolante Através de Redes Neurais**. Dissertação (Mestre em Ciências). Universidade Federal de Itajubá, Brasil, 2005.
3. WILHELM, H. M.; GRANATO, R. C.; TULIO, L.; STOCCO, G. B.; RAVAGLIO M. A.; BATISTA, D. A.; MATTOSO, M.; TRINDADE, E. M.; UHREN, W.; JÚNIOR, S. B. G.; ADONIS, N. G. **Aspectos relacionados com a utilização de óleo vegetal isolante no Brasil**. Anais do IV International Workshop on Power Transformer (IV WORKSPOT), Recife, Brasil, 2006.
4. CASTELLANOS, J. **Biodiesel do Óleo de Pinhão-manso**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/blog/vedana/2006/biodiesel-oleo-pinhao-manso>>. Acesso em: 11 jul. 2016.
5. ARAÚJO, D. C. P., MARTINS, A. J. A., SILVA, N. A. **As vantagens da revitalização de transformadores de potência utilizando repotenciação e óleo vegetal**. In: Seminário Brasileiro de Sistemas Elétricos, 2006, Paraíba. Anais do Seminário Brasileiro de Sistemas Elétricos, 2006.
6. 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. v.4, n° 23, p.531-537, 2000.
7. DEGANI, A. L. G., CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. **Cromatografia, um breve ensaio**. Química Nova na Escola, n° 7, maio de 1998.
8. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D6871 – 08**: Standard Specification for Natural (Vegetable Oil) Ester Fluids Used in Electrical Apparatus. West Conshohocken, 2008.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15422**: Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos. Rio de Janeiro, 2015.
10. INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **IEC 62770**: Fluids for electrotechnical applications - Unused natural esters for transformers and similar electrical equipment. Geneva, 2013.
11. BRAND-WILLIAMS, W., CUVELIER, M. E., BERSET, C. **Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity**. LWT - Food Science and Technology. Volume 28, Issue 1, p. 25–30, 1995.

12. RAMALHO, V. C., JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**, Química Nova vol.29 n°.4, São Paulo, 2006.
13. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10441**: Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Rio de Janeiro, 2014.