

Sara Albino Antunes

**DESENVOLVIMENTO DE GRAXAS LUBRIFICANTES A  
PARTIR DE ÓLEOS PROVENIENTES DO FARELO DE ARROZ  
(*ORYZA SATIVA L.*)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração:  
Desenvolvimento de Processos na Indústria de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Haiko Hense

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Lanza

Florianópolis  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Albino Antunes, Sara

Desenvolvimento de graxas lubrificantes a partir de  
óleos provenientes do farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) /  
Sara Albino Antunes ; orientador, Haiko Hense ; co-  
orientador, Marcelo Lanza. - Florianópolis, SC, 2013.  
174 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Graxas biolubrificantes.  
3. Óleo degomado de arroz. 4. Resíduo da destilação da borra  
de neutralização. 5. Caracterização reológica. I. Hense,  
Haiko. II. Lanza, Marcelo. III. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Alimentos. IV. Título.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por me auxiliar na escolha do melhor caminho.

Dedico essa dissertação em especial a minha avó Dona Emma, que mesmo de origem humilde e com pouco estudo nunca mediu esforços para que seus filhos estudassem e sempre se orgulhava muito deste feito e que de onde estiver, é a pessoa que, com certeza, está mais feliz e orgulhosa com a minha titulação de mestre.

Aos meus pais, Benoni e Sônia, pelos ensinamentos, apoio, amor e carinho. À minha irmã, Bruna, pela amizade, amor e compreensão.

Aos meus avós maternos, Léia e Vanderlei, ao meu avô paterno João (*in memoriam*), pelas orações, amor e carinho.

Ao meu noivo, futuro esposo, Giovanni por todo o amor, mas principalmente por aceitar e apoiar as minhas escolhas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Haiko Hense e ao meu coorientador Prof. Dr. Marcelo Lanza, pelo apoio, incentivo e contribuições para o desenvolvimento desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Dachamir Hotza e ao Prof. Dr. Ricardo, pela disponibilidade dos equipamentos utilizados nos ensaios.

À Valdete, ao Thiago e ao Luiz do LCP/UFSC; à Ana Maria e a Priscila do CERMAT/UFSC; à Nara da ISATEC/RS; e ao Diego do LubEX/RJ, pelos ensinamentos e auxílio nos ensaios.

Aos colegas de pós-graduação e do LATESC, em especial as queridas, Ana, Gláucia, Nati, Pati, Dani, pelo companheirismo, ensinamentos e pela oportunidade de dividir experiências.

Às amigas Simone e Kátia pela amizade, companheirismo e por compartilhar momentos especiais tanto dentro quanto fora do laboratório.

Ao aluno de iniciação científica Rafael Trichez pelo auxílio e dedicação.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação de Engenharia de Alimentos, pelos importantes ensinamentos à minha formação profissional.

Aos membros da banca examinadora pelas contribuições.

À empresa IRGOVEL Ltda. pela disponibilidade da matéria-prima.

Ao PGEAL pelo apoio e suporte fornecidos para a realização deste trabalho.

À FAPESC, ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro.

A todos os familiares, amigos e colegas, que de alguma forma contribuíram para sucesso deste trabalho.

**“Nada na vida deve ser  
temido, somente  
compreendido. Agora é hora  
de compreender mais para  
temer menos.”**

Marie Curie



## RESUMO

Uma das maiores dificuldades no processamento do óleo de arroz para fins comestíveis são os seus elevados níveis de ceras, gomas e pigmentos. Isso faz com que a maior parte do óleo de arroz não seja utilizado em aplicações alimentares. A utilização do óleo de arroz como matéria-prima para o desenvolvimento de novos produtos pode ser uma alternativa de agregação de valor comercial gerando renda aos produtores. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de dois tipos de graxa lubrificante, a primeira obtida a através de um resíduo do processamento do óleo de arroz (*Oryza sativa* L.) e a segunda com o óleo degomado de arroz, sendo esta última classificada como graxa lubrificante de grau alimentício. Inicialmente foram avaliadas as propriedades reológicas de três tipos de diferentes óleos do processamento do óleo de arroz (óleo bruto, óleo degomado e o resíduo da destilação da borra de neutralização - RDBN). Segundo este estudo o único dos três óleos avaliados que se mostrou reologicamente instável foi o óleo bruto de arroz. Sendo assim, foram desenvolvidos dois tipos de graxas lubrificantes, a primeira com o RDBN e a segunda com o óleo degomado de arroz. Para avaliar a qualidade das graxas, foram aplicados testes físico-químicos, de estabilidade mecânica, térmicos, análises de espectroscopia no infravermelho e análises reológicas. As graxas lubrificantes produzidas a partir do óleo degomado de arroz e o RDBN e argila bentonita apresentaram estabilidade mecânica apropriada como biolubrificantes. Por fim, realizou-se o teste de estabilidade termo-oxidativa nas graxas desenvolvidas no trabalho. Ao contrário do que está descrito na literatura, o tempo que as amostras permaneceram na estufa foi benéfico à estabilidade química das graxas, mas necessita-se de mais estudos para afirmar este fato.

**Palavras-chave:** Óleo degomado de arroz; resíduo da destilação da borra de neutralização; graxas lubrificantes; caracterização reológica.





## ABSTRACT

The major difficulty in the processing of rice oil for edible purposes is its high levels of waxes, gums and pigments. Thus the most of the rice bran oil is not used in food applications. The use of rice bran oil as a raw material for new products can be an alternative of adding commercial value and generating revenue to producers. Thus, the aim of this work was the development of two types of lubricating grease, the first obtained through a residue of oil processing rice (*Oryza sativa* L.) and the second with degummed rice the latter classified as food-grade grease. Initially were evaluated the rheological properties of three different types of processing oils rice oil (crude oil, degummed oil, rice bran oil soapstock distillation residue - RDS). According to this study the crude oil proved to be unstable rheologically. In view of this, we developed two types of greases, the first with RDS and the second with degummed rice oil. To assess the quality of greases, physico-chemical, mechanical stability, thermal analysis and infrared spectroscopy and rheological analysis were applied. The greases produced from degummed oil and RDS showed mechanical stability suitable as biolubricants. Finally a test of thermo-oxidative stability in greases was developed, the first time that the samples remained in the oven, unlike previously thought was beneficial to the chemical stability of greases, but he will need more studies to affirm this fact.

**Keywords:** Degummed rice oil; rice bran oil soapstock distillation residue; greases; rheological characterization.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOCS = *American Oil Chemists' Society*

ASTM = *American Society for Testing and Materials*

BNOA = Borra de neutralização do óleo de arroz

CFR = *Code of Federal Regulations*

CTAQ = Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade

DIPOA = Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal

DNPM = Departamento Nacional de Produção Mineral

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

DTGS = Sulfato de triglicina deuterado

EQA = Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

EUA = Estados Unidos da América

FAO = *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

FAOSTAT = *FAO Statistical Database*

FTIR = Espectroscopia no infravermelho

GRV = Grau de redução da viscosidade

IAL = Instituto Adolfo Lutz

ISATEC = Pesquisa, Desenvolvimento e Análises Químicas Ltda

KBr = Brometo de potássio

LABCAL = Laboratório de Ciência e Tecnologia dos Alimentos

LCME = Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LCP = Laboratório de Controle de Processos

LubEX = Análise Expressa de Lubrificantes

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

NLGI = *National Lubricating Grease Institute*

NSF = *National Sanitation Foundation*

RDBN = Resíduo da destilação da borra de neutralização

TG = Triglicerídeos

TGA = Termogravimetria

UFSC = Universidade Federal de Santa Catarina

USDA = *United States Department of Agriculture*

USGS = *United States Geological Survey*

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivo Geral	15
1.2 Objetivos Específicos	15
1.3 Estrutura do Documento	16
1.4 Referências	16
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Arroz ( <i>Oryza sativa</i> L.)	18
2.1.1 Óleo de arroz	19
2.2 Graxa Lubrificante	24
2.2.1 Óleo base	25
2.2.2 Espessante	26
2.2.3 Aditivos	30
2.2.4 Graxa lubrificante de grau alimentício	31
2.2.5 Graxa lubrificante a partir de óleos vegetais	32
2.3 Reologia e modelos reológicos	33
2.3.1 Fluidos newtonianos	33
2.3.2 Fluidos não-newtonianos	34
2.3.3 Funções viscoelásticas lineares	36
2.3.2 Reologia da graxa lubrificante	38
2.5 Referências	39
CAPÍTULO 4: PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS ÓLEOS E DO RESÍDUO DA DESTILAÇÃO DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE ÓLEO DE ARROZ ( <i>ORYZA SATIVA</i> L.)	47
4.1 Introdução	48
4.2 Materiais e métodos	49
4.2.1 Caracterização da matéria prima	49
4.2.2 Medidas reológicas	50
4.2.3 Análise estatística	50
4.3 Resultados e discussão	50
4.3.1 Caracterização da matéria prima	50
4.3.2 Modelos reológicos	53
4.3.3 Efeito da temperatura na viscosidade	55

4.3.4 Medidas reológicas	58
4.4 Conclusões	63
4.5 Referências	64
<b>CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES</b>	<b>68</b>
8.1 Sugestões para futuros trabalhos	71

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O aproveitamento de resíduos do processamento de alimentos representa uma fonte alternativa à obtenção de insumos para outras indústrias.

Segundo dados da FAO (2011) o Brasil é o nono produtor mundial de arroz, destacando-se por ser o único país não-asiático entre os dez maiores produtores. Em 2011, foram colhidos no Brasil 13,7 milhões de toneladas de arroz (9,2 milhões de toneladas em base moída), 18% a mais que 2010.

A maior parte do óleo do grão de arroz se encontra no farelo (15 – 25%), razão pelo qual o óleo é extraído do farelo obtido do polimento do grão integral (PAUCAR-MENACHO et al., 2007). Sendo assim, o Brasil possui um grande potencial de produção de óleo de arroz. Estima-se que esse potencial seja de 193 mil toneladas por ano.

O óleo de arroz possui elevados níveis de ceras, gomas e pigmentos, sendo assim a maior parte do óleo de arroz produzida não é destinada a alimentação humana (TYAGI et al., 2012). Portanto, este óleo pode servir de matéria-prima para o desenvolvimento de novos produtos e uma fonte alternativa de agregar valor comercial ao farelo de arroz gerando renda aos produtores.

Além disso, o refino químico do óleo de arroz produz como subproduto a borra de neutralização do óleo de arroz (BNOA), que possui uma grande quantidade de óleo, pois, durante o processo de desacidificação química uma parte do óleo fica retida no sabão. A destilação desta borra para a obtenção de ácidos graxos produz um resíduo constituído basicamente de óleo, o resíduo da destilação da borra de neutralização do óleo de arroz (RDBN).

Uma alternativa para utilização tanto do óleo de arroz como do resíduo da borra de neutralização é, a partir destes óleos, produzir graxas lubrificantes ambientalmente corretas e de grau alimentício para utilização em indústrias alimentícias, farmacêuticas, de rações, principalmente em processos onde os lubrificantes podem entrar em contato acidental com os produtos.

Graxas lubrificantes são basicamente constituídas de um óleo base, espessante e aditivos. Atualmente, a maioria das graxas é produzida com óleo mineral, derivado do petróleo, e os materiais utilizados como espessante são geralmente nocivos aos seres humanos e ao meio ambiente, os mais comuns são os sabões metálicos, principalmente o de lítio. Com isso, há uma tendência em substituir matérias-primas não renováveis por recursos renováveis e minimizar o

impacto ambiental causado por resíduos industriais. Consequentemente, um novo mercado de produtos ambientalmente corretos está em crescente desenvolvimento e os consumidores estão dispostos a testar novos produtos e pagar preços mais elevados em produtos que reduzam impactos ambientais e não sejam nocivos aos seres humanos.

Graxas lubrificantes de grau alimentício são usadas em diversos equipamentos na indústria de processamento de alimentos, bem como em outros segmentos, como, indústrias farmacêuticas, de rações etc. Atualmente lubrificantes de grau alimentício são certificados, majoritariamente, pela Fundação Nacional de Sanitização dos Estados Unidos (em inglês, *National Sanitation Foundation* - NSF) que aprova se os ingredientes contidos nas graxas estão de acordo com a lista de substâncias permitidas para graxas grau alimentício da FDA (em inglês, *Food and Drug Administration*).

Graxas lubrificantes elaboradas com óleos vegetais são atualmente pouco estudadas. Não foi encontrado na literatura trabalhos relacionados com o desenvolvimento de graxa lubrificante desenvolvida com o óleo de arroz, o que torna este trabalho inédito. Da mesma forma, existem poucos trabalhos relacionados ao uso da argila bentonita como espessante em graxas lubrificantes.

## 1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de dois tipos de graxa lubrificante. A primeira obtida através do resíduo da destilação da borra de neutralização do óleo de arroz (*Oryza sativa* L.) e a segunda com o óleo degomado de arroz, sendo esta última classificada como graxa lubrificante de grau alimentício.

## 1.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar as características físico-químicas e reológicas dos óleos que constituem a matéria-prima;
- b) Avaliar as condições de tempo e rotação no reator para processamento das graxas;
- c) Avaliar físico-quimicamente as graxas, para verificar suas características e equipamentos a serem utilizadas, incluindo testes de penetração e estabilidade mecânica;
- d) Realizar a caracterização reológica das graxas produzidas em diferentes temperaturas e tempos de rotação no reator;

- e) Comparar as propriedades das graxas lubrificantes obtidas com uma graxa lubrificante desenvolvida utilizando como óleo base o óleo mineral (amostra controle);
- f) Avaliar as propriedades térmicas das graxas elaboradas;
- g) Avaliar a composição química das graxas através de análise de espectroscopia no infravermelho;
- h) Realizar o estudo de degradação termo-oxidativa das graxas lubrificantes.

### 1.3 Estrutura do Documento

Este trabalho encontra-se organizado em capítulos. O Capítulo 1, apresenta a introdução e os objetivos, geral e específicos, do trabalho. No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, onde são expostas informações sobre, a produção mundial de arroz e do óleo de arroz, graxas lubrificantes e reologia das graxas. O Capítulo 3 traz os materiais e métodos utilizados na realização dos experimentos.

Nos capítulos seguintes, 4, 5, 6 e 7, são apresentados os resultados e discussão dos trabalhos que estão divididos no formato de artigo, que serão posteriormente enviados para publicação em periódicos internacionais, com exceção do Capítulo 4 que foi publicado no periódico internacional *Industrial Crops and Products* (Fator de Impacto: 2,469). O Capítulo 4 apresenta a caracterização reológica dos óleos do processamento de arroz utilizados para o preparo das graxas lubrificantes. No Capítulo 5 está apresentado o desenvolvimento de graxa lubrificante com propriedades de extrema pressão, elaborada a partir do óleo degomado de arroz. O Capítulo 6 descreve o desenvolvimento da graxa lubrificante grau alimentício a partir do RDBN. No Capítulo 7 foi realizado o estudo de termo-oxidação acelerada das graxas elaboradas com o óleo degomado e o RDBN. Finalmente, o Capítulo 8 traz as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

### 1.4 Referências

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES – FAO. **Rice Market Monitor**. 2011. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/014/am945e/am945e00.pdf>>. Acesso em: 06 outubro 2012.



PAUCAR-MENACHO, L.M.; SILVA, L. H.; SANT'ANA, A. S.; GONÇALVES, L. A. G. Refining of rice bran oil (*Oryza sativa* L.) to preserve  $\gamma$ -oryzanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 45–53, 2007.

TYAGI, K.; ANSARI, M.A.; TYAGI, S.; TYAGI, A. A novel process for physically refining rice bran oil through degumming. **Advances in Applied Science Research**, v. 3, p. 1435-1439, 2012.

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Arroz (*Oryza sativa* L.)

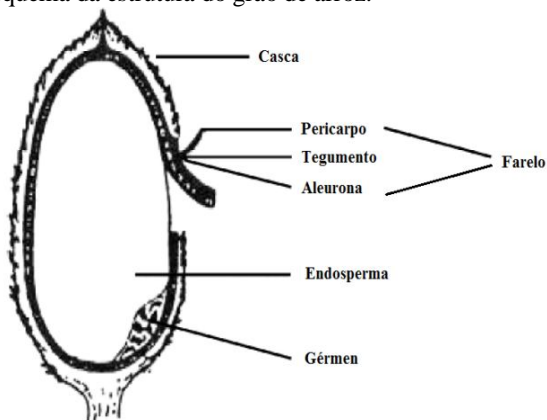
O arroz consiste em uma das culturas de maior importância social e econômica no contexto mundial. Em muitos países o arroz supre grande parte das necessidades de energia, proteína e gordura em dietas alimentares da maioria da população (KENNEDY; BURLINGAME; NGUU NGUYEN, 2002).

Com mais de 672 milhões de toneladas produzidas, o arroz foi a terceira *commoditie* agrícola mais produzida no mundo em 2011 (FAO, 2011).

Segundo dados da FAO (2011) o Brasil é o nono produtor mundial de arroz, destacando-se por ser o único país não-asiático entre os dez maiores produtores. Em 2011 foram colhidos no Brasil 13,7 milhões de toneladas de arroz (9,2 milhões de toneladas em base moída), 18% a mais que 2010.

O grão de arroz consiste da cariopse e casca. A casca é composta pela pálea e a lema, duas folhas modificadas que juntas correspondem a cerca de 20% da massa do grão. A cariopse é formada por diferentes camadas (pericarpo, o tegumento e a aleurona) e internamente pelo endosperma, que corresponde a cerca de 70% da massa total do grão (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008; JESUS, 2010). Para a obtenção do arroz branco, o arroz integral é polido, gerando como resíduo o farelo de arroz (5 – 10%), este por sua vez é composto majoritariamente por pericarpo e gérmen, que representam juntos 5,0 a 5,5% do grão inteiro. A maior parte do óleo do grão de arroz se encontra no farelo (15 – 25% em massa do farelo), razão pelo qual o óleo é extraído do farelo obtido do polimento do grão integral (PAUCAR-MENACHO et al., 2007). A Figura 2.1 apresenta o esquema da estrutura do grão de arroz.

Figura 2.1- Esquema da estrutura do grão de arroz.



Fonte: adaptado de Orthoefter (2005).

A composição do farelo de arroz varia com a espécie de arroz, condições climáticas e método de processamento (GRIST, 1985; AMARASINGHE; GANGODAVILAGE, 2004).

### 2.1.1 Óleo de arroz

A produção mundial de farelo de arroz é de 50 – 60 milhões de toneladas por ano, grande parte desta biomassa, extremamente rica em nutrientes, é destinada à alimentação animal (POURALI; ASGHARI; YOSHIDA, 2009), segundo Kahlon (2009) apenas 10% deste montante são submetidos ao processo de extração de óleo de arroz.

O Brasil, como nono maior produtor mundial de arroz possui um significativo potencial de produção de óleo de arroz. Estima-se, que o potencial de produção de óleo de arroz no Brasil seria de 193 mil toneladas, considerando que o rendimento do farelo de arroz é de aproximadamente 8 a 10% da produção do arroz em casca, e seu conteúdo de óleo é variável entre 14 e 18% (RODRIGUES, 2011).

O farelo de arroz é um componente do arroz integral obtido através da remoção do endosperma (arroz branco) no processo de polimento do arroz. O farelo possui uma grande quantidade de óleo (15 – 25%), baixo conteúdo de umidade (6 – 7%) e uma consistência pulverulenta. O farelo de arroz é um resíduo do polimento do arroz integral, entretanto possui potencial de utilização como matéria-prima, aditivo alimentar e uma fonte de óleo (MCCASKILL; ZHANG, 1999; LAKKAKULA; LIMA; WALKER, 2004).

O potencial de produção do óleo de arroz na Índia é em torno de 6 milhões de toneladas, mas, atualmente, são produzidos em torno de 400.000 toneladas, das quais 50% é de óleo comestível e o restante é inutilizados devido a diversas razões. Em torno de 40% da moagem de arroz na Índia provém de fábricas com equipamentos de moagem obsoletos. Sendo assim, se esses equipamentos fossem substituídos por equipamentos mais modernos, pelo menos, 1-2 milhões de toneladas de farelo a mais estariam disponíveis para a extração do óleo (KUSUM, R. et al., 2011).

O potencial de produção de óleo de arroz mundial ainda é tão subutilizado que até mesmo o levantamento de dados sobre tal produção é difícil de ser feito. Prova disso é o fato de que no FAOSTAT (FAO *Statistical Database*), sistema de dados estatísticos da FAO, há opção para a busca de dados de produção para os mais diversos tipos de óleo (coco, amendoim, algodão, linhaça, milho, oliva, palma, colza, açafraão, gergelim, soja, girassol), porém não há opção de busca para o óleo de arroz (JESUS, 2010).

Lipídios estão presentes no farelo como esferossomas ou gotículas lipídicas menores que 1,5 mm de diâmetro na camada aleurona, menores que 1,0 mm na subaleurona, e menores que 0,7 mm no gérmen do grão de arroz. A maioria dos lipídios no endosperma estão associados às proteínas e grânulos de amido através de ligações lipídicas. A maior quantidade de ácidos graxos encontrados no óleo de farelo de arroz são os ácidos graxos palmítico, linoleico e oleico. Menores quantidades de monoacilgliceróis, diacilgliceróis e esteróis também podem ser encontrados. Os açúcares presentes são galactose e glicose (ORTHOEFER, 2005).

O óleo de farelo de arroz é benéfico para saúde e vem sendo utilizado para o preparo de alimentos devido ao seu alto nível de matéria insaponificável (esteróis e álcoois) e conteúdo de  $\gamma$ -orizanol, em torno de 2% (KRISHNA, 2002; CHOTIMARKORN; SILALAI, 2008).

O  $\gamma$ -orizanol trata-se de um composto derivado do ácido ferúlico, um derivado do ácido hidroxicinâmico, que consiste em um ácido fenólico. Assim como outros compostos fenólicos o  $\gamma$ -orizanol possui poderosa ação antioxidante. Algumas propriedades benéficas à saúde do  $\gamma$ -orizanol foram relatados em estudos como, ação contra doenças cardiovasculares e cânceres (YASUKAWA et al., 1998; MIRA et al., 2009), redução de níveis de colesterol (GUARDIOLA et al., 1996), inibição da agregação plaquetária e auxílio no tratamento de processos inflamatórios (BUCCI et al., 2003). Alguns estudos ainda relatam a aplicação do  $\gamma$ -orizanol em alimentos com alto teor de lipídios, com

objetivo de retardar a oxidação lipídica (GUTIERREZ, 2004; SUH; YOO; LEE, 2007; CHOTIMARKORN; BENJAKUL; SILALAI, 2008).

#### 2.1.1.1 Processamento do óleo de arroz

Uma desvantagem do óleo de arroz é a rápida oxidação do farelo devido à ação das lipases durante o descascamento resultando no rápido aumento no conteúdo de ácidos graxos livres, com isso o uso de técnicas apropriadas para o controle da lipase é extremamente importante. A secagem do farelo é um método amplamente utilizado para a estabilização do farelo. Entretanto outras técnicas como refrigeração e estabilização química podem ser utilizadas (PRABHAKAR; VENKATESH, 1986; AMARASINGHE; GANGODAVILAGE, 2004).

Prensagem e extração com solvente são dois métodos comumente utilizados para a separação do óleo do farelo de arroz (HANMOUNGJAI; PYLE; NIRANJAN, 2000).

No processo de extração dos óleos vegetais com solventes, a matéria oleosa é obtida por meio de solvente, o hexano, com ponto de ebulição próximo a 70 °C é o principal solvente utilizado na extração comercial do óleo de arroz (ZULLAIKAH et al., 2005). O farelo é previamente triturado e laminado, para facilitar a penetração do solvente. A solução de óleo no solvente é chamada de “miscela” e o fator que define a velocidade da extração é a obtenção do equilíbrio no sistema óleo-miscela-solvente (MORETTO; FETT, 1993).

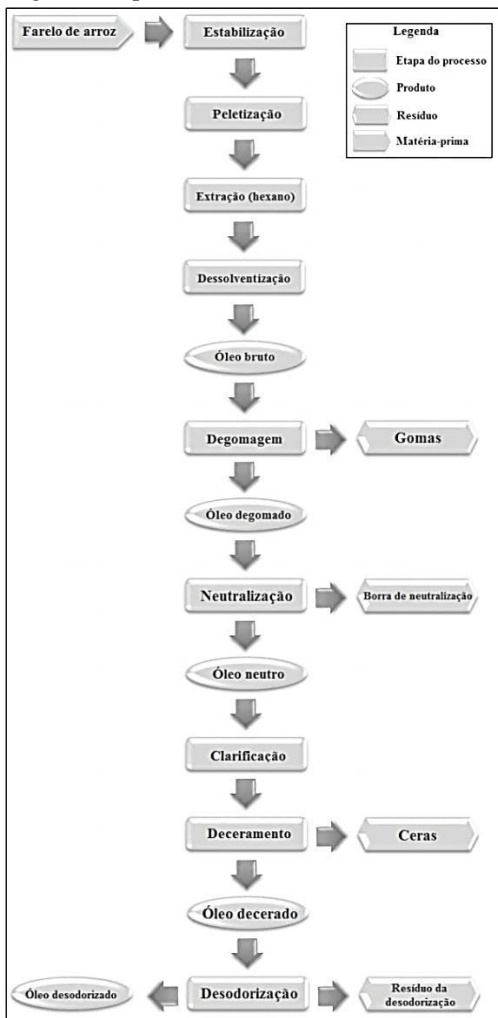
A miscela que sai do extrator é transferida para um destilador no qual o óleo é separado do solvente por aquecimento a vácuo. Nesta etapa a porção de solvente no óleo pode ser reduzida até cerca de 5%. O hexano residual é destilado em um evaporador de filme com insuflação de vapor direto, essa ultima etapa é chamada de dessolventização (MORETTO; FETT, 1993).

Em seguida, o óleo de arroz bruto, que possui alto teor de ceras e ácidos graxos livres, deve passar pelo processo de refino. O refino do óleo de arroz é decisivo para melhorar a estabilidade, qualidade (sabor e coloração) e funcionalidade (composição dos ácidos graxos, vitaminas e antioxidantes) do óleo de arroz. O refino deve ser realizado a fim de minimizar custos e perdas de óleo (RODRIGUES; PESSÔA FILHO; MEIRELLES, 2004). A Figura 2.2 ilustra o fluxograma do processamento do óleo de arroz.

A cor do óleo de arroz vai de marrom esverdeado para amarelo claro dependendo das condições do farelo, método de extração, e composição do farelo. Os pigmentos no óleo de arroz incluem carotenos,

clorofilas, e produtos da reação de Maillard. Óleos extraídos de farelo de arroz parboilizado são geralmente mais escuros que óleos de farelo de arroz sem qualquer tipo de tratamento (ORTHOEFER, 2005).

Figura 2.2 - Fluxograma do processamento do óleo de arroz.



Fonte: Empresa IRGOVEL.

Uma das maiores dificuldades no processamento do óleo de arroz para fins comestíveis são os seus elevados níveis de ceras, gomas e

pigmentos, o que faz com que a maior parte do óleo de arroz não seja destinado a alimentação humana (TYAGI et al., 2012). A utilização do óleo de arroz como matéria-prima para o desenvolvimento de novos produtos pode ser uma alternativa de agregação de valor comercial gerando renda aos produtores.

#### *2.1.1.1.2 Borra de neutralização do óleo de arroz*

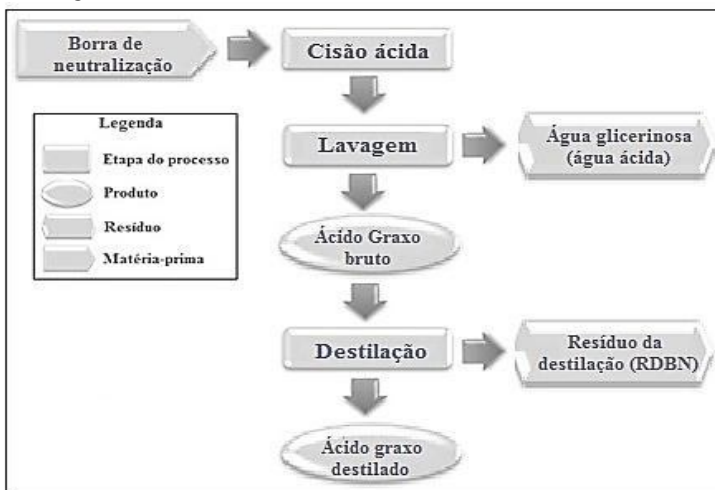
O refino químico do óleo de arroz produz como subproduto a borra de neutralização do óleo de arroz (BNOA). A borra possui uma quantidade significativa de óleo, pois, durante o processo de desacidificação uma parte do óleo fica retida no sabão. A borra é constituída por 65 - 70% de água, 20 - 22% de sabão, 2 - 2,5% de glicerídeos (principalmente TG) e 7 - 7,5% de matéria insaponificada. A fração insaponificada contém 42% de esteróis, 24% de álcoois graxos, 20% de orizanol, 10% de hidrocarbonetos e 2% de compostos não identificados (NARAYAN; BARHATE; RAGHAVARAO, 2006).

Geralmente a BNOA é utilizada como matéria-prima na indústria de sabões e detergentes. Outra alternativa é a destilação da BNOA para obtenção de ácidos graxos destinados a indústrias químicas (JESUS, 2010).

A destilação da BNOA para obtenção dos ácidos graxos gera o resíduo da destilação da borra de neutralização (RDBN). O RDBN é um subproduto e pode ser utilizado como matéria-prima em outros processos devido sua composição basicamente lipídica, além disso, o RDBN possui uma quantidade significativa de  $\gamma$ -orizanol, um poderoso antioxidante fenólico.

Segundo Jesus, Grimaldi e Hense (2010), a RDBN é basicamente constituída por 99,3% de lipídios, 4,8% de  $\gamma$ -orizanol e 0,5% de umidade e voláteis. A Figura 2.3 traz o fluxograma da destilação da BNOA para a obtenção dos ácidos graxos.

Figura 2.3 - Fluxograma da destilação da borra de neutralização para obtenção dos ácidos graxos destilados.



Fonte: Empresa IRGOVEL.

## 2.2 Graxa Lubrificante

Segundo a Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM - D288), graxa lubrificante é definida como “Produto da dispersão de um agente espessante em um lubrificante líquido (óleo base), com uma consistência entre sólida e semifluida, podendo conter outros ingredientes destinados a conferir-lhe propriedades especiais”.

Graxas são compostas majoritariamente de óleo base (mineral, sintético ou vegetal), agente espessante (tipicamente de 5 a 20%) e aditivos. O óleo confere à graxa características lubrificantes, e o espessante determina as características físicas como, a capacidade de suportar altas temperaturas, umidade, ácidos e outros tipos de contaminantes (AGUILLON, 1993).

A aplicação da graxa lubrificante varia de rolamento de esferas com carga leve em pequenos motores elétricos à mancais de elevadas cargas em grandes equipamentos. As graxas lubrificantes são utilizadas prioritariamente na lubrificação de rolamentos de esferas e rolos em motores elétricos, eletrodomésticos, acessórios de aeronaves, rolamentos de pneus automotivos, ferrovias, maquinas etc. tem sido utilizada também para a lubrificação de pequenas engrenagens e para muitas aplicações de deslizamento rápido (HANDBOOK, [200?])



Segundo Gow (2010) a graxa pode ser mais que um lubrificante, muitas vezes ela pode desempenhar as funções de inibidor de corrosão, amortecedor e supressor de ruído. Sendo um sólido plástico viscoelástico, independente da condição líquida ou sólida, ela é dependente das condições físicas aplicadas de tensão e/ou temperatura. Ela possui uma estrutura de filamentos dentro de uma matriz. A adequação das propriedades de fluxo para uma melhor aplicação da graxa é determinada utilizando um reômetro de tensão controlada da frequência, que determina parâmetros, tais como, rendimento,  $\sigma_0$ , módulo complexo de cisalhamento,  $G^*$ , ângulo de fase,  $\delta$ , e a viscosidade complexa,  $\eta^*$ .

As graxas lubrificantes geralmente utilizam sabões metálicos (lítio, alumínio, sódio, cálcio etc.) como agente espessante e óleo mineral, derivado do petróleo. Atualmente, um dos principais problemas de diferentes setores industriais trata do impacto que os processos tecnológicos e produtos exercem sobre o meio ambiente. Além disso, há em geral uma tendência em promover a substituição de matérias-primas não renováveis por recursos renováveis e a minimização do impacto ambiental causado por resíduos industriais. Consequentemente, um novo mercado com base em produtos ambientalmente corretos está se desenvolvendo rápido e os consumidores estão dispostos a testar novos produtos e até mesmo pagar preços mais altos em produtos que reduzem os impactos negativos ao meio ambiente (NÚÑEZ et al., 2012).

### **2.2.1 Óleo base**

O óleo utilizado no preparo da graxa é selecionado de acordo com as características similares, como se o mesmo fosse utilizado sozinho no mecanismo a ser lubrificado.

A viscosidade do óleo base oscila entre 65 e 175 cSt, a 40°C. Os óleos de baixa viscosidade são utilizados em graxas para temperaturas baixas e velocidades altas, enquanto que os de alta viscosidade para condições de baixas velocidades, altas cargas e impacto. A relação viscosidade-temperatura do óleo base é importante para as condições de operação onde há mudanças de temperatura (AGUILLON, 1993).

Os óleos comumente utilizados são do tipo parafínico e naftênico, estes derivados do petróleo, uma fonte não renovável de origem fóssil, (AGUILLON, 1993), mas há outros dois tipos de óleos que podem ser utilizados para fabricação de graxa lubrificante, os sintéticos e vegetais. As graxas produzidas a partir destas fontes garantem adequação para diferentes aplicações. Por exemplo:

*Óleos vegetais*: são adequados em aplicações onde há o risco de contaminação deve ser reduzido ao mínimo, por exemplo, em indústrias alimentícias e farmacêuticas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006). Adhvaryu e Erhan (2002) e Erhan, Sharma e Perez (2006) reportaram as vantagens e desvantagens do uso de óleos vegetais como lubrificantes líquidos. Eles apontaram que a principal desvantagem dos óleos vegetais é a baixa estabilidade oxidativa, em comparação a alguns óleos minerais tradicionalmente utilizados. Entretanto, óleos vegetais possuem boa lubrificação, capacidade de aderência em superfícies metálicas, baixa volatilidade, pequena dependência viscosidade-temperatura e não toxicidade e alta biodegradabilidade. Estes tipos de óleos base são indicados para aplicações de lubrificação em serras e correntes e onde é requerida baixa toxicidade. Eles também são adequados para o uso em sistemas hidráulicos de baixa e média pressão ou sistemas de engrenagem com cargas leves onde a temperatura não exceda 71 °C (NAGENDRAMMA; KAUL, 2012).

*Óleos minerais*: são os mais utilizados em toda indústria. Eles são derivados do petróleo e utilizados onde os requisitos de temperatura são moderados. As aplicações típicas do óleo mineral são engrenagens, rolamentos, motores, turbinas, etc (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006).

*Óleos sintéticos*: foram desenvolvidos artificialmente para substituir os óleos derivados de petróleo e proporcionar propriedades lubrificantes superiores aos óleos minerais. Por exemplo, óleos sintéticos resistentes a altas temperaturas são utilizados em máquinas de alto desempenho operando a altas temperaturas. Também existem óleos sintéticos para operações a baixíssimas temperaturas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2006).

### **2.2.2 Espessante**

Agentes espessantes são compostos que aumentam a consistência ou solidificam a fase líquida da graxa. Eles possuem principalmente a função de auxiliar a manter a graxa na superfície a ser lubrificada (HANDBOOK, [200?]).

Segundo Cousseau (2009) o espessante é geralmente constituído por um sabão metálico, obtido por uma reação química (esterificação) entre um composto básico e um lipídica. O metal utilizado para a fabricação do sabão é referenciado na caracterização da graxa. Assim, quando se trata de uma graxa de lítio, significa que o sabão utilizado como espessante foi obtido através da esterificação de ácidos graxos

com hidróxido de lítio. Embora menos frequentes, podem ser utilizados espessantes não saponíficos, como argila bentonita e uréia.

Devido a diversas particularidades, como excelente desempenho a altas temperaturas, a graxa de sabão de lítio tornou-se o espessante mais comum para fabricação de graxas lubrificantes na última década. Porém, sabões metálicos, principalmente o sabão de lítio, não são considerados compostos biodegradáveis além disso, graxas de sabão de lítio não são consideradas de grau alimentício, não podendo ser utilizadas em indústrias alimentícias, farmacêuticas e etc (SÁNCHEZ et al., 2008; NÚÑEZ et al., 2012).

Uma alternativa ambientalmente correta aos sabões metálicos são os espessantes inorgânicos sólidos. Nessa classe os espessantes mais comuns são, argilas organofílicas (bentonita e hectorita), sílica gel, polietileno e politetrafluoretileno (PTFE). Argilas plásticas, particularmente a bentonita, são usadas na formulação de graxas lubrificantes desde o início do século XX, principalmente com o objetivo de aumentar o desempenho das graxas perante a altas temperaturas. O uso de argila como espessante resulta em graxas lubrificantes sem ponto de derretimento ou o derretimento ocorre a altas temperaturas, além disso confere a graxa qualidades de alta performance (CHTOUROU; FRIKHA; TRABELSI, 2006; GOW, 2010). No entanto, a falta de uma estrutura fibrosa limita a estabilidade de graxas produzidas com argila (GOW, 2010).

A Tabela 2.1 mostra as características de graxas lubrificantes espessadas com diferentes tipos de agentes espessantes.

Tabela 2.1 - Características de graxas lubrificantes com diferentes tipos de espessantes.

Tipo de espessante	Estrutura	Limite de uso de temperatura (°C)	Resistência a água	Estabilidade mecânica	Tempo de operação
Sabão de Alumínio (Al)	lisa, flexível	80	muito bom	baixa	curta
Sabão de Bário (Br)	fibrosa	180	bom	bom	média-longa
Sabão de Cálcio (Ca)	lisa, textura-manteiga	80	bom	bom	média-longa/longa
Sabão de Lítio (Li)	lisa, textura-manteiga	150	bom/muito bom	muito bom	média-longa/longa
Sabão de Sódio (Na)	fibrosa	120	baixa	média	média-longa/longa
Sabão de Estrôncio (Sr)	fibrosa	200	bom	bom	média-longa/longa
Bentonita	lisa	220	muito bom	muito bom	média-longa/longa
Silica gel	lisa	120	baixa	baixa	média-longa

Fonte: Štěpina e Veselý (1992).

### 2.2.2.1 Argila bentonita

Originalmente o termo bentonita refere-se à argila plástica e coloidal proveniente de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming – EUA. Atualmente, bentonita designa argila constituída, principalmente, do argilomineral montmorillonita, parte do grupo esmectita. A argila bentonita pode ser cálcica ou sódica, e possui característica física muito particular: expande várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, formando géis tixotrópicos (LUZ; OLIVEIRA, 2008).

O argilomineral montmorillonita é o mais abundante do grupo das esmectitas, sua fórmula química geral é  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Possui partículas com tamanho médio de 0,5  $\mu\text{m}$  e formato de placas ou lâminas,

caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos dos cristais, o que confere a estrutura laminada (SILVA; FERREIRA, 2008; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM (2010) a produção de bentonita bruta no Brasil em 2010 alcançou o patamar de 531.696 t., o que representou um aumento de produção de 101,2% comparado a 2009. Do total produzido, o estado da Paraíba contribuiu com 79% seguido da Bahia com 15% da produção e São Paulo com 4%. Os EUA, maior produtor mundial da argila, deteve 38% da produção mundial em 2010, com 4.000.000 t. As reservas mundiais de bentonita são abundantes e por isso sua estimativa não vem sendo publicada pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (*United States Geological Survey* - USGS).

Graxas lubrificantes espessadas com argila bentonita são facilmente produzidas por mistura simples. Não há necessidade de aplicação de altas temperaturas como nas graxas feitas com espessante de sabão.

A facilidade no processo de produção, economia, e alto desempenho das graxas espessadas com argila bentonita, levaram a uma rápida exploração industrial dessa graxa, tornando-a a graxa não-saponifica mais utilizada no mundo. Essas graxas possuem alto ponto de derretimento, excelente resistência a água e longa vida útil para aplicação multiuso na indústria e em equipamentos automotivos. Contudo, elas geralmente não podem ser combinadas com graxas de lítio e sódio em aplicações em rolamentos de rolos e esferas em altas velocidades. A textura dessas graxas, geralmente, é lisa e polida (HANDBOOK, [200?]).

Argilas possuem características hidrofílicas, mas para aumentar suas possibilidades de aplicação, a natureza da argila pode ser modificada para hidrofóbica ou organofílica. Esta modificação pode ser realizada por diferentes técnicas: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, pilarização com cátions metálicos, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas, entre outras (BERGAYA; LAGALY, 2001; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

A modificação das argilas formam aglomerados de placas formados por forças polares e forças de van der Waals, entre essas

placas existem lacunas onde estão presentes cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , com função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008)

### 2.2.3 Aditivos

Aditivos são substâncias químicas adicionadas à graxa com o intuito de melhorar suas propriedades e desempenho.

Os aditivos podem funcionar por meio de interações físicas e químicas. Alguns aditivos permanecem inalterados quando o lubrificante é utilizado e outros podem sofrer degradação durante o uso, outros ainda devem sofrer alterações químicas durante o uso. Eles são largamente utilizados em diversos tipos de indústrias, incluindo alimentícias, de sabões e detergentes, farmacêutica, de tintas, plásticos, combustíveis e automotivas (RUDNICK, 2009).

Segundo Rudnick (2009) alguns critérios devem ser levados em consideração para a escolha de um componente químico como aditivo: a) *solubilidade* no óleo base utilizado na fabricação da graxa; b) *estabilidade* para garantir desempenho aceitável sobre a vida útil do produto lubrificante; c) *volatilidade*, baixa volatilidade é geralmente necessário para a maioria das aplicações de lubrificantes industriais; d) *compatibilidade*, os aditivos devem ser compatíveis com outros componentes do sistema; e) *odor*, deve ser aceitável para aplicações em particular, especialmente em processamento de alimentos; f) *atividade*, o aditivo deve possuir atividade funcional durante o tempo de vida da aplicação; g) *compatibilidade ambiental*, três questões devem ser consideradas neste item: biodegradabilidade do aditivo, gerenciamento do resíduo e toxicidade; h) *saúde e segurança* relacionada aos seres humanos que possuem contato com aditivos tanto na forma de matérias-primas, como componentes do produto final.

Os aditivos mais utilizados em graxas lubrificantes segundo Stachowiak e Batchelor (2006) são:

*Antioxidantes*: devem ser selecionados de acordo com cada tipo de graxa. A função principal deles é proteger a graxa durante a estocagem e aumentar sua vida útil, especialmente em aplicações com o uso de altas temperaturas.

*Inibidores de ferrugem e corrosão*: são adicionados à graxa para evitar que a mesma cause corrosão em rolamentos de máquinas. A função dos inibidores de corrosão é garantir proteção aos metais não ferrosos contra a corrosão, enquanto a função dos inibidores de ferrugem é proteger os metais ferrosos. Sob condições corrosivas e de

umidade a performance da maioria das graxas pode aumentar com a adição de inibidores de ferrugem. Atualmente a maioria das graxas multiuso já possuem esses inibidores.

*Aditivos de aderência:* são por vezes adicionados para conferir uma textura fibrosa e aumentar a coesão e aderência da graxa na superfície. Eles são usados, por exemplo, em lubrificação de engrenagens abertas.

*Aditivos antidesgaste e extrema pressão (EP):* aumentam, em geral, a capacidade de transporte de carga na maioria de rolamentos e engrenagens de contato. Aditivos de extrema pressão reagem com a superfície formando películas de proteção que previnem o contato metal com metal. Embora os aditivos EP sejam destinados a aumentar o desempenho das graxas, em alguns casos a temperatura de operação é demasiadamente baixa para que esses aditivos possam ser úteis.

#### **2.2.4 Graxa lubrificante de grau alimentício**

Graxas lubrificantes de grau alimentício são usadas em diversos equipamentos na indústria de processamento de alimentos, bem como em outros segmentos, como indústrias farmacêuticas, de rações e etc. Tais graxas podem lubrificar superfícies planas, rolamentos, juntas, ligações, esteiras, sistemas de lubrificação centralizado e caixas de engrenagens fechadas. As graxas lubrificantes de grau alimentício não só devem executar as mesmas funções técnicas de outros lubrificantes, como devem cumprir outros requisitos a) Resistir à degradação por alimentos, produtos químicos, água e vapor; b) Exibir um comportamento neutro em contato com elastômeros e materiais plásticos; c) Ser fisiologicamente inerte, inodoro, insípido, não tóxico e inofensivo (TURNER, 2007).

Atualmente, nos Estados Unidos, bem como em outros países, a Fundação Nacional de Sanitização (*National Sanitation Foundation - NSF*) gerencia um programa de avaliação de lubrificantes que reflete essencialmente o antigo plano do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (*United States Department of Agriculture - USDA*). Cada componente da formulação é submetida à NSF pelo fabricante do lubrificante, juntamente com uma documentação auxiliar. A formulação é revisada para verificar se está de acordo com a lista de substâncias permitidas da FDA (*Food and Drug Administration*) para graxas grau alimentício. A lista de substâncias permitidas para a fabricação de lubrificantes de grau alimentício está descrita nas Diretrizes de

Segurança no Código de Regulamentações Federais (*Code of Federal Regulations* - CFR) Título 21, §178.3570 (GEBARIN, 2009).

O USDA criou designações, muito utilizadas em todo o mundo, para lubrificantes de grau alimentício (WILLIAMSON, 2003; GEBARIN, 2009):

*Lubrificantes H1*: são lubrificantes de grau alimentício utilizados no ambiente de industrialização onde há alguma possibilidade de contato acidental com o produto alimentício. As formulações dos lubrificantes devem ser compostas unicamente por óleos base, espessantes e aditivos listados na norma 21 CFR 178.3570 citada acima.

*Lubrificantes H2*: são lubrificantes de grau alimentício utilizados em equipamentos e partes de maquinário onde não há possibilidade de contato acidental com o produto alimentício, lubrificantes H2 não possuem uma lista de ingredientes aceitáveis. Porém, eles não podem conter metais pesados como, antimônio, arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio ou selênio. Não devem conter também ingredientes que contenham substâncias carcinogênicas, mutagênicas, teratogênicas e ácidos minerais.

*Lubrificantes H3*: são lubrificantes de grau alimentício, tipicamente óleos comestíveis, usados para limpeza, prevenção de ferrugem em ganchos, carrinhos e equipamentos similares.

A aprovação de um novo lubrificante e seu registro em uma dessas categorias depende da lista de seus componentes.

No Brasil o órgão regulamentador de graxas lubrificantes de grau alimentício é o DIPOA (Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal) subordinado ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

### **2.2.5 Graxa lubrificante a partir de óleos vegetais**

Há poucos trabalhos na literatura científica a respeito de graxas lubrificantes desenvolvidas a partir de óleos vegetais.

Sánchez et al. (2008) e Núñez et al. (2012) avaliaram as propriedades reológicas, térmicas e morfológicas de graxas lubrificantes obtidas com óleo de mamona e espessante sabão de lítio. A partir das pesquisas eles também concluíram que graxas lubrificantes desenvolvidas com óleo vegetal de mamona possui propriedades similares e até melhores que graxas elaboradas com óleo mineral. Tendo como base os resultados obtidos, os autores ressaltam que óleos vegetais se tornam uma alternativa biodegradável para o desenvolvimento de lubrificantes.



Ainda Sánchez et al. (2011a) em outra pesquisa estudaram biolubrificantes produzidos a partir de óleos vegetais (óleo de soja e mamona), tendo como espessantes quitina, quitosana e derivados acilados. Os autores concluíram que a aplicação dos espessantes juntamente com os óleos, são potencialmente aplicáveis como uma alternativa biodegradável na produção de graxas lubrificantes, pois, os resultados encontrados para essas graxas foram semelhantes aos valores encontrado para graxas padrão.

## 2.3 Reologia e modelos reológicos

Reologia é definida como a Ciência da Deformação e Fluxo. Esta definição permitiria um estudo de todos os materiais capazes de deformar, mas os sólidos elásticos Hookeanos e os fluidos de Newton são considerados invariavelmente fora do âmbito da reologia e a ênfase, portanto é nesses materiais que compreendem os extremos clássicos (BOGER; WALTERS, 1993).

O nome reologia foi proposto por Bingham e Reiner baseando-se na máxima de Heráclito “panta rhei” (tudo flui). Mas a palavra reologia, portanto, é formada pelas raízes “rheo” (fluxo, corrente) e “logos” (estudo), ou seja, estudo do fluxo (BOTELLA, 2005).

Materiais que exibem tendência tanto elástica quanto viscosa sob determinadas variáveis são denominados viscoelásticos.

### 2.3.1 Fluidos newtonianos

O modelo de Newton assume que existe uma proporcionalidade direta entre o esforço aplicado e o gradiente de velocidade (Equação 2.1). A representação gráfica da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento se denomina curva de fluxo. Em um líquido newtoniano, a curva de fluxo é uma linha reta que inicia na origem. Outra maneira de representar o comportamento do fluxo é através das curvas de viscosidade, onde se representa a viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Para um líquido newtoniano a curva de viscosidade é uma reta paralela ao eixo das abscissas (BOTELLA, 2005).

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (2.1)$$

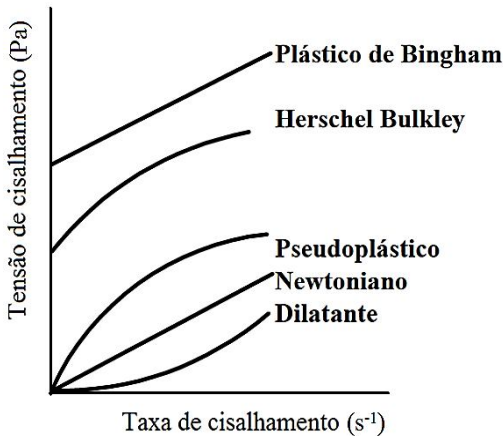
onde,  $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa);  $\mu$  = viscosidade (Pa.s);  $\gamma$  = taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

### 2.3.2 Fluidos não-newtonianos

As substâncias que não compreendem as propriedades de um fluido de Newton são conhecidas como não newtonianas. Geralmente, a viscosidade tende a diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento, este comportamento é conhecido como pseudoplasticidade, ou seja, quando existe uma tensão de escoamento definida, um valor limite mínimo onde inicia o fluxo. Contrariamente, quando a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento, o fluido apresenta um comportamento denominado dilatância (BOTELLA, 2005).

A Figura 2.4 mostra os formatos das curvas de fluxo dos distintos tipos de comportamentos reológicos.

Figura 2.4 – Curvas de fluxo características de diferentes comportamentos reológicos.



Fonte: Sharma, Mulvaney e Rizvi (2000).

Depois do modelo de Newton, o modelo mais simples para descrever o fluxo de um fluido inelástico é o modelo de Bingham definido pela Equação 2.2 (BOTELLA, 2005).

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

onde,  $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa);  $\tau_0$  = tensão inicial (Pa);  $\eta_p$  = viscosidade plástica de Bingham;  $\dot{\gamma}$  = taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

Entre os modelos matemáticos utilizados frequentemente para descrever o comportamento de substâncias não newtonianas segue a Lei da Potência, e pode ou não apresentar um termo de tensão inicial. O modelo de Ostwald-de-Waele (Equação 2.3) não possui o termo de tensão inicial já o de Harschel-Bulkley (Equação 2.4) possui a tensão.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.3)$$

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.4)$$

onde:  $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa);  $\tau_0$  = tensão inicial (Pa);  $K$  = índice de consistência ( $Pa \cdot s^n$ );  $\dot{\gamma}$  = taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ );  $n$  = índice de comportamento de fluxo (adimensional).  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ )

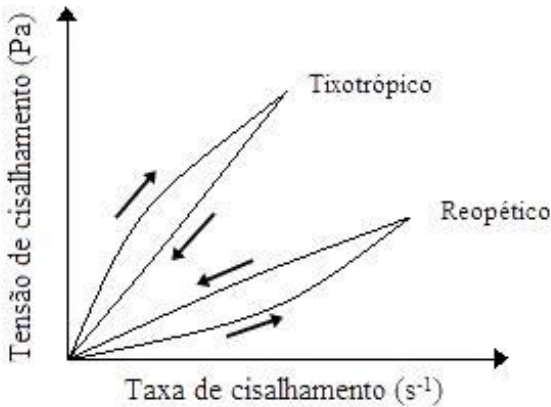
Segundo Botella (2005) outro modelo comumente usado para descrever a tensão de cisalhamento é o modelo de Casson (Equação 2.5).

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + K \cdot \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (2.5)$$

onde,  $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa);  $\tau_0$  = tensão inicial (Pa);  $K$  = índice de consistência ( $Pa \cdot s^n$ );  $\dot{\gamma}$  = taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

Em alguns fluidos não-newtonianos é frequente observar a dependência das substâncias ao tempo. Nos fluidos que possuem dependência com o tempo, as curvas de tensão vs. taxa de cisalhamento (ascendente e descendente) não seguem o mesmo caminho, formando uma curva de histerese, já nas substâncias que não apresentam dependência com o tempo essas curvas coincidem no trajeto (SATO, 2002).

Figura 2.5 – Curvas típicas de comportamentos tixotrópicos e reopéticos, substâncias reologicamente dependentes com tempo.



Fonte: adaptado de Botella (2005).

O comportamento do fluxo pode ser afetado de duas maneiras pelo tempo (tixotropia e reopexia).

Tixotrópicos são fluidos onde ocorre decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, a uma condição constante de temperatura e deformação. A mudança no comportamento reológico deve-se provavelmente às mudanças estruturais. Fluidos reopéticos são substâncias onde a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Este fenômeno raramente ocorre e tem complexidade elevada (FERREIRA, 2008).

### 2.3.3 Funções viscoelásticas lineares

Na caracterização da viscoelasticidade linear existem vários tipos de experimentos que determinam as relações entre tensão, deformação e tempo. Um dos testes mais importante são os testes dinâmicos e oscilatórios, devido à sua capacidade de caracterizar a conformação macromolecular e interações intermoleculares em soluções, estes testes são os mais utilizados para a caracterização reológica de graxas lubrificantes (FERREIRA, 2008; SÁNCHEZ et al., 2008; NÚÑEZ et al., 2012).

Nos ensaios oscilatórios a natureza dos componentes sólidos da solução é medido por meio do módulo de armazenamento  $G'$  que representa o módulo elástico do sistema, e a resposta do comportamento

líquido é descrito pelo módulo de perda  $G''$  que corresponde à resposta viscosa da solução (SUNTHAR, 2010). A unidade de ambos os módulos é pascal (Pa) e os valores dos parâmetros variam com a frequência ( $\omega$ ) aplicada, dada por  $2\pi f$ , onde  $f$ , é a frequência em hertz (Hz). No teste oscilatório os reômetros realizam os cálculos matemáticos necessários para a determinação dos módulos e apresentam os dados geralmente na forma de gráficos. Outros dados podem ser obtidos a partir dos dados do módulo de armazenamento e módulo de estocagem (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Parâmetros, e as equações correspondentes obtidos a partir dos dados dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ).

Parâmetro	Equação
Viscosidade dinâmica ( $\eta'$ )	$\eta' = G''/\omega$
Tangente de perda ( $\tan \delta$ )	$\tan \delta = G''/G'$
Módulo complexo ( $G^*$ )	$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$
Viscosidade complexa $ \eta^* $	$ \eta^*  = \left[ \eta' + \left( G'/\omega^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}$

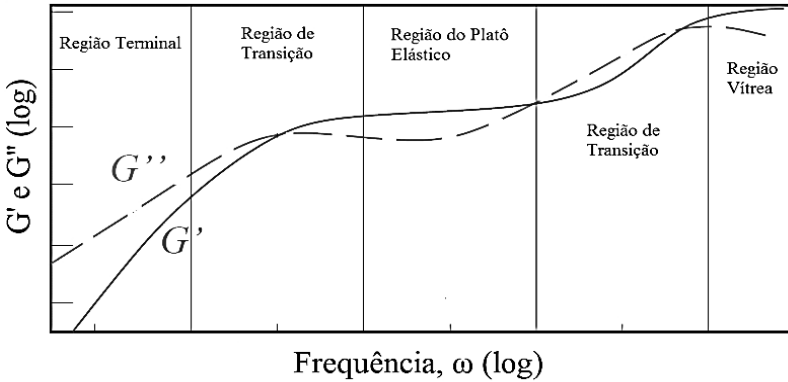
Fonte: adaptado de Barnes (2000).

O comportamento viscoelástico das soluções pode ser estudado baseado na dependência de  $G'$  e  $G''$  em função da frequência (MORRIS, 1995).

Um típico espectro viscoelástico de líquidos não-newtonianos está apresentado na Figura 2.6. À altas frequências, a resposta do material é vítrea. A resposta predominantemente elástica do material está localizada na região de platô elástico. Nesta região, o módulo de estocagem (elástico) é sempre maior que o módulo de perda (viscoso). O valor de  $G'$  no platô é conhecido como módulo de platô  $G_N^0$  e é uma importante propriedade no entendimento da dinâmica da solução, pois, reflete a estrutura molecular dos géis (ECKSTEIN et al., 1998).

À baixas frequências o comportamento é sempre viscoso. O comportamento da região terminal é característico de todos os materiais, incluindo os sólidos.

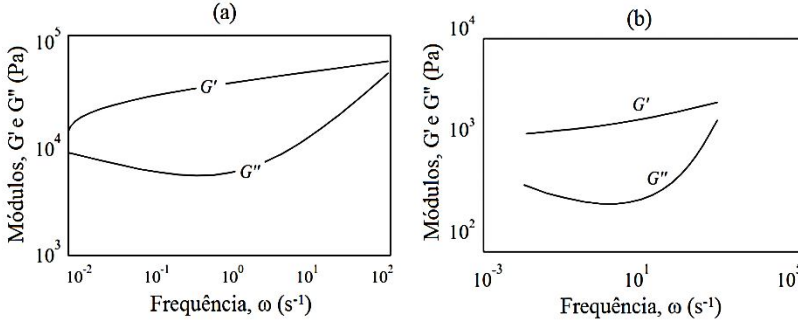
Figura 2.6 – As regiões do espectro viscoelástico de líquidos não newtonianos.



Fonte: Sunthar (2010).

A Figura 2.7 (a) mostra o gráfico dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e estocagem ( $G''$ ) vs. frequência ( $\omega$ ), em escala logarítmica, de graxa lubrificante à temperatura ambiente, e a Figura 2.6 (b) o mesmo gráfico característico para bentonita e polímero.

Figura 2.7 – Comportamentos oscilatórios (a) de graxa lubrificante a temperatura ambiente e (b) de bentonita e polímero.



Fonte: Barnes (2000).

### 2.3.2 Reologia da graxa lubrificante

A consistência das graxas lubrificantes depende do óleo e da quantidade de espessante. Duas graxas com consistência igual não necessariamente possuem o mesmo desempenho. A consistência é um fator importante da graxa, pois determina sua capacidade de

lubrificação, vedação, permanência no equipamento, bombeabilidade e capacidade de suportar a temperatura (AGUILLON, 1993).

A consistência das graxas se determina segundo o método ASTM D 217, conhecido como “cone de penetração de graxas lubrificantes”, estabelecido pelo NLGI (*National Lubricating Grease Institute*). Este método permite encontrar a consistência de uma graxa em condições de penetração, sem agitação (AGUILLON, 1993).

Materiais que exibem tendências tanto elástica quanto viscosa sob determinadas variáveis são denominados viscoelásticos. Existem equipamentos sofisticados para a caracterização reológica de graxas lubrificantes, o custo desses equipamentos é elevado e exige profissional qualificado para manuseio. Entretanto, outros métodos podem ser utilizados para a determinação das propriedades reológicas: a) viscosidade aparente (ASTM D 1092); b) medidas de propriedade de fluxo a altas temperaturas (ASTM D 3232); determinação da pressão de fluxo (DIN 51805).

Para medição exata das propriedades reológicas, são utilizados equipamentos modernos de tensão controlada. Para baixas taxas de cisalhamento, abaixo de  $1 \text{ s}^{-1}$ , é necessário um reômetro capaz de medir a viscosidade rotativa e oscilatória. O modo de oscilação permite também a medição da elasticidade do ângulo de fase,  $\delta$ , em conjunto com o módulo de cisalhamento complexo,  $G^*$ , informações importantes para a caracterização reológica de materiais (GOW, 2010).

Diversos autores utilizam ensaios oscilatórios, com representação nos gráficos de módulo de armazenamento ( $G'$ , Pa) e estocagem ( $G''$ , Pa) vs. frequência ( $\omega$ , rad/s) pra explicar o comportamento reológico de graxas lubrificantes (RUIZ-VIERA et al., 2006; SÁNCHEZ et al., 2008; SÁNCHEZ et al., 2011b; NÚÑEZ et al., 2012)

## 2.5 Referências

ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 15, p. 247–254, 2002.

AGUILLON, P. R. A. **Tribologia y lubricacion industrial y automotriz**. 2. ed. Bucaramanga: Lt Ochoa, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D28**: Standard Test Methods for Analysis of Lubricating Grease. West Conshohocken, 1981.

AMARASINGHE, B. M. W. P. K.; GANGODAVILAGE, N. C. Rice bran oil extraction in Sri Lanka: data for process equipment design. **Food and Bioproducts Processing**, v. 82, p. 54–59, 2004.

BARNES, H.A. **A handbook of elementary rheology**. University of Wales: Wales, 2000.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, p. 1–3, 2001.

BOGER, D.V.; WALTERS, K. **Rheological Phenomena in Focus**, Amsterdam: Elsevier, 1993. p. 156.

BOTELLA, R.M. **Reología de suspensiones cerâmicas**. Madrid: CSIC, 2005. p. 325.

BUCCI, R.; MAGRI, A.D.; MAGRI, A.L.; MARINI, F. Comparison of three spectrophotometric methods for the determination of  $\gamma$ -oryzanol in rice bran oil. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, p. 1254–1259, 2003.

CALHEIROS, M. N. **Extração de orizanol da borra de neutralização do óleo de farelo de arroz**. 2007. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHTOUROU, M.; FRIKHA, M. H.; TRABELSI, M. Modified smectitic Tunisian clays used in the formulation of high performance lubricating greases. **Applied Clay Science**, v. 32, p. 210–216, 2006.

CHOTIMARKORN, C.; BENJAKUL, S.; SILALAI, N. Antioxidative effects of rice bran extracts on refined tune oil during storage. **Food Research International**, v. 41, p. 616–622, 2008.

CHOTIMARKORN, C.; SILALAI, N. Addition of rice bran oil to soybean oil during frying increases the oxidative stability of the fried dough from rice flour during storage. **Food Research International**, v. 41, p. 308–317, 2008.



COUSSEAU, T. **Análise comparativa do comportamento de massas lubrificantes num rolamento axial de esferas**. 2009. 189 p. Tese (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2009.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **Bentonita**. 2010. Disponível em: <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6358](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6358)>. Acesso em: 05 outubro 2012.

ECKSTEIN, A.; SUHM, J.; FRIEDRICH, C.; MAIER, R.; SASSMANNSHAUSEN, J.; BOCHMANN, M.; MU LHAUPT. M. Determination of Plateau Moduli and Entanglement Molecular Weights of Isotactic, Syndiotactic, and Atactic Polypropylenes Synthesized with Metallocene Catalysts. **Macromolecules**, v. 31, p. 1335-1340,1998.

ERHAN, S. Z.; SHARMA; B.K.; PEREZ, J.M. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 24, p. 292–299, 2006.

FERREIRA. G.M. **Estudo das propriedades reológicas do sistema polpa de cupuaçu – biopolímeros**. 2008. 120 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES – FAO. **Rice Market Monitor**. 2011. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/014/am945e/am945e00.pdf>>. Acesso em: 06 outubro 2012.

GEBARIN, S. The basic of food-grade lubricants. **Machinery Lubrication**, Tulsa, jan. 2009.

GOW, G. Lubricating Grease. In: MORTIER, R. M.; FOX, M. F.; ORSZULIK, S. T. (Eds.) **Chemistry and Technology of Lubricants**. Springer, 2010. p. 411-432.

GRIST, D.H. **Rice**. London: Longman, 1985.

GUARDIOLA, F.; CODONY, R.; ADDIS, P. B.; RAFECAS, M.; BOATELLA, J. Biological effects of oxysterols: Current status. **Food and Chemical Toxicology**, v. 34, p. 193–211, 1996.

GUTIÉRREZ, M. A. **Quality evaluation of cheddar cheese containing gamma-oryzanol**. 2004. 153 p. Thesis (Degree of Master of Science) - The Department of Food Science, Chemical Engineering, Universidad de San Carlos de Guatemala, 2004.

HANDBOOK of lubricants, greases and petrochemicals technology. Main Road: EIRI, [200?]. p. 251.

HANMOUNGJAI, P.; PYLE, L.; NIRANJAN, K. Aqueous extraction of rice bran oil. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 75, p. 348–352, 2000.

ISHCHUK, Y. L. **Lubricating Grease: Manufacturing Technology**. New Delhi: NEW AGE INTERNATIONAL (P) LIMITED, PUBLISHERS, 2005. 224 p.

JESUS, S. P. **Recuperação de  $\gamma$ -orizanol a partir de resíduo da indústria de óleo de arroz utilizando extração supercrítica: avaliação de parâmetros de processo e caracterização dos extratos**. 2010. 144 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

JESUS, S. P.; GRIMALDI, R.; HENSE, H. Recovery of  $\gamma$ -oryzanol from rice bran oil byproduct using supercritical fluid extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, p. 149–155, 2010.

KENNEDY, G.; BURLINGAME, B.; NGUYEN, N. Nutrient impact assessment of rice in major rice-consuming countries. **International Rice Commission Newsletter**, v. 51, p. 33-42, 2002.

KRISHNA, A. G. G. Nutritional components of rice bran oil in relation to processing. **Lipid Technology**, v. 14, p. 80–84, 2002.

KUSUM, R.; BOMMAYYA, H.; FAYAZ PASHA, P.; RAMACHANDRAN, H. D. Palm oil and rice bran oil: Current status

and future prospects. **International Journal of Plant Physiology and Biochemistry**, v. 3, p. 125-132, 2011.

LAKKAKULA, N. R.; LIMA, M.; WALKER, T. Rice bran stabilization and rice bran oil extraction using ohmic heating. **Biosource Technology**, v. 92, p. 157 – 161, 2004.

LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. Argila – Bentonita. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (Eds) **Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações**. CETEM/MCT, 2008. p. 239 – 253.

MCCASKILL, D. R.; ZHANG, F. Use of rice bran oil in foods. **Food Technology**, v. 53, p. 50-52, 1999.

MIRA, N.V.M.; MASSARETTO, I.L.; PASCUAL, C.S.C.I.; MARQUEZ, U.M.L. Comparative study of phenolic compounds in different Brazilian rice (*Oryza sativa* L.) genotypes. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, p. 405–409, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. 3 ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1993. 179 p.

MORRIS, E. R. **Food polysaccharides and their applications**. New York: MarcelDekker, 1995.

NAGENDRAMMA, P.; KAUL, S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 764– 774, 2012.

NARAYAN, A.V.; BARHATE, R.S.; RAGHAVARAO, K.S.M.S. Extraction and Purification of Oryzanol from Rice Bran Oil and Rice Bran Oil Soapstock. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 8, p. 663–670, 2006.

NÚÑEZ, N.; MARTÍN-ALFONSO, J. E.; VALENCIA, C.; SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M. Rheology of new green lubricating grease formulations containing cellulose pulp and its methylated derivative as thickener agents. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 500– 507, 2012.

ORTHOEFER, F. T. Rice bran oil. In: SHAHIDI, F. (Ed). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New York: John Wiley & Sons, 2005. p. 465 – 489.

PAIVA, L. B; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213 – 226, 2008.

PAIVA, L. B; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8–24, 2008.

PAUCAR-MENACHO, L.M.; SILVA, L. H.; SANT'ANA, A. S.; GONÇALVES, L. A. G. Refining of rice bran oil (*Oryza sativa* L.) to preserve  $\gamma$ -oryzanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, p. 45–53, 2007.

PRABHAKAR, J.V.; VENKATESH, K.V.L. Chemical stabilization of rice bran. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, p. 644-646, 1986.

POURALI, O.; ASGHARI, F.S.; YOSHIDA, H. Simultaneous rice bran oil stabilization and extraction using sub-critical water medium. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 510–516, 2009.

RODRIGUES, C.E.E.; PESSÔA FILHO, P. A.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium for the system RBO+fatty acids+etanol+water+ $\gamma$ -oryzanol+tocols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, p. 271-283, 2004.

RODRIGUES, C.E.C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. 2011. 172 p. Tese (Livre Docência) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

RUDNICK, L.R. **Lubricants Additives: Chemistry and Applications**. 2 ed. Delaware: CRC Press, 2009. 796 p.

RUIZ-VIERA, M.J.; DELGADO, M.A.; FRANCO, J.M.; GALLEGOS, C. Evaluation of wall slip effects in the lubricating grease/air two-phase

flow along pipelines. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 139, p. 190-196, 2006.

SÁNCHEZ, R.; FRANCO, J. M.; DELGADO, M. A.; VALENCIA, C.; GALLEGOS, C. Effect of thermo-mechanical processing on the rheology of oleogels potentially applicable as biodegradable lubricating greases. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, p. 1073–1082, 2008.

SÁNCHEZ, R.; FRANCO, J. M.; DELGADO, M. A.; VALENCIA, C.; GALLEGOS, C. Rheological and mechanical properties of oleogels based on castor oil and cellulosic derivatives potentially applicable as bio-lubricating greases: Influence of cellulosic derivatives concentration ratio. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, p. 705-711, 2011a.

SÁNCHEZ, R.; STRINGARI, G.B.; FRANCO, J.M.; VALENCIA, C.; GALLEGOS, C. Use of chitin, chitosan and acylated derivatives as thickener agents of vegetable oils for bio-lubricant applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 705–714, 2011b.

SATO, A.C.K. **Influência do tamanho de partículas no comportamento reológico da polpa de jaboticaba**. 2005. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SHARMA, S. K., MULVANEY, S.J., RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering theory and laboratory experiments**. United States of America: Wiley-Interscience, 2000. p. 348.

SILVA, A. R. V; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.2, p. 26-35, 2008.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. 3 ed. p. 51-101, 2006.

SUNTHAR, P. Polymer Rheology. In: DESHOANDE, A.; KRISHNAN, J.M.; KAMUR, P.B. (Eds). **Rheology of Complex Fluid**. Berlin: Springer Science+Business Media, 2010. p. 171 – 191.

SUH, M. H.; YOO, S. H.; LEE, H. G. Antioxidative activity and structural stability of microencapsulated  $\gamma$ -oryzanol in heat-treated lards. **Food Chemistry**, v. 100, p. 1065–1070, 2007.

ŠTĚPINA, V.; VESELÝ, V. **Lubricants and Special Fluids: Tribology Series**. Elsevier, 1992. p. 1-704.

TURNER, D. Food-grade grease. **Machinery Lubrication**, Tulsa, nov. 2007.

TYAGI, K.; ANSARI, M.A.; TYAGI, S.; TYAGI, A. A novel process for physically refining rice bran oil through degumming. **Advances in Applied Science Research**, v. 3, p. 1435-1439, 2012.

YASUKAWA, K.; AKIHISA, T.; KIMURA, Y.; TAMURA, T.; TAKIDO, M. Inhibitory effect of cycloartenyl ferulate, a component of rice bran, on tumor promotion in two stage carcinogenesis in mouse skin. **Biological Pharmaceutical Bulletin**, v. 21, p. 1072–1076, 1998.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.

WILLIAMSON, M. Understanding food-grade lubricants. **Machinery Lubrication**, Tulsa, jan. 2003.

ZULLAIKAH, S.; LAI, C-C.; VALI, S. R.; JU, Y-H. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1889–1896, 2005.

## CAPÍTULO 4: PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS ÓLEOS E DO RESÍDUO DA DESTILAÇÃO DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE ÓLEO DE ARROZ (*ORYZA SATIVA* L.)

Este capítulo foi publicado em formato de artigo científico<sup>1</sup> no idioma inglês no periódico internacional *Industrial Crops and Products* (Fator de Impacto: 2,469) com o título “*Rheological properties of rice bran (Oryza sativa L.) oils processing and soapstock distillation residue*”.

### RESUMO

O processo de extração de óleos envolve diferentes temperaturas e o conhecimento da viscosidade é necessário para os cálculos do processo com o objetivo de projetar e desenvolver equipamentos apropriados. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da temperatura (30, 45, 60, 75, 90 °C) na viscosidade de óleos (óleo bruto e óleo degomado) das etapas iniciais do processamento de óleo de arroz (*Oryza sativa* L.) e avaliar o mesmo efeito sobre o resíduo da destilação da borra de neutralização do óleo de arroz (RDBN). As propriedades reológicas dos óleos foram determinadas utilizando um viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos, com um banho termostático acoplado ao equipamento. Os valores de viscosidade encontrados a uma taxa de cisalhamento constante (40 s<sup>-1</sup>) e 30 °C foram 0,1240; 0,0699 e 0,1720 Pa.s para óleo bruto, óleo degomado e RDBN, respectivamente. Os modelos de Bingham e Casson foram ajustados aos dados dos diagramas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento, com exceção do RDBN onde somente o modelo de Bingham foi utilizado para o ajuste. Para o ajuste das curvas dos diagramas de tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento foram utilizados os modelos de Newton e Ostwald-de-Waele. Com exceção do óleo bruto, os outros ajustes obtiveram um coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) maior que 0,97, indicando um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais. Baseado no grau de redução da viscosidade (GRV) encontrou-se que a viscosidade dos óleos decresce aproximadamente 90% de 30 a 90 °C e o modelo de Andrade obteve um bom ajuste aos dados dos diagramas de viscosidade vs. temperatura. Finalmente, a partir dos dados pode verificar que a

---

<sup>1</sup> ANTUNES, S.A; LANZA, M.; HENSE, H. Rheological properties of rice bran (*Oryza sativa* L.) oils processing and soapstock distillation residue. **Industrial crops and products**, v. 46, p. 111-116, 2013.

viscosidade dos três óleos decresce com o aumento da temperatura, e o RDBN possui a maior viscosidade entre os óleos estudados, seguido pelo óleo bruto e o óleo degomado. Não foi encontrada relação entre o grau de instauração dos ácidos graxos com a viscosidade dos óleos.

**Palavras-chave:** Processamento do óleo de arroz; viscosidade; modelos reológicos.

#### 4.1 Introdução

Óleo de arroz (*Oryza sativa* L.), também conhecido como óleo do farelo de arroz, é usado extensivamente nos países asiáticos como, Japão, Coreia, China, Taiwan, Tailândia e Paquistão, devido ao seu sabor e odor sutis (KAHLON et al., 1992; FERREIDON, 2005).

Segundo dados da FAO (2011) o Brasil é o nono produtor mundial de arroz, destacando-se por ser o único país não-asiático entre os dez maiores produtores.

A importância dos óleos vegetais vem aumentando, não somente para fins nutricionais, mas também como matéria prima para uma vasta gama de produtos industriais, incluindo, biocombustíveis, cosméticos e biolubrificantes (IBEMESI, 1993; FOIDL et al., 1996; EROMOSELE; PASCHAL, 2003).

A viscosidade dos óleos vegetais é afetada por inúmeros fatores. Estes fatores incluem propriedades físico-químicas dos óleos como, densidade, peso molecular, ponto de fusão e o grau de instauração (IGWE, 2004). Porém o fator que mais afeta a viscosidade dos óleos é a temperatura. A viscosidade dos óleos e gorduras decresce linearmente com o aumento da temperatura (IGWE, 2004; KIM et al., 2010).

Alguns estudos da influência da temperatura na viscosidade de óleos puros foram reportados na literatura (EROMOSELE; PASCHAL, 2003; HASAN et al., 2010; KIM et al., 2010; QUINCHIA et al., 2010). Porém, há uma deficiência na literatura científica a cerca da influência da temperatura na viscosidade em diferentes etapas do processamento dos óleos em geral.

O processo de extração de óleos envolve diferentes temperaturas e o conhecimento da viscosidade se faz necessário para o projeto e desenvolvimento de equipamentos e processos (BROCK et al., 2008), por exemplo, a degomagem, uma etapa do processo de purificação dos



óleos, é realizada de 60 a 70 °C, com agitação de 20 a 30 min (ZIN, 2006).

Uma das aplicações do subproduto da neutralização do óleo do farelo de arroz é a produção de ácidos graxos do arroz. Neste caso, a borra é acidificada e os ácidos graxos são obtidos através de destilação a vácuo (DAS et al., 1998; JESUS, 2010). Este processo tem como resíduo a calda da destilação, ou o resíduo da destilação da borra de neutralização do óleo de arroz (RDBN). Este resíduo possui grande potencial de uso na indústria alimentícia e farmacêutica, pois é rico em ácidos graxos e  $\gamma$ -orizanol, poderoso antioxidante presente no arroz (JESUS, 2010). Portanto, o estudo da viscosidade do RDBN pode auxiliar no estudo e desenvolvimento de projetos para sua aplicação industrial.

Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da temperatura na viscosidade de óleos (óleo bruto e óleo degomado) das etapas iniciais do processamento de óleo de arroz (*Oryza sativa* L.) e avaliar o mesmo efeito sobre o resíduo da destilação da borra de neutralização do óleo de arroz (RDBN).

## 4.2 Materiais e métodos

### 4.2.1 Caracterização da matéria prima

Os óleos (óleo bruto, óleo degomado e RDBN) foram gentilmente cedidos pela empresa IRGOVEL Ltda (Pelotas/RS, Brasil) e estocados em refrigerador doméstico ( $2 \pm 1$  °C e  $50 \pm 5$  % umidade relativa – Freezer 220, Consul, Joinville/SC, Brasil) até o momento das análises.

As análises físico-químicas foram realizadas segundo os métodos descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2005) e a Sociedade Química Americana de Óleos (*American Oil Chemists' Society* - AOCS, 1990): acidez em ácido oleico (IAL 325/IV), densidade a 25 °C (AOCS Cc 10a - 25), insolúveis em éter (AOCS Ca 3a-46), lipídios (IAL 032/IV), índice de refração a 40 °C (AOCS Cc 7 - 25) e pH (IAL 017/IV).

O perfil de ácidos graxos foi analisado por cromatografia gasosa de acordo com método n° 996.06 (AOAC, 1998 – Method Ce 1F 96) da Sociedade Química Americana de Óleos (*American Oil Chemists' Society*).

## 4.2.2 Medidas reológicas

As propriedades reológicas dos óleos foram determinadas em um viscosímetro rotacional com cilindros concêntricos (geometria NV) modelo VT 550 Thermo Haake DC 10 (Thermo Fisher Scientific, Califórnia, USA). As medidas foram realizadas às temperaturas de 30, 45, 60, 75 e 90 °C ( $\pm 0,5$  °C) ajustadas por um banho termostático (DC 30, Thermo Fisher Scientific, Califórnia, USA) acoplado ao viscosímetro. Os dados de taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento e viscosidade foram fornecidos diretamente pelo equipamento. As análises reológicas foram obtidas com uma taxa de cisalhamento de 0 a 700  $s^{-1}$  (curva ascendente) e de 700 a 0  $s^{-1}$  (curva descendente), com o tempo de 3 minutos para cada curva. Os valores utilizados para o ajuste dos modelos aos dados são relacionados à curva descendente da taxa de cisalhamento.

As curvas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento foram ajustadas utilizando os modelos de Bingham e Casson, com exceção do óleo bruto onde somente o modelo de Bingham obteve um bom ajuste. Os dados experimentais das curvas de tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento foram ajustados com os modelos de Newton e Ostwald-de-Waele. Os ajustes dos modelos foram realizados através do software Haake Rheowin 3 (Thermo Fisher Scientific, Califórnia, USA).

## 4.2.3 Análise estatística

Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey (ao nível de 5% de significância) com o auxílio do software Assisat 7.6 (2011).

## 4.3 Resultados e discussão

### 4.3.1 Caracterização da matéria prima

O perfil de ácidos graxos dos três óleos estudados está apresentado na Tabela 4.1. O óleo bruto, óleo degomado e RDBN (resíduo da destilação da borra de neutralização) possuem composição de ácidos graxos similares e são compostos principalmente por ácido palmítico (C 16:0), ácido oleico (C 18:1*n*-9 *cis*) e ácido linoleico (C 18:2*n*-6 *cis*), juntos eles compreendem mais de 90% dos triglicerídeos

de cada óleo. Os resultados encontrados foram similares aos de Paucar-Menach et al. (2007) para óleo de arroz.

Pode-se observar que alguns ácidos graxos do RDBN tiveram a sua estrutura transformada de *cis* para *trans*, isto ocorreu devido as reações químicas do processo e a alta temperatura usada na destilação para obtenção dos ácidos graxos através da borra de neutralização (JESUS, 2010). A similaridade do perfil de ácidos graxos do óleo do RDBN com os outros óleos envolvidos no processamento do óleo de arroz, o torna uma fonte alternativa de importantes componentes como o ômega 9 (C 18:1*n*-9 *cis*) e ômega 6 (C 18:2*n*-6 *cis*), presente em, respectivamente, 40 e 33% do RDBN.

Tabela 4.1 – Perfil dos ácidos graxos do óleo bruto, óleo degomado e RDBN.

Ácidos graxos	Teor de ácidos graxos (g/100g)		
	Óleo bruto	Óleo degomado	RDBN
C 14:0	0,22	0,20	0,20
C 16:0	19,71	19,60	17,70
C 16:1	0,15	0,10	0,10
C 18:0	1,56	1,50	1,80
C 18:1 <i>n</i> -9 <i>cis</i>	39,43	39,30	40,30
C 18:1 <i>n</i> -9 <i>trans</i>	-	-	0,20
C 18:2 <i>n</i> -6 <i>cis</i>	35,00	34,60	33,00
C 18:2 <i>n</i> -6 <i>trans</i>	-	-	0,50
C 18:3 <i>n</i> -3 <i>cis</i>	1,76	1,80	1,20
C 18:3 <i>n</i> -3 <i>trans</i>	-	-	0,20
C 18:3 <i>n</i> -6	0,67	0,70	1,30
C 20:1	0,47	0,50	0,70
C 20:3 <i>n</i> -6	0,36	0,30	0,70
C 21:0	-	-	0,20
C 22:6 <i>n</i> -3	-	0,10	0,40
C 24:0	0,67	-	-
∑ AGS <sup>1</sup>	22,16	21,20	19,90
∑ AGM <sup>2</sup>	40,05	39,60	41,10
∑ AGP <sup>3</sup>	37,79	37,30	36,60

<sup>1</sup> ácidos graxos saturados; <sup>2</sup> ácidos graxos monoinsaturados ; <sup>3</sup> ácidos graxos poli-insaturados.

A Tabela 4.2 mostra a caracterização físico-química do óleo bruto, óleo degomado e resíduo da destilação da borra de neutralização (RDBN).

A acidez, ou ácidos graxos livres, é um dos parâmetros mais importantes para demonstrar a qualidade dos óleos. De acordo com Fereidoon (2005) o óleo de arroz bruto contém 2 – 4% de ácidos graxos livres. A maior acidez encontrada foi para o óleo degomado (13,45 g/100 g), seguido pelo óleo bruto (11,20 g /100 g) e RDBN (7,00 g/100 g). O RDBN provem da borra de neutralização do óleo de arroz por esse motivo ele contém o menor teor de ácidos graxos livres entre os três óleos estudados. Tanto o óleo bruto quanto o óleo degomado são retirados de etapas anteriores a de neutralização, que tem o objetivo de neutralizar os ácidos graxos livres.

A massa específica (densidade) é uma das características físicas mais importantes de qualquer substância, ela é a medida de massa por unidade de volume da substância. Um fato concreto é que a densidade dos óleos vegetais decresce linearmente com o aumento da temperatura (ESTEBAN et al., 2012). A densidade a 25 °C de óleo bruto, óleo degomado e RDBN, foram, respectivamente, 0,923, 0,919, 0,933 g/cm<sup>3</sup>. Brock et al. (2008) encontraram o valor de densidade de 0,877 g/cm<sup>3</sup> para óleo de arroz refinado comercial.

A análise de impurezas insolúveis em éter determina a quantidade de substâncias orgânicas insolúveis em éter de petróleo, o valor encontrado para óleo bruto foi de 0,305 g/100 g e para óleo degomado e RDBN foram encontrados valores <0,1 g/100 g, o que indica que o processo de degomagem retira boa parte das impurezas (material insolúvel em éter) contidas no óleo bruto.

Os valores de lipídios presente nas amostras foram de 99,65% para o óleo bruto e 100% para o degomado e RDBN, fato que confirma a retirada de impurezas, como fosfolipídios, proteínas e coloides, na etapa de degomagem.

O mesmo índice de refração a 40 °C (1,466) foram encontrados para o óleo bruto e óleo degomado, não foi possível realizar esta análise no RDBN devido ao elevado valor da densidade do material. Os valores de pH encontrados foram de 4,5 para o óleo bruto e degomado e 5,4 para RDBN.

Tabela 4.2 – Caracterização físico-química do óleo bruto, óleo degomado e resíduo da destilação da borra de neutralização (RDBN).

Análise	Óleo					
	Óleo bruto <sup>1</sup>	DP	Óleo degomado <sup>1</sup>	DP	RDBN <sup>1</sup>	DP
Ácidos graxos livres (em ácido oleico - g/100 g)	11,20 <sup>b</sup>	0,00	13,45 <sup>a</sup>	0,07	7,00 <sup>c</sup>	0,00
Densidade a 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0,923 <sup>b</sup>	0,000	0,919 <sup>c</sup>	0,000	0,933 <sup>a</sup>	0,000
Impurezas insolúveis em éter (g/100 g)	0,305	0,015	<0,1	-	<0,1	-
Lipídios (%)	99,65 <sup>a</sup>	0,25	100,00 <sup>a</sup>	0,00	100,00 <sup>a</sup>	0,00
Índice de refração a 40 °C	1,466 <sup>a</sup>	0,000	1,466 <sup>a</sup>	0,000	nd	-
pH	4,5 <sup>b</sup>	0,0	4,5 <sup>b</sup>	0,0	5,4 <sup>a</sup>	0,0

<sup>1</sup>Letras iguais em uma mesma linha significam que não houve diferença significativa entre os resultados ( $p < 0,05$ ); nd – não detectado; DP – Desvio Padrão.

### 4.3.2 Modelos reológicos

Existem diversos dados na literatura referente ao efeito da temperatura na viscosidade de óleos refinados, mas não foram encontrados estudos a respeito de óleos de diferentes etapas do processamento do óleo de arroz (*Oryza sativa* L.).

Quatro modelos reológicos foram investigados no estudo: Bingham e Casson para viscosidade e Newton e Ostwald-de-Waele para tensão de cisalhamento. A escolha dos modelos foi baseada nos melhores ajustes obtidos no programa software Haake Rheowin 3 (Thermo Fisher Scientific, Califórnia, USA).

As equações (4.1) e (4.2) mostram, respectivamente, as equações de Bingham e Casson para viscosidade ( $\eta$ ):

$$\eta = \eta_p + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (4.1)$$

onde:  $\eta_p$  é a viscosidade plástica de Bingham em Pa.s;  $\tau_0$  tensão de cisalhamento inicial (Pa); e  $\dot{\gamma}$  taxa de cisalhamento em s<sup>-1</sup>.

$$\eta = \sqrt[n]{\left(\frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}\right)^n + (\eta_p)^n} \quad (4.2)$$

onde:  $\eta_p$  é a viscosidade plástica de Casson em (Pa.s)<sup>n</sup>;  $\tau_0$  tensão de cisalhamento inicial em (Pa)<sup>n</sup>;  $\dot{\gamma}$  taxa de cisalhamento em s<sup>-1</sup>;  $n$  índice de comportamento (adimensional).

As equações de Newton (4.3) e Ostwald-de-Waele (4.4) para tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) estão descritas abaixo:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (4.3)$$

onde:  $\eta$  é a viscosidade newtoniana em Pa.s; e  $\dot{\gamma}$  taxa de cisalhamento em s<sup>-1</sup>.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (4.4)$$

onde:  $K$  é o índice de consistência em Pa.s<sup>n</sup>;  $\dot{\gamma}$  taxa de cisalhamento em s<sup>-1</sup>; e  $n$  índice de comportamento (adimensional).

A Tabela 4.3 mostra os parâmetros reológicos obtidos do ajuste de curva da viscosidade com os modelos de Bingham e Casson e dos ajustes de curva da tensão de cisalhamento com os modelos de Newton e Ostwald-de-Waele para os três óleos estudados a diferentes temperaturas.

Com exceção do óleo bruto, todos os outros ajustes dos dados experimentais obtiveram um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) maior que 0,97, indicando um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais. Devido ao alto grau de impurezas (ceras, fosfolipídios, proteínas) no óleo bruto, houve imprecisão, segundo o  $R^2$ , no ajuste das curvas aos dados experimentais com o modelo de Casson, sendo assim, os dados não foram fornecidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros dos modelos de viscosidade ( $\eta$ ) de Bingham e Casson e parâmetros dos modelos de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) de Newton e Ostwald-de-Waele para o óleo bruto, óleo degomado, e o resíduo da borra de neutralização (RDBN) a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Parâmetros dos modelos de viscosidade ( $\eta$ )								Parâmetros dos modelos de tensão de cisalhamento ( $\tau$ )				
	Bingham				Casson				Newton		Ostwald-de-Waele		
	$\eta_p$	$\tau_0$	$R^2$		$\tau_0$	n	$\eta_p$	$R^2$	$\eta$	$R^2$	K	n	$R^2$
<b>Óleo bruto</b>													
30	0,087	0,769	0,95	na	na	na	na	0,089	1,00	0,106	0,971	1,00	
45	0,043	0,992	0,84	na	na	na	na	0,044	1,00	0,043	1,002	1,00	
60	0,024	-0,132	0,61	na	na	na	na	0,024	0,99	0,022	1,014	0,99	
75	0,013	0,040	0,56	na	na	na	na	0,014	0,99	0,013	1,007	0,99	
90	0,010	-0,071	0,50	na	na	na	na	0,009	0,98	0,009	1,008	0,98	
<b>Óleo degomado</b>													
30	0,059	0,179	1,00	0,142	0,500	0,047	1,00	0,059	1,00	0,063	0,991	1,00	
45	0,034	0,035	1,00	0,023	0,500	0,030	1,00	0,033	1,00	0,034	0,996	1,00	
60	0,020	0,051	1,00	0,039	0,500	0,016	1,00	0,019	0,99	0,022	0,978	0,99	
75	0,013	0,072	1,00	0,061	0,500	0,010	1,00	0,013	0,98	0,015	0,981	0,98	
90	0,009	0,036	1,00	0,029	0,500	0,007	1,00	0,008	0,97	0,011	0,969	0,97	
<b>RDBN</b>													
30	0,153	0,355	1,00	0,272	0,500	0,127	1,00	0,152	1,00	0,167	0,986	1,00	
45	0,071	0,033	1,00	0,173	0,500	0,067	1,00	0,071	1,00	0,071	1,002	1,00	
60	0,035	0,143	1,00	0,118	0,500	0,027	1,00	0,035	1,00	0,038	0,985	1,00	
75	0,022	0,108	1,00	0,090	0,500	0,016	1,00	0,022	1,00	0,026	0,971	1,00	
90	0,015	0,036	1,00	0,027	0,500	0,012	1,00	0,015	0,99	0,017	0,984	0,99	

na – não avaliado.

### 4.3.3 Efeito da temperatura na viscosidade

Fluidez é um efeito da temperatura. A temperatura tem um forte efeito na viscosidade e no comportamento viscoso de óleos e gorduras (HASAN et al., 2010)

Para compreender a redução da viscosidade perante aumento da temperatura, foi calculado o grau de redução da viscosidade (GRV) e

aplicou-se o modelo de Andrade aos dados experimentais de viscosidade vs. temperatura.

O grau de redução da viscosidade (GRV) foi calculado utilizando a Equação 4.5 citada por Ghannam e Esmail (2006):

$$GRV\% = (\eta_r - \eta_c) * \frac{100}{\eta_r} \quad (4.5)$$

onde:  $\eta_r$  é a viscosidade da amostra a taxa de cisalhamento de  $40 \text{ s}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  em Pa.s, e  $\eta_c$  é a viscosidade correspondente a taxa de cisalhamento a  $40 \text{ s}^{-1}$  a temperatura correspondente em Pa.s.

A Tabela 4.4 além de mostrar os valores de GRV para os óleos estudados mostra ainda as viscosidades a uma taxa de cisalhamento constante ( $40 \text{ s}^{-1}$ ) nas diferentes temperaturas estudadas  $30, 45, 60, 75$  e  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ao longo da faixa de temperatura analisada é possível notar um aumento significativo no GRV%, ou seja, há um decréscimo nas viscosidades de aproximadamente 90%, para os três óleos à medida que a temperatura passa de  $30$  para  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Isso se deve a diversas razões, a primeira delas é o forte efeito da temperatura na viscosidade dos componentes presentes nos óleos, como ceras, fosfolipídios, proteínas etc, já que trata-se de óleos não refinados. A segunda razão é que o aumento da temperatura pode causar destruição nas estruturas ordenadas dos componentes presentes nos óleos, e conseqüentemente reduzir a viscosidade (KHAN, 1996; SANTOS et al., 2005; HANSAN et al., 2010).

O RDBN possui a maior viscosidade em todas as temperaturas entre os três óleos analisados, seguido pelo óleo bruto e por último o óleo degomado, indicando que o grau de impurezas do óleo é determinante no valor da viscosidade obtida. Brock et al. (2008) encontrou valores similares ao óleo degomado para óleo refinado de arroz (a uma taxa de cisalhamento constante de  $40 \text{ s}^{-1}$ )  $0,0738; 0,0505; 0,0343; 0,0245; 0,0192$  e  $0,0142$  Pa.s a, respectivamente,  $20, 30, 40, 50, 60$  e  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Santos et al. (2005) encontrou valores para óleo de arroz refinado de  $0,0141; 0,0706; 0,0392; 0,0211$  e  $0,0127$  Pa.s a, respectivamente,  $10, 25, 40, 60$  e  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de cisalhamento constante de  $68 \text{ s}^{-1}$ .

Os valores da viscosidade do óleo refinado de arroz se aproximam mais ao óleo degomado, pois, na degomagem são retirados os fosfolipídios, proteínas e coloides presentes no óleo bruto (ZIN,



2006; JESUS, 2010), devido à presença desses elementos a viscosidade do óleo bruto torna-se maior que o óleo degomado.

Tabela 4.4 – Valores de viscosidade e o grau de redução da viscosidade (GRV) do óleo bruto, degomado e RDBN obtidos a taxa de cisalhamento constante (40 s<sup>-1</sup>) a diferentes temperaturas.

T (°C)	Viscosidade (Pa.s)					
	Óleo bruto	GRV (%)	Óleo degomado	GRV (%)	RDBN	GRV (%)
30	0,1240	0	0,0699	0	0,1720	0
45	0,0634	49	0,0381	45	0,0883	49
60	0,0280	77	0,0267	62	0,0561	67
75	0,0224	82	0,0112	84	0,0354	79
90	0,0101	92	0,0075	89	0,0175	90

Os dados da relação viscosidade-temperatura dos óleos estudados nas diferentes temperaturas foram aplicados ao modelo de Andrade (Equação 4.6).

A Equação 4.6 foi originalmente proposta por De Guzman (1913) e posteriormente ficou conhecida como equação de Andrade, porque Andrade (1930) sugeriu este formato para descrever o mecanismo de viscosidade de líquidos. Esta equação representa a relação viscosidade-temperatura em uma ampla faixa de temperatura que se estende do ponto de ebulição até o ponto de congelamento (VELZEN; CARDOZO; LANGENKAMP, 1972).

$$\eta = A \cdot e^{B/T} \quad (4.6)$$

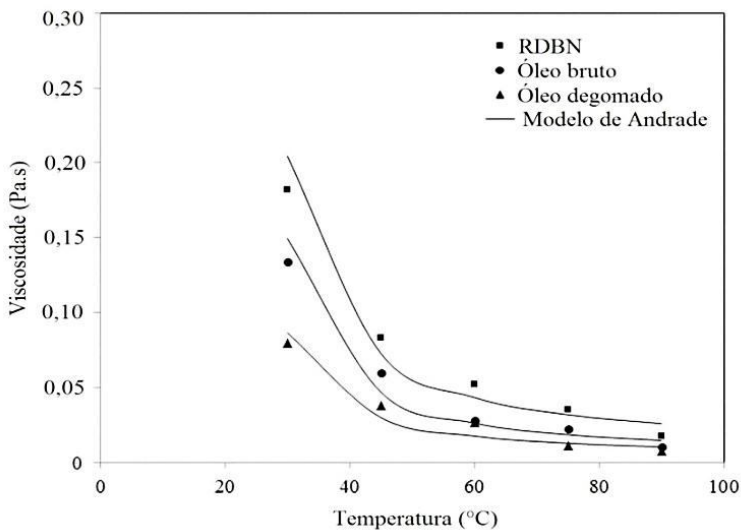
onde:  $\eta$  é a viscosidade em Pa.s, A e B são as variáveis independentes e T a temperatura (°C). Os parâmetros A e B foram determinados através do método dos mínimos quadrados, onde o modelo de Andrade foi modificado de acordo com a Equação 4.7:

$$\ln \eta = \ln(A \cdot e^{B/T}) = \ln A + \frac{B}{T} \quad (4.7)$$

A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros (A e B) do modelo de Andrade para os óleos estudados. Os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) foram 0,9181; 0,8785 e 0,9017, respectivamente para, óleo bruto, óleo degomado e RDBN. Estes resultados indicam um bom ajuste das curvas aos dados experimentais.

Na Figura 4.1 está representado os diagramas de viscosidade (Pa.s) vs. temperatura e os ajustes do modelo de Andrade para os três óleos do estudo. Nos diagramas pode-se observar, assim como no estudo do GRV%, que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Não foram encontrados dados na literatura referente à aplicação do modelo de Andrade aos dados de óleo de arroz para comparação dos resultados.

Figura 4.1 – Diagramas de viscosidade (Pa.s) vs. temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ); onde, (—) ajuste do modelo de Andrade; e pontos experimentais: (■) RDBN; (●) óleo bruto; (▲) óleo degomado.



#### 4.3.4 Medidas reológicas

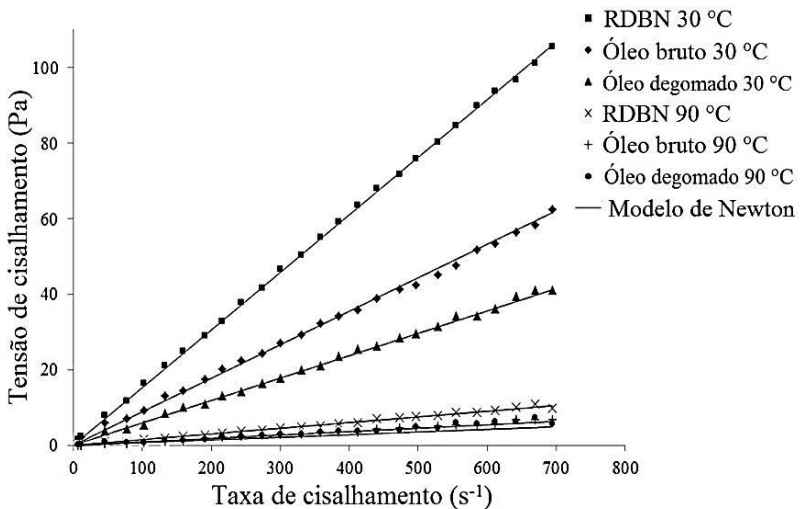
A caracterização reológica dos três óleos, através dos gráficos de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) vs. taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) nas temperaturas de 30  $^{\circ}\text{C}$  e 90  $^{\circ}\text{C}$  está apresentada na Figura 4.2. O modelo de Newton

foi adequadamente ajustado aos dados experimentais com um  $R^2 = 1,00$  (Tabela 4.3) para os três óleos estudados a 30 °C e  $R^2 > 0,97$  (Tabela 4.3) a temperatura de 90 °C.

Assim como a viscosidade, o maior valor de tensão de cisalhamento foi encontrado para o RDBN, seguido pelo óleo bruto e óleo degomado.

O diagrama (Figura 4.2) mostra um comportamento linear tipicamente Newtoniano, mas que requer uma tensão inicial para iniciar o escoamento, neste caso, os três óleos podem ser classificados como Fluidos ou Plásticos de Bingham. O mesmo comportamento foi encontrado por Santos et al. (2005) para o óleo de arroz refinado.

Figura 4.2 – Diagrama da curva descendente da tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento, onde (—) ajuste do modelo de Newton; e pontos experimentais: (■) RDBN a 30 °C; (◆) Óleo bruto a 30 °C; (▲) Óleo degomado a 30 °C; (×) RDBN a 90 °C; (+) Óleo bruto a 90 °C; (●) Óleo degomado a 90 °C.



Na Figura 4.3 é apresentado os diagramas da viscosidade (Pa.s) em função da taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) para os três óleos estudados nas temperaturas de 30 °C e 90 °C. Em todos os diagramas pode-se observar uma variação significativa nos valores de viscosidade para baixas taxas de cisalhamento aplicadas ( $< 100 s^{-1}$ ), isto pode ser observado, pois a

viscosidade depende da taxa de cisalhamento, para baixos valores. Isto indica um comportamento não Newtoniano e os óleos podem ser classificados como fluidos de Bingham (SANTOS et al., 2005). Para valores de taxa de cisalhamento superiores a  $100 \text{ s}^{-1}$  o comportamento verificado é do tipo fluido Newtoniano, uma vez que a viscosidade é constante para qualquer valor de taxa de cisalhamento.

O diagrama do óleo bruto Figura 4.3 (a) e (b), foi ajustado apenas ao modelo de Bingham, pois o modelo de Casson obteve um ajuste impreciso aos dados experimentais, com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) abaixo de 0,20. O óleo bruto a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 4.3 - b) obteve um comportamento inverso aos outros óleos, no final da medição o valor da viscosidade diminuiu. Ambos os comportamentos devem-se às impurezas contidas no óleo bruto, os quais fizeram que a viscosidade do óleo sofresse modificações estruturais durante a leitura dos pontos experimentais no viscosímetro. Devido às modificações internas durante o experimento no óleo bruto os pontos experimentais não obtiveram um padrão, e o ajuste ao modelo de Bingham obteve um baixo coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,50$ ) a  $90^\circ\text{C}$ . Os coeficientes de determinação nos ajustes das curvas ao modelo de Bingham no óleo bruto diminuíram conforme o aumento da temperatura sendo  $R^2 = 0,95; 0,84; 0,61; 0,56$  e  $0,50$  a, respectivamente,  $30, 45, 60, 75$  e  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . O óleo bruto se mostrou reologicamente instável a altas temperaturas, o qual restringe o seu uso em alguns processos e dificulta a padronização dos cálculos.

A Figura 4.4 mostra a diferença entre a curva ascendente e descendente a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  do óleo bruto, indicando uma modificação da estrutura interna do óleo (tixotropia), uma vez que ele deveria seguir a mesma tendência nas duas curvas se as modificações internas não tivessem ocorrido.

Os pontos experimentais do óleo degomado (Figura 4.3 – c e d) obtiveram um bom ajuste com os modelos de Bingham e Casson, com  $R^2 = 1,00$ , para todas as temperaturas estudadas. Os pontos experimentais para o óleo degomado a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  sofreram uma maior variação, devido à dificuldade de detecção do equipamento a baixas viscosidades, ainda assim os coeficientes de determinação para os modelos de Bingham e Casson foram  $R^2 = 1,00$ .

Os diagramas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento do RDBN a  $30$  e  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , são semelhantes aos diagramas do óleo degomado, foram encontrados também  $R^2 = 1,00$  para os modelos de Bingham e Casson,

para todas as temperaturas estudadas, indicando um bom ajuste de curva para ambos os modelos.

Não foi encontrada correlação entre o grau de insaturação dos ácidos graxos e a viscosidade dos óleos. Esta relação não foi encontrada devido ao fato que os ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados apresentam valores similares e foi utilizado no estudo uma única matéria prima, apenas obtida de diferentes estágios de um processamento.

Figura 4.3 – Diagramas de viscosidade (Pa.s) vs. taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ), onde (♦) pontos experimentais; (—) ajuste ao modelo de Bingham (viscosidade); (---) ajuste ao modelo de Casson (viscosidade) e (a) óleo bruto a 30 °C; (b) óleo bruto a 90 °C; (c) óleo degomado a 30 °C; (d) óleo degomado a 90 °C; (e) RDBN a 30 °C; (f) RDBN a 90 °C.

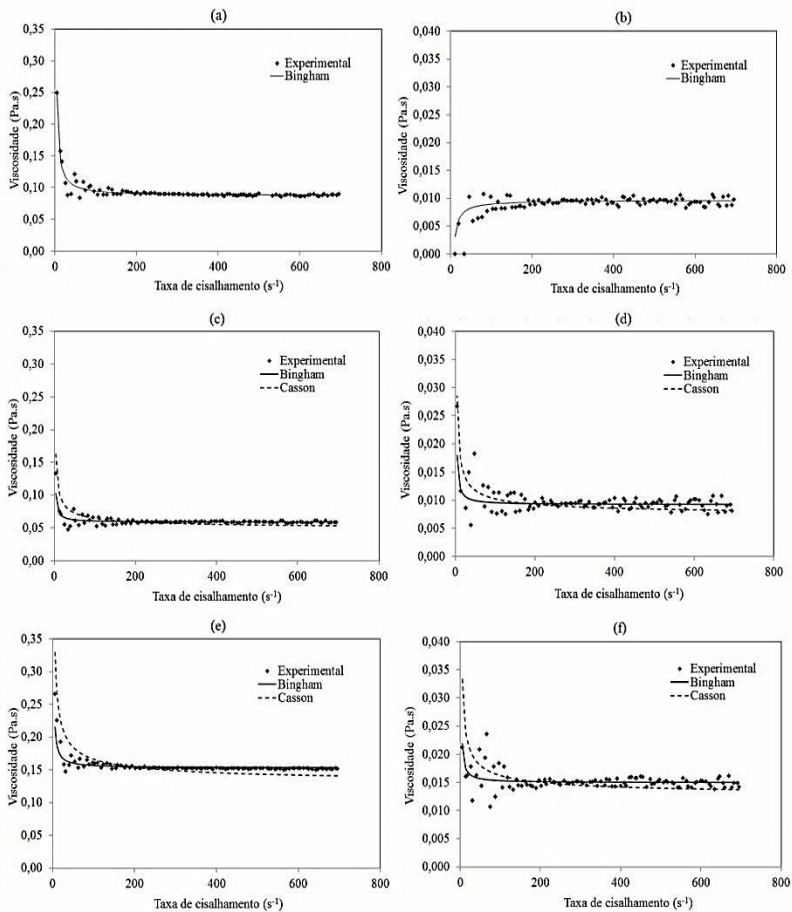
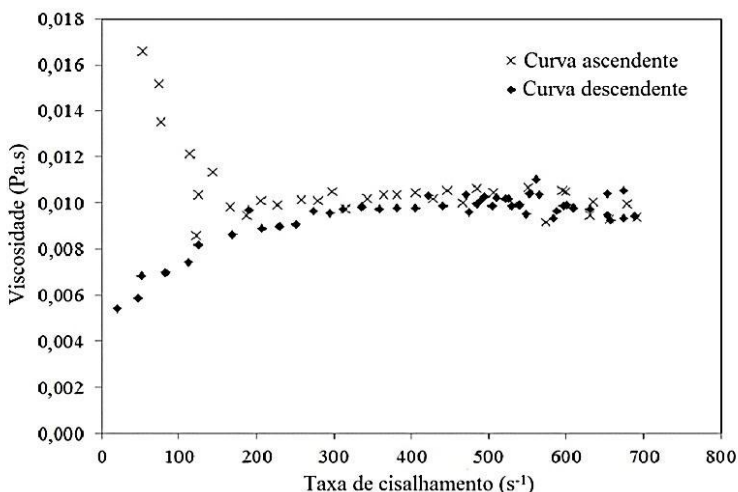


Figura 4.4 – Diagrama da viscosidade (Pa.s) vs. taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) do óleo bruto a 90 °C, curvas (×) ascendente e (♦) descendente.



#### 4.4 Conclusões

Os resultados de viscosidade para os óleos dos estágios iniciais do processamento de óleo de arroz (óleo bruto e óleo degomado) e o resíduo da destilação da borra de neutralização do óleo de arroz (RDBN), estão próximos dos valores encontrados na literatura. Os óleos apresentaram um comportamento não newtoniano podendo ser classificados como fluido de Bingham.

A viscosidade dos três óleos estudados decresce com o aumento da temperatura, sendo este valor reduzido em torno de 90% para todos os óleos em uma faixa de temperatura de 30 a 90 °C. O modelo de Andrade obteve um bom ajuste às curvas de viscosidade em função da temperatura.

Devido ao alto grau de impurezas (ceras, fosfolipídios e proteínas) o óleo bruto apresentou comportamento reológico instável a altas temperaturas. Não foi encontrada correlação entre o grau de insaturação dos ácidos graxos e a viscosidade dos óleos.

O óleo degomado de arroz e o RDBN apresentaram características físico-químicas semelhantes ao óleo refinado de arroz e boa estabilidade reológica a diferentes temperaturas. Sendo assim, este

estudo pode servir como base para substituição de derivados do petróleo pelos óleos estudados, na produção de combustíveis e lubrificantes.

#### 4.5 Referências

ANDRADE, E.N.C. The Viscosity of Liquids. **Nature**, v. 125, p. 309-310, 1930.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOCS). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4<sup>th</sup> ed. Champaign, USA, 1990.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOCS). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4<sup>th</sup> ed. Champaign, USA, 1998.

BARNES, H.A. Thixotropy - a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 70, p. 1-33, 1997.

BINGHAM, E.C. An Investigation of the Laws of Plastic Flow. **U.S. Bureau of Standards Bulletin**, v. 13, p. 309-353, 1916.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M.R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J.V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 564-570, 2008.

DAS, P.K.; CHAUDHURI, A.; KAIMAL, T.N.B.; BHALERAO, U.T. Isolation of  $\gamma$ -oryzanol through calcium ion precipitation of anionic micellar aggregates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 3073–3080, 1998.

DE GUZMAN, J. **Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química**, v. 11, 1913.

EROMOSELE, C.O.; PASCHAL, N.H. Short Communication: Characterization and viscosity parameters of seed oils from wild plants. **Bioresource Technology**, v. 86, p. 203–205, 2003.



ESTEBAN, B.; RIBA, J.R.; BAQUERO, G.; RIUS, A.; PUIG, R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 164-171, 2012.

FEREIDOON, S. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2005.

FOIDL, N.; FOIDL, G.; SANCHEZ, M.; MITTELBAACH, M.; HACKEL, S. *Jatropha curcas L.* as a source for the production of biofuel in Nicaragua. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 77-82, 1996.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES – FAO. **Rice Market Monitor**, 2011. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/014/am945e/am945e00.pdf>>. Acesso em: 06 outubro 2012.

GHANNAM, M.T.; ESMAIL, N. Flow enhancement of medium-viscosity crude oil. **Petroleum Science and Technology**, v. 24, p. 985-99, 2006.

HASAN, S.W.; GHANNAMB, M.; ESMAIL, N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. **Fuel**, v. 89, p. 1095-1100, 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 4 ed., MS: Brasília, 2005.

IBEMESI, J.A. Potential of melon seed oil in development of alkyd resin. **National Journal of Science**. v. 27, p. 299-304, 1993.

IGWE, I.O. The effects of temperature on the viscosity of vegetable oils in solution. **Industrial Crops and Products**, v. 19, p. 185-190, 2004.

JESUS, S. P. **Recuperação de  $\gamma$ -orizanol a partir de resíduo da indústria de óleo de arroz utilizando extração supercrítica: avaliação de parâmetros de processo e caracterização dos extratos**. 2010. 144 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Centro

Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

KAHLON, T.S.; SAUNDERS, R.M.; SAYRE, R.N.; CHOW, F.I.; CHIU, M.M.; BETSCHART A.A. Cholesterol-lowering effects of rice bran and rice bran oil fractions in hypercholesterolemic hamsters. **Cereal Chemistry**, v. 69, p. 485–489, 1992.

KHAN, M.R. Rheological properties of heavy oils and heavy oil emulsions. **Energy Sources**, v. 18, p. 385–91, 1996.

KIM, J.; KIM, D.N.; LEE, S.H.; YOO, S.H.; LEE, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. **Food Chemistry**, v. 118, p. 398–402, 2010.

MEWIS, J.; WAGNER, N.J. Thixotropy. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147–148, p. 214–227, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. Varela: São Paulo, 1998, p. 144.

PAUCAR-MENACHO, L.M.; SILVA, L.H.; SANT'ANA, A.S.; GONÇALVES, L.A.G. Refining of rice bran oil (*Oryza sativa* L.) to preserve  $\gamma$ -orizanol. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v. 27, p. 45–53, 2007.

QUINCHIA, L.A.; DELGADO, M.A.; VALENCIA, C.; FRANCO, J.M.; GALLEGOS, C. Viscosity modification of different vegetable oils with EVA copolymer for lubricant applications. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p. 607–612, 2010.

RESHMA, M.V.; SARITHA, S.S.; BALACHANDRAN, C.; ARUMUGHAN, C. Lipase catalyzed interesterification of palm stearin and rice bran oil blends for preparation of zero trans shortening with bioactive phytochemicals. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5011–5019, 2008.

SANTOS, J.C.O.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 401–405, 2005.

SILVA, S.R. **Perfil dos ácidos graxos, atividade antioxidante e caracterização físico-química do óleo das sementes de três espécies de maracujá cultivadas no estado de Roraima**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Roraima, 2011.

VELZEN, D.V; CARDOZO, R.L; LANGENKAMP, H. A liquid viscosity-temperature-chemical constitution relation for organic compounds. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, p. 20-25, 1972.

ZIN, R.B.M. **Process design in degumming and bleaching of Palm oil**. 2006. 239 p. Thesis - Centre of Lipids Engineering and Applied Research, Universiti Teknologi Malaysia, Johor Bahru, 2006.

## CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES

- ✓ As graxas lubrificantes produzidas a partir do óleo degomado de arroz e com o resíduo da destilação da borra de neutralização (RDBN) e argila bentonita apresentaram estabilidade mecânica apropriada como biolubrificantes e são recomendadas em locais que necessitem de lubrificação em ambientes com baixas e altas temperaturas.
- ✓ As graxas lubrificantes preparadas com o RDBN do óleo de arroz e espessante bentonita apresentaram valores nas análises de estabilidade mecânica e de lubrificação de acordo com os padrões exigidos para graxas EP (extrema pressão), com esta característica estas graxas podem ser utilizadas em locais de lubrificação com cargas elevadas. Estas graxas também apresentaram valores de propriedades físico-químicas semelhantes a graxas encontradas na literatura.
- ✓ A partir da análise das curvas termogravimétricas, a temperatura de degradação térmica encontrada para graxas lubrificantes com o RDBN foram maiores que a encontrada para a amostra controle preparada com óleo mineral. Sendo assim, as graxas elaboradas com o RDBN são mais estáveis termicamente que a amostra padrão.
- ✓ Através dos ensaios reológicos de baixa oscilação, conclui-se que, para graxas elaboradas com RDBN, os módulos de armazenamento e perda ( $G'$  e  $G''$ ) aumentam com o aumento da quantidade de espessante nas amostras. Verificou-se também que as graxas produzidas com as maiores quantidades de espessante se mostraram mais estáveis e menos afetadas com mudanças na temperatura do sistema, a graxa com 18% de espessante apresentou valores semelhantes à graxa formulada com 20% do mesmo componente.
- ✓ A partir do estudo reológico pode-se verificar que a viscosidade dinâmica complexa das graxas elaboradas com o RDBN diminuem à medida que aumenta a temperatura do sistema, já as graxas produzidas com óleo mineral (amostra controle), sofreram um

comportamento adverso, aumentando sua viscosidade com o aumento da temperatura.

- ✓ Pode-se concluir através do presente estudo que apesar da graxa desenvolvida com o RDBN ser constituída por compostos permitidos pela *FDA* para graxas lubrificantes grau alimentício, esta graxa lubrificante não pode ser classificada como tal devido a sua coloração marrom escuro.
- ✓ Foram desenvolvidas também no estudo, graxas lubrificantes grau alimentício com componentes biodegradáveis, tendo como óleo base o óleo degomado de arroz e diferentes quantidades de agente espessante (argila bentonita). A avaliação dos resultados das análises de estabilidade mecânica e propriedades lubrificantes indicou que estas graxas apresentam propriedades semelhantes encontrados na literatura para graxa lubrificante padrão.
- ✓ A partir da análise das curvas termogravimétricas, pode-se concluir que as amostras de graxas desenvolvidas com o óleo degomado de arroz se mostraram mais estáveis termicamente que a amostra controle preparada com óleo mineral.
- ✓ Através dos ensaios reológicos de baixa oscilação, conclui-se que nas graxas lubrificantes com óleo degomado de arroz os módulos de armazenamento e perda ( $G'$  e  $G''$ ) aumentam com o aumento da quantidade de espessante nas amostras. Nas análises reológicas realizadas às temperaturas de 45, 65 e 85 °C, os valores tanto de  $G'$  quanto de  $G''$  foram semelhantes, ou seja, se mantiveram constante, esse comportamento foi observado em todas as amostras avaliadas. Entre as amostras com 16, 18 e 20% de espessante não houve diferença considerável na estabilidade reológica e a amostra que permaneceu 5 min no reator para a homogeneização apresentou maior estabilidade.
- ✓ A avaliação da viscosidade dinâmica complexa das graxas desenvolvidas com o óleo de arroz degomado revelou que a viscosidade das graxas diminuem a medida que aumenta a temperatura do sistema.

- ✓ As graxas lubrificantes produzidas a partir do óleo degomado de arroz e argila bentonita apresentaram estabilidade mecânica apropriada como biolubrificantes grau alimentício e são recomendadas para locais que necessitem de lubrificação em ambientes com temperaturas baixas e elevadas.
- ✓ Através do teste de termo-oxidação acelerada de estufa de Schaal aplicado nas graxas lubrificantes produzidas no estudo (com óleo degomado de arroz e RDBN), em diferentes tempos, à temperatura de 70°C, pode-se concluir, através dos termogramas, que os resultados da estabilidade térmica das amostras de graxa não degradada e as amostras que passaram pelo processo de termo-oxidação acelerada foram semelhantes. Nos espectros de FTIR, não foram formados e também não houve o desaparecimento de picos entre as amostras analisadas, o que demonstra que as amostras de graxa não sofreram mudanças químicas expressivas durante o processo de termo-oxidação acelerada.
- ✓ A partir da caracterização reológica, conclui-se que as amostras de óleo degomado de arroz foram mais estáveis e não sofreram influência do processo de termo-oxidação. Nas amostras das graxas elaboradas com o RDBN os valores dos módulos ( $G'$  e  $G''$ ) e viscosidade complexa aumentaram com o aumento dos dias de permanência das amostras na estufa. Os valores dos parâmetros reológicos avaliados e a estabilidade das amostras diminuíram com o aumento da temperatura de 25 para 65 °C.
- ✓ Foi observado um comportamento atípico, nos valores de acidez, aos descritos na literatura científica. Os valores de acidez diminuíram com aumento do período das amostras na estufa no teste de Schaal, possivelmente ocorreu o processo de craqueamento durante o aquecimento das amostras, este processo envolve a quebra das moléculas de triglicerídeos presentes nos óleos, formando componentes, como hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Há indícios que o processo de aquecimento das amostras de graxa na estufa seja benéfico, principalmente na diminuição da acidez, mas necessita-se de mais estudos para comprovação de tal evidencia.

## 8.1 Sugestões para futuros trabalhos

- a) Utilizar outros tipos de aditivos (inibidores de ferrugem e corrosão e aditivos de aderência), adicionados às graxas, com objetivo de melhorar o seu desempenho;
- b) Avaliar outros tipos de espessantes, como celulose, quitina, quitosana, derivados acilados, carboximetilcelulose etc.;
- c) Avaliar os mecanismos do comportamento da viscosidade das graxas elaboradas com óleo mineral;
- d) Estudar o comportamento atípico dos valores de acidez no estudo da degradação termo-oxidativa das graxas;
- e) Avaliar os mecanismos que envolvem o processo de degradação termo-oxidativa das graxas lubrificantes estudadas;
- f) Estudar diferentes tempos e temperaturas no processo de degradação termo-oxidativa;
- g) Estudo da viabilidade econômica para a produção das graxas lubrificantes a partir de óleos do processamento de óleo de arroz em escala industrial.