

Análise térmica do óleo de linhaça natural e oxidado

Thermal analysis of raw and aged linseed oil

Marcelo Marques da Fonseca*

Maria Irene Yoshida**

O óleo de Linhaça é um óleo natural constituído basicamente de triacilglicerol contendo alta porcentagem de ácidos graxos poliinsaturados que têm suas propriedades físico-químicas alteradas durante o processo de oxidação. Muitos estudos têm sido realizados para compreender o processo oxidativo que ocorre em óleos vegetais e para determinar os compostos formados durante a auto-oxidação destes materiais. A Termogravimetria (TG), a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) têm sido utilizadas principalmente no estudo da estabilidade térmica de materiais combustíveis e ainda são escassas no estudo do comportamento térmico do óleo de linhaça, por ser amplamente utilizado na fabricação de materiais pictóricos. Assim, avaliou-se o comportamento térmico do óleo de linhaça natural e envelhecido artificialmente por TG/DTG e por DTA, em atmosfera dinâmica de ar sintético e nitrogênio. Os resultados mostraram que, em atmosfera de nitrogênio, as amostras se decompõem em um estágio entre 30°C e 490°C, com perda de aproximadamente 95% da massa inicial. Em atmosfera dinâmica de ar sintético, as amostras reagem com o gás oxigênio e se decompõem em três estágios entre 30°C e 550°C formando 4,5% (massa) de resíduo. A diferença no processo de decomposição está relacionada com a complexidade da matriz e dos mecanismos envolvidos na auto-oxidação do óleo. Os espectros Infravermelhos (IV) destas amostras revelam que vários compostos oxigenados são formados durante o envelhecimento do óleo.

Linseed oil is a natural oil and consists primarily of triacylglycerol containing high percentage of polyunsaturated fatty acids. Its physical and chemical properties change during the process of oxidation. Many studies have been performed to understand the oxidative process that occurs in vegetable oils and to determine the compounds formed during auto-oxidation of these materials. The Thermogravimetry (TG), Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) have been used mainly to study the thermal stability of materials and fuel. However, they are scarce in the study of thermal behavior of linseed oil, being widely used in production of pictorial material. Thus, an evaluation was carried out to verify the thermal behavior of natural linseed oil and this oil artificially aged by TG / DTA and DTG in dynamic atmosphere of synthetic air and nitrogen. Results showed that in an atmosphere of nitrogen, samples decompose in a stage between 30°C and 490°C, with loss of approximately 95% of the initial mass. In dynamic atmosphere of synthetic air samples react with oxygen and the gas and decomposed in three stages between 150 ° C and 550 ° C forming 4.5% (mass) of residue. The difference in the process of decomposition is related to the complexity of the matrix and the mechanisms involved in the auto-oxidation of oil. The infrared spectra (IR) of these samples show that several oxygenated compounds are formed during aging of the oil.

Palavras-chaves: Linhaça. Auto-oxidação. Óleo.

Key words: Linseed. Oxidation. Oil.

* Doutorando em Química na Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre em Química Analítica pela Universidade Federal de Minas Gerais. Professor do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

** Doutora pela Universidade Federal de Minas Gerais. Professora e Orientadora da Universidade Federal de Minas Gerais.

1 Introdução

Os óleos e gorduras são constituídos por aproximadamente 95% de triacilgliceróis e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis. A obtenção do óleo vegetal bruto é feita por métodos físicos e químicos sobre as sementes oleaginosas usando um solvente como extrator e prensagem. A remoção das impurezas, que são prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto, é feita pelo processo de refino que envolve a remoção do solvente, a degomagem, o branqueamento, a desacidificação e a desodorização (VAN DEN BERG, 1999, p. 248).

O triacilglicerol resulta esterificação do glicerol com até três moléculas de ácidos graxos em sequência não definida como mostrado na Figura 1.

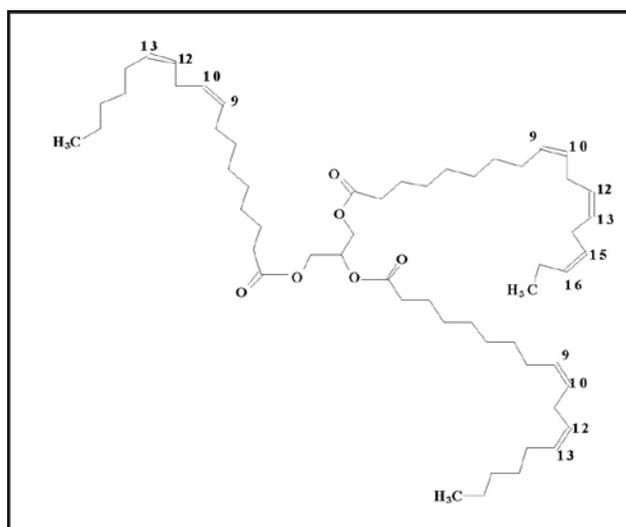


Figura 1: Modelo da estrutura do Triacilglicerol com os ácidos graxos C18:2; C18:3 e C18:2

A mistura de triacilgliceróis (TGA) é insolúvel em água e, à temperatura ambiente. Esses possuem consistência de líquido (óleos) para sólido (gorduras). Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa podendo ser saturados ou insaturados. Quando saturados, possuem apenas ligações simples entre os carbonos, e os insaturados possuem, no mínimo, uma ligação dupla no seu esqueleto carbônico e são mais reativos que os saturados. As insaturações da cadeia são alvos de ataque de agentes oxidantes como radicais livres, enzimas e metais (MALLÉGOL, 2000, p. 107).

O óleo de linhaça é um óleo vegetal, de coloração alaranjada e sabor levemente amargo. A semente de linhaça é um alimento originário da planta do linho, pertencente à família das Lináceas (*Linum usitatissimum*). A humanidade tem consumido a semente de linhaça desde a antiguidade e a evidência de seus benefícios nutricionais é indiscutível. Como notável antioxidante e imunostimulante, previne doenças degenerativas,

cardiovasculares e apresenta excelentes resultados no tratamento da tensão pré-menstrual e menopausa e na redução dos riscos de câncer de mama, próstata e pulmão (ARAÚJO, 2007, p. 1). Além disso, este óleo é importante na fabricação de tintas, vernizes, sabões e cremes, além de ser combustível e lubrificante de motores. Este grande potencial da semente como alimento funcional justifica os estudos do processo de extração do óleo e suas aplicações.

Desde o início do século XV, o óleo de linhaça tem sido utilizado como óleo secativo em tintas artísticas. O poder secativo de um óleo está diretamente ligado às insaturações que lhes conferem reatividade química, principalmente com o oxigênio do ar, a auto-oxidação. O uso dos óleos vegetais para diversos fins levou à necessidade de se avaliar melhor o seu grau de resistência, principalmente sua estabilidade ao armazenamento e tensão térmica que podem provocar a degradação e perda da qualidade do produto (MALLÉGOL, 2000, p. 108).

As principais alterações químicas que ocorrem nos óleos vegetais são por processos químicos como a auto-oxidação, a polimerização térmica ou a oxidação térmica, que podem ser acelerados pelo calor, luz (foto-oxidação), ionização, traços de metais ou catalisadores (MALLÉGOL, 2000, p. 108). Além destas reações, outras são simultaneamente desencadeadas levando à polimerização da matriz por meio das ligações cruzadas “cross-linking” entre as cadeias de ácidos graxos de uma molécula do triacilgliceróis ou em estruturas diferentes conforme esquematizado na Figura 2.

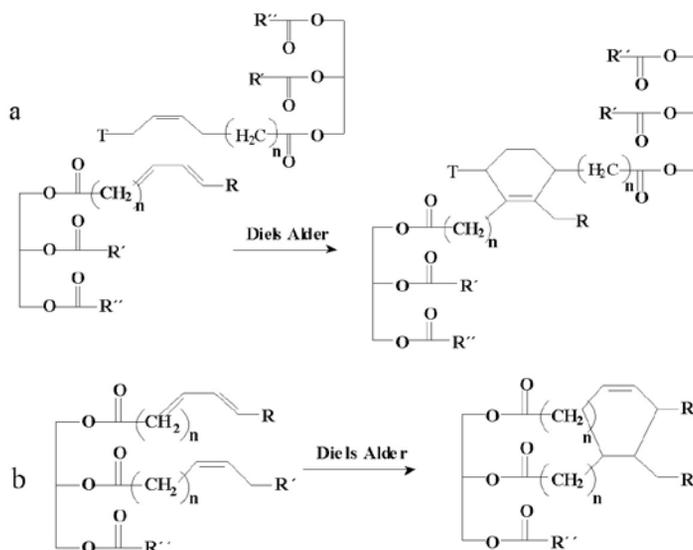


Figura 2: Esquema das ligações cruzadas ocorridas no óleo de linhaça envolvendo os TGA

A formação de cadeia tridimensional aumenta a massa molar média e a viscosidade do óleo e proporciona a formação de filme que se torna seco, ao toque, em poucos dias. Apesar disso, as reações continuam se processando simultaneamente por muitos anos (MALLÉGOL, 2000, p. 108).

O processo de auto-oxidação requer baixa energia de ativação (ARAÚJO, 2007, p. 62) e envolve um grande número de reações autocatalíticas (VAN DEN BERG (1999, p. 248) devido aos radicais livres. Este processo pode ser dividido em três etapas esquematizadas na Figura 3 – (A) iniciação, (B) propagação e (C) finalização da cadeia.

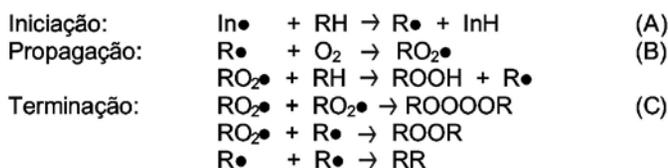


Figura 3: Esquema geral das etapas envolvidas no processo de auto-oxidação do óleo de linhaça

A reação de oxidação inicia-se com a formação de radicais livres (R•), seguida da formação de hidroperóxidos. Estes compostos são instáveis e possibilitam a continuidade do processo com as reações de propagação por meio da fragmentação, rearranjo, transferência de átomos ou grupos e de processo de ciclização na matriz. Os hidroperóxidos são os principais intermediários no mecanismo de cura (oxidação) do óleo e sua decomposição se dá por diferentes mecanismos produzindo compostos carbonílicos como cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, além de alcoóis, éter e outros compostos orgânicos (SAILER, 1998).

O estudo da termo-oxidação do óleo de linhaça é de grande interesse para a compreensão dos processos envolvidos na secagem e cura do óleo. Os mecanismos envolvidos nestes processos são complexos e sofrem interferência de vários fatores como temperatura, calor, luz, etc. Por isto, torna-se necessário o desenvolvimento de trabalhos que simulem as condições necessárias para a ocorrência das reações e utilizem técnicas analíticas que possibilitem levantar dados referentes ao comportamento do óleo nas condições estabelecidas.

A Espectroscopia no Infravermelho (IV) tem sido empregada como instrumento para caracterizar acompanhar a degradação ocorrida em pinturas a óleo considerando, principalmente, a presença de pigmentos inorgânicos. No trabalho de Oliveira (2002, p. 648), esta técnica é utilizada com reconhecimento de estruturas e esclarecimentos de ligações de complexos carbonílicos e seus derivados através da interpretação dos espectros que apresentam as bandas de absorção de grupos C=O, ligações duplas e

tripas. Atualmente esta técnica tem sido amplamente utilizada em interface com outras técnicas analíticas.

Nas últimas décadas, técnicas termoanalíticas têm sido empregadas com o intuito de controlar a qualidade de óleo de gorduras vegetais, e principalmente, de biodiesel, pois fornecem dados sobre a estabilidade destes produtos perante seu comportamento térmico (TOMASSETTI, *et al.*, 1991; GARCIA, *et al.*, 2004). Poucos trabalhos, envolvendo o óleo de linhaça, têm sido publicados. Encontram-se na literatura investigações sobre ponto de fusão, oxidação de óleos alimentícios por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) (FARIA, *et al.*, 2002). Assim como estes trabalhos, outros estão centrados na área alimentícia para estudo de óleos e gorduras.

No presente trabalho, avaliou-se o comportamento térmico do óleo de linhaça natural e do filme envelhecido (oxidado) num processo de secagem artificial utilizando lâmpada infravermelha. Os estudos foram feitos utilizando análises de infravermelho (IV) e análise térmica, TG, DTG e DTA em atmosfera dinâmica de ar sintético (oxidante) e de nitrogênio (inerte). Os resultados mostram que essas técnicas são bons instrumentos para auxiliar na avaliação do processo de cura e que, aliadas a outras técnicas, podem ser úteis no estudo de mecanismos envolvidos no processo de cura de óleos e tintas a óleo. Além disto, os dados apresentados poderão complementar estudos envolvendo o óleo de linhaça em processos de restauração e recuperação de obras de arte.

2 Materiais e Métodos

2.1 Preparo das amostras

A investigação foi realizada em óleo de linhaça natural, marca Acrilex adquirido comercialmente, e em filme envelhecido deste óleo. A amostra foi cuidadosamente colocada em um suporte de vidro que permitiu obter um filme com aproximadamente 1 mm de espessura. Este material foi exposto à radiação de lâmpada infravermelha, comumente utilizada em câmara de secagem de pintura de veículos, posicionada a 40 cm de altura. A montagem foi realizada em uma sala comum, com condições normais de luminosidade e ventilação. O filme do óleo de linhaça foi mantido nestas condições durante 2200 horas. Durante este intervalo de tempo, a temperatura, proveniente da radiação, foi monitorada o que permaneceu em torno de 40°C.

As amostras de óleo de linhaça natural (OL_00) e o filme obtido após etapa de secagem artificial (OL_01) foram analisadas utilizando Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Análise Térmica (TG, DTG e DTA).

2.2 *Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier*

A aparelhagem utilizada foi espectrofotômetro de infravermelho médio ABB Bomen MB Series, com acessório de HATR, resolução 4cm^{-1} , com célula de diamante. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 550 cm^{-1} . Foi utilizado o aparelho do Laboratório de Ciências da Conservação do CECOR da Escola de Belas Artes (EBA) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e o do Laboratório de Ensaio de Combustíveis – LEC.

Os fragmentos foram observados sob microscópio estereoscópico e micro amostras da camada desejada foram coletadas e colocadas sob uma das janelas de diamante. O filme foi formado pela compressão da outra parte da janela de diamante. Em seguida, a montagem foi introduzida no aparelho para receber o feixe, registrando o espectro da amostra com bandas de absorção característica dos grupos funcionais presentes na amostra.

2.3 *Análise Térmica – TG, DTG e DTA*

A análise térmica foi realizada em uma termobalança, modelo DTG60 da Shimadzu, com sistema de registro de curvas TG/DTG/DTA simultâneos. Utilizou-se cadinho de alumina, como porta-amostra e a análise foi realizada sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2), à razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 750°C ; e sob atmosfera de ar sintético, à razão de aquecimento de 5°C min^{-1} da temperatura ambiente até 550°C , e à $20^\circ\text{C min}^{-1}$, de 550 até 750°C . Em ambas as atmosferas, o fluxo de gases foi de 100 mL min^{-1} .

3 Resultados e discussão

Os espectros vibracionais de infravermelho, obtidos na região de 4000 a 670 cm^{-1} , das amostras OL_00 e OL_01 estão apresentados na Figura 4.

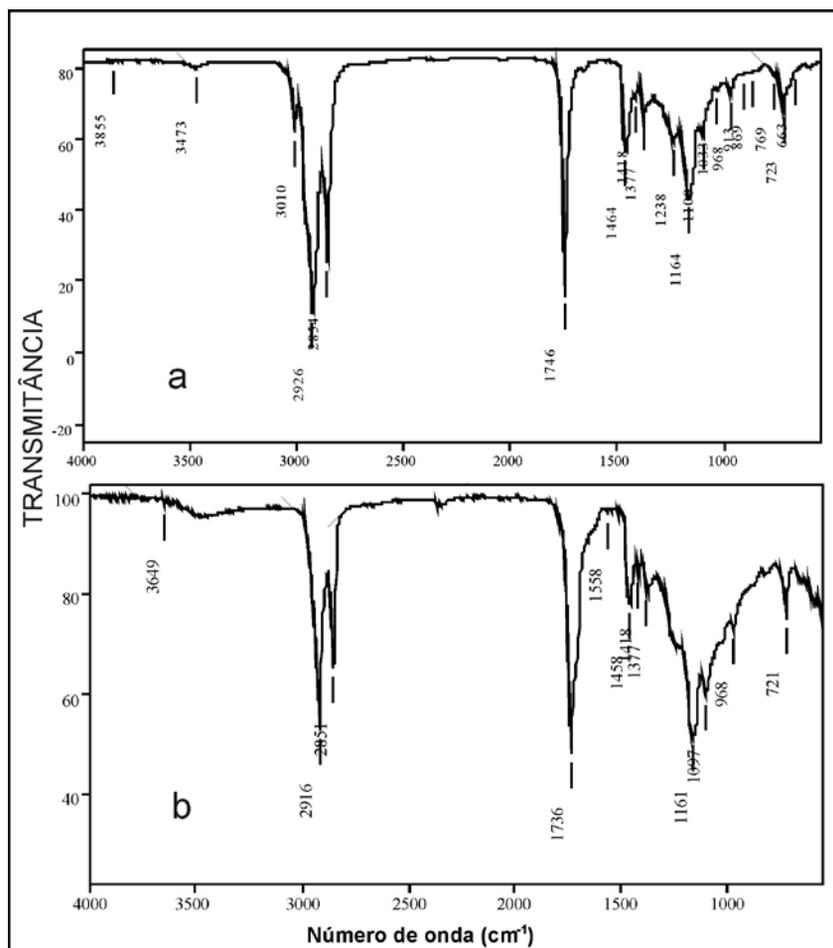


Figura 4: Espectros Vibracionais no Infravermelho do (a) óleo de linhaça natural (OL_00) e (b) filme do óleo de linhaça em processo de cura (OL_01)

Para o óleo natural (Figura 4.a), uma proeminente banda de estiramento de carbonila em 1746 cm^{-1} e das vibrações da ligação C–O em 1238 , 1164 e 1100 cm^{-1} são diagnósticos para a ligação éster no triacilglicerol.

A banda de baixa intensidade em 3010 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C–H de duplas não conjugadas, simetricamente dissubstituída em posição *cis*. Essa atribuição é apoiada na banda da deformação CH fora do plano em 723 cm^{-1} e no estiramento da estrutura *cis* (–CH=CH–) em 1654 cm^{-1} . A ausência de banda intensa proveniente da

deformação de CH na região de $1000 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ou vibrações de estiramento em $1680 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ também pode ser utilizada para evidenciar essa vibração. A banda de baixa intensidade que aparece em 969 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação da dupla ligação não conjugada dissubstituída simetricamente em posição trans (MEILUNAS, 1990).

Em 1464 e 1377 cm^{-1} , aproximadamente, observa-se a banda de deformação axial dos grupos C–H alifáticos de intensidade apreciável.

O processo de envelhecimento, caracterizado pela oxidação da amostra, provoca alterações na matriz que são evidenciadas no espectro de absorção no infravermelho da amostra OL_01 na Figura 4.b. Das alterações observadas, a mais significativa se deve ao alargamento da banda de absorção do grupo carbonila (C=O) melhor visualizado na Figura 5. O alargamento está atribuído à presença de compostos oxidados, como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e outros (MEILUNAS, 1990) formados nas etapas de propagação (Figura 3), favorecida pela degradação dos hidroperóxidos.

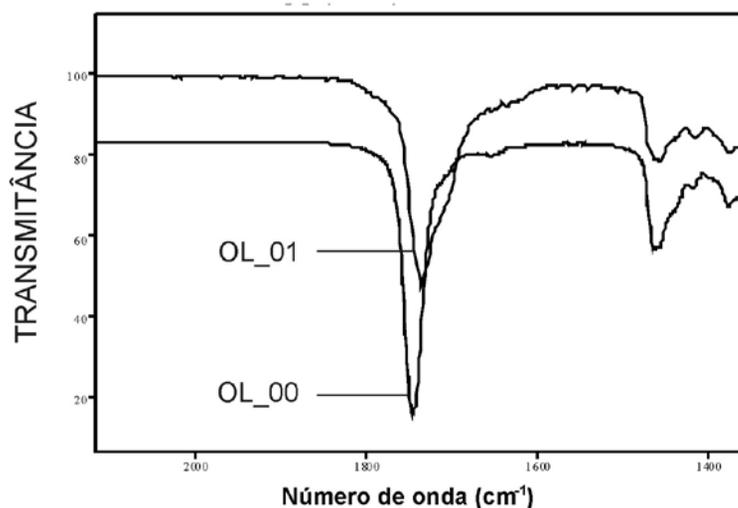


Figura 5: Banda de absorção no infravermelho da banda C=O do óleo de linhaça natural (OL_00) e do filme oxidado (OL_01)

O ombro exibido em, aproximadamente, 1715 cm^{-1} e a deformação axial posicionada em torno de 1418 cm^{-1} são características da formação de ácidos carboxílicos no filme envelhecido do óleo de linhaça. Porém, a deformação de C=O de outras classes de compostos carbonílicos (cetonas, aldeídos, etc.), que possivelmente sejam formadas, podem provocar a superposição destas bandas de absorção. Porém, a evidência de formação de ácidos carboxílicos pode ser sustentada pela banda alargada na região 3300 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} .

Outra consideração importante consiste no deslocamento do máximo da banda de C=O para frequências mais baixas, mostrada na FIG. 5, devido às modificações

químicas ocorridas na matriz que, por efeito mesomérico, alteram as características eletrônicas na vizinhança deste grupamento. Assim, o caráter de ligação dupla no grupo C=O e o valor da constante de força da ligação (lei de Hooke) são reduzidos alterando a frequência de vibração deste grupamento.

A perda de ligações duplas, comprovada pela ausência do pico em 3010 cm^{-1} e pela diminuição na intensidade das bandas de CH₂ em 2926 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} e 723 cm^{-1} , são característica relacionada ao processo de oxidação do óleo de linhaça.

O comportamento térmico do óleo de linhaça natural e do filme em processo de cura foi avaliado por TG, DTG e DTA em atmosferas dinâmicas de nitrogênio e de ar sintético. As curvas obtidas em atmosfera inerte de nitrogênio estão ilustradas na Figura 6.

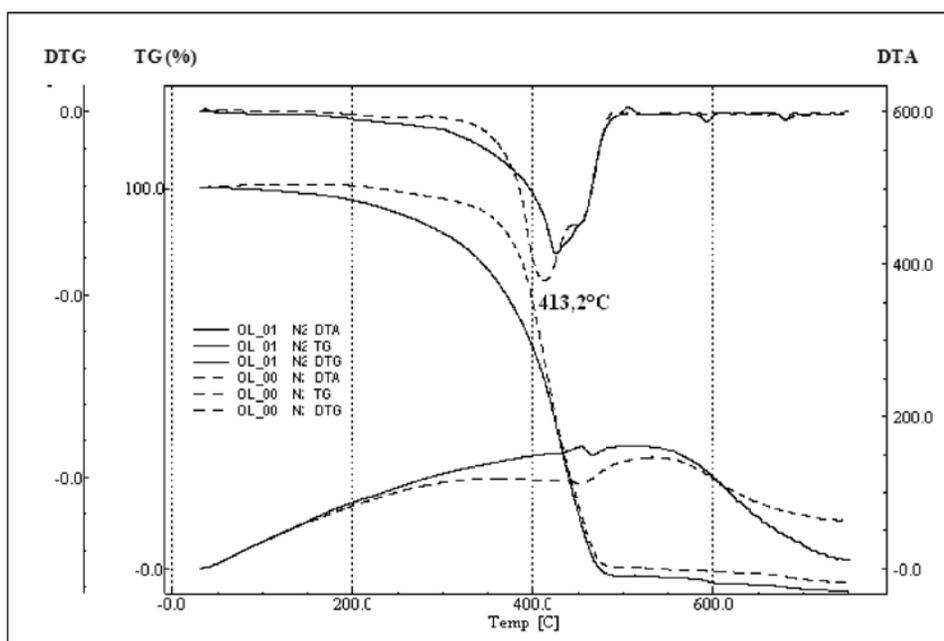


Figura 6: Curvas TG, DTG e DTA do óleo de linhaça natural (-----) e do filme envelhecido do óleo de linhaça (____) em atmosfera de nitrogênio

Observa-se, na curva TG (Figura 7), que a amostra natural (OL_00) apresenta estabilidade térmica até aproximadamente 200°C . A partir desta temperatura, observa-se o início da degradação térmica com o primeiro estágio ocorrendo até $492,0^{\circ}\text{C}$, com perda de $94,1\%$ da massa inicial da amostra. O resíduo gerado foi de $2,5\%$ no final da corrida. A perda de massa foi suave até aproximadamente $379,1^{\circ}\text{C}$ e apresentou máximo da DTG posicionado em $413,2^{\circ}\text{C}$. O ombro na curva DTG indica a sobreposição de reações na primeira etapa da decomposição. Acima de 500°C , a degradação é lenta com perda de massa igual $3,9\%$, atribuída à decomposição térmica dos compostos polimerizados durante o aquecimento da amostra.

A curva TG da amostra OL_01 (Figura 6) revela que o filme em processo de cura começa a se decompor no início do aquecimento. Esse processo também ocorre em uma única etapa com perda de massa igual a 95,8% da massa inicial, na faixa de temperatura que vai até aproximadamente 495,0°C. O máximo da curva DTG se posiciona em 426,0°C ilustrando um processo com sobreposição de reações. Acima dessa temperatura, ocorrem perdas graduais que totalizaram 3,9%. Essa amostra foi degradada totalmente permitindo afirmar que, durante o processo artificial de cura, ocorrem várias reações que promovem a formação de compostos que degradam-se sob ação do calor, na faixa de temperatura da análise.

É interessante observar, por meio das curvas DTA da Figura 6, a seqüência de eventos exotérmicos relacionados com as etapas da termodegradação da amostra registradas nas curvas TG. Os dados obtidos das curvas DTA revelam que óleo de linhaça natural absorveu 15 kJ g⁻¹ e o filme do óleo de linhaça absorveu 12,4 kJ g⁻¹. Esses valores corroboram a diferença na estabilidade térmica evidenciada nas curvas TG e confirmam o estado de oxidação das amostras envelhecidas.

Em atmosfera dinâmica de ar, foram obtidas as curvas TG, DTG e DTA, apresentadas na Figura 7, para as amostras de óleo de linhaça natural (OL_00_AR) e filme envelhecido do óleo de linhaça (OL_01_AR).

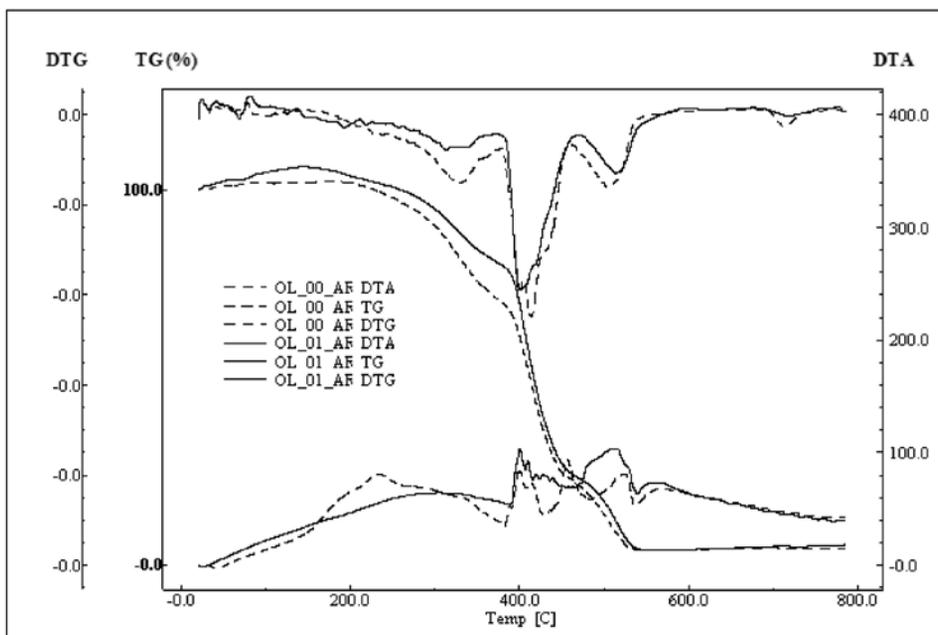


Figura 7: Curvas TG, DTG e DTA do óleo de linhaça natural (-----) e do filme envelhecido do óleo de linhaça (____) em atmosfera de ar sintético

Observa-se que as curvas TG registram a decomposição das amostras em três etapas, visualizadas e definidas por meio das curvas DTG. Estas etapas são precedidas pelo aumento de massa, até aproximadamente 180°C, que está atribuído à adsorção do gás oxigênio na matriz orgânica. Registra-se para a amostra de óleo de linhaça natural o aumento de 1,8% da massa inicial até 170°C e para o filme do óleo de linhaça, o aumento de 5,4% da massa inicial ocorrendo até aproximadamente 140°C. Esse resultado era esperado, pois conforme mencionado anteriormente, os hidroperóxidos são os principais intermediários no processo de cura e sua degradação favorece a formação de compostos saturados e insaturados de baixa massa molar. Como o filme OL_01 foi obtido após determinado tempo de cura, peróxidos e hidroperóxidos já haviam sido formados na matriz e, de acordo com a etapa de propagação esquematizada na Figura 3, os radicais livres nesta fase reagem com o gás oxigênio em etapas consecutivas que precedem o processo de degradação do óleo.

A degradação das amostras (natural e envelhecida) ocorre em três estágios consecutivos finalizando em torno de 550°C, sem formação de compostos intermediários estáveis o que é evidenciado pela ausência de patamares. Os resultados obtidos através das curvas TG e DTG (Figura 7) foram apresentados na Tabela 1. De acordo com os valores das temperaturas onset e endset, pode-se afirmar que a amostra OL_00 apresenta menor estabilidade térmica (menor onset) quando comparada com o filme OL_01. A perda de massa no primeiro estágio é maior para a amostra natural, pois o aquecimento em atmosfera de ar acelera as reações envolvidas na oxidação e na degradação oxidativa liberando moléculas de baixa massa molar (MILLS, WHITE, 1994). No filme envelhecido do óleo de linhaça, o aquecimento favorece as etapas de propagação da oxidação em detrimento da degradação o que justifica a diferença na perda de massa nos estágios da decomposição.

Tabela 1
Dados obtidos das curvas TG/DTG em atmosfera de oxigênio das amostras de óleo de linhaça natural e do filme do óleo de linhaça submetido ao processo de cura com lâmpada infravermelha

Amostra	Estágio	Temperatura (°C)		Pico DTG (°C)	Δmassa (%)
		Onset	Endset		
OL_00	1°	270.6	349.9	329.4	32.0
	2°	393.6	435.9	413.8	47.3
	3°	483.8	525.0	504.9	18.8
OL_01	1°	278.1	343.2	313.4	24.6
	2°	392.1	433.7	401.0	57.9
	3°	493.4	532.2	513.6	19.1

O segundo estágio da decomposição da amostra OL_01 inicia-se em temperatura menor que a OL_00, porém, num intervalo de temperatura maior em consequência da absorção de oxigênio na etapa inicial o que favorece a auto-oxidação com a formação de

compostos precursores da polimerização oxidativa. No terceiro estágio, os valores das perdas de massa para as amostras OL_00 e OL_01 são relativamente próximos (18,8% e 19,1%, respectivamente) e estão relacionados com a decomposição de material polimerizado durante o aquecimento.

A Figura 8 apresenta a sobreposição das curvas TG obtidas para as amostras de óleo de linhaça (natural e envelhecida) nas duas atmosferas. Nota-se que o terceiro estágio (460°C a 550°C) da decomposição não está presente na termogravimetria das amostras, em atmosfera de nitrogênio. Sendo assim, os compostos degradados nesta etapa são provenientes do processo de polimerização oxidativa favorecida pelo aquecimento dentro da termobalança o que resulta no resíduo de 4,5% (em massa) constituído de compostos poliméricos termicamente resistentes.

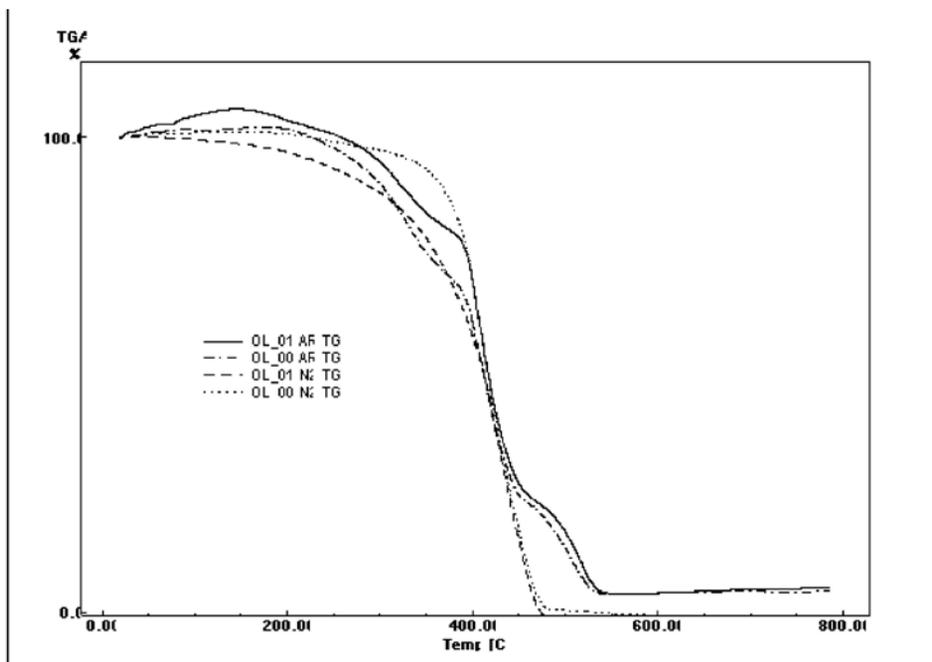


Figura 8: Curvas TG do óleo de linhaça natural e do filme do óleo de linhaça em processo de cura em atmosfera de ar sintético e nitrogênio

O aquecimento na termogravimetria favorece a secagem com a formação de compostos oxigenados (cetona, alcoóis, aldeídos, éter) além de possibilitar a evolução do filme. Como este já passou pelo processo de oxidação, os compostos formados são termicamente mais resistentes e o calor liberado na degradação oxidativa deve ser menor, confirmando os dados obtidos nas curvas TG e DTA (Figura 6).

A Figura 9 mostra as curvas DTA do óleo de linhaça e do filme envelhecido, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético.

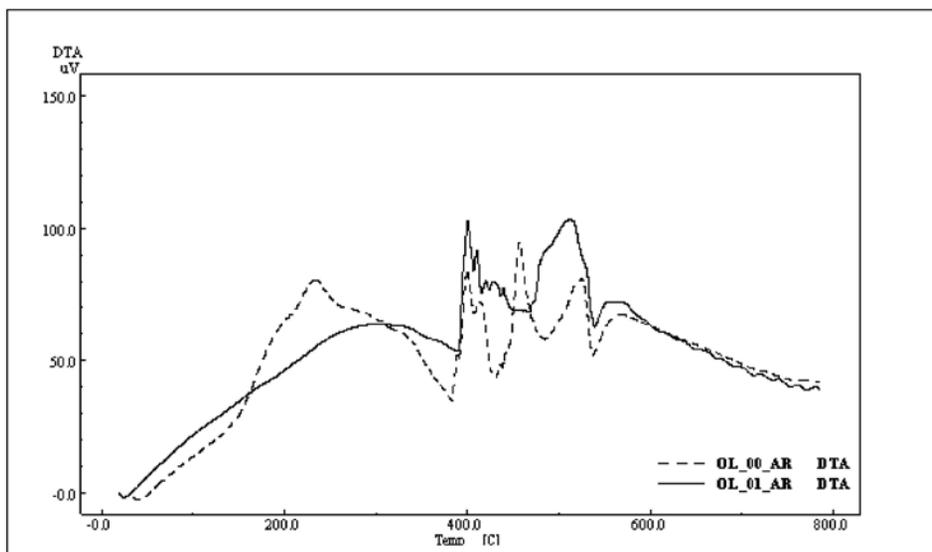


Figura 9: Curvas DTA do óleo de linhaça natural e do filme envelhecido do óleo em atmosfera dinâmica de ar sintético

Observa-se, nas curvas DTA (Figura 9), a ocorrência de eventos exotérmicos em três regiões distintas que coincidem com as etapas de decomposição das amostras registradas nas curvas TG e DTG da Figura 7. Os eventos exotérmicos ocorridos até aproximadamente 380°C estão relacionados com a etapa inicial de auto-oxidação e com a degradação da amostra no primeiro estágio. A forma alargada indica que os eventos foram lentos e gradativos liberando 14,2 kJ g⁻¹ para a amostra OL_00 e 5,8 kJ g⁻¹ para a amostra OL_01. Verifica-se que aparecem vários eventos exotérmicos na faixa de 380,0°C a 540,0°C, que coincidem com o segundo estágio da degradação oxidativa das amostras. Os eventos desta região tendem a se individualizar para a amostra OL_00 e sobrepor para a amostra OL_01 indicando a natureza da constituição da matriz. A soma dos calores liberados em cada evento para a amostra de óleo de linhaça natural é igual a 7,40 kJ.g⁻¹ e para o filme é igual a 11,5 kJ.g⁻¹.

Conclusão

Os resultados obtidos por TG, em atmosfera dinâmica de ar sintético e nitrogênio, mostraram que o comportamento térmico do óleo de linhaça natural e do filme envelhecido do mesmo óleo são semelhantes com a degradação térmica ocorrendo em faixas de temperatura equivalentes. Em atmosfera dinâmica de ar sintético, as amostras reagem com o oxigênio sendo que a amostra envelhecida apresenta maior potencial para esta reação.

As curvas DTA revelaram que os processos de degradação do óleo de linhaça e do filme envelhecido, independente da atmosfera, são exotérmicos e que tendem a unificar-se corroborando com as etapas de oxidação dos óleos vegetais e com a proposta de reticulação tridimensional da matriz orgânica. Os espectros infravermelhos destas amostras permitiram verificar a presença de compostos carbonilados na amostra envelhecida e evidenciar as alterações eletrônicas ocorridas na matriz devido à presença destes grupamentos.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem sugerir a análise térmica (TG/DTG e DTA) como ferramenta complementar para investigação do processo de auto-oxidação de óleos possibilitando a determinação de parâmetros que ajudarão no processo de caracterização térmica de materiais utilizados nas indústrias de tintas e de alimentos auxiliando na compreensão dos mecanismos complexos que ocorrem nestas matrizes.

Referências

ARAÚJO, J. M. A. *Química de Alimentos: teoria e prática*. 3. ed. Viçosa: IUN, 2007. p.1-62.

FARIA, Elaine Alves; LELES, Maria Inês Gonçalves; IONASHIRO, Massao; ZUPPA, Tatiana Oliveira. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais. *Eclética Química*, v. 27, p. 111-119, 2002.

GARCIA, C. C. *et al.* Estudo comparativo da estabilidade oxidativa de diferentes Biodiesel por Termogravimetria (TG) e Teste Rancimat. In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2006, Brasília, D.F. *Anais...* Brasília, D.F., 2006. p. 263-267.

_____ *et al.* Influência da Concentração do Biodiesel Metílico de Palma no Comportamento de Misturas Biodiesel/Diesel. In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2006, Brasília, D. F. *Anais...* Brasília, D. F., 2006. p. 308-312.

GARCIA, J. U. *et al.* Estudo da estabilidade térmica de óleos de peixes em atmosfera de nitrogênio. *Eclética Química*, v. 29, n. 2, p. 41-46, Brasil, 2004.

MALLÉGOL, J.; LEMAIRE, J.; GARDETTE, J. L. Drier Influence in the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings*, London, v. 39, n. 2, p. 107 – 113, 2000.

MEILUNAS, R. J.; BETSEN, J. G.; STEINBERG, A. Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy. *Studies in Conservation*, v. 35, p. 33-51, 1990.

ODLYHA, M.; Investigation of the binding media of paintings by thermoanalytical and spectroscopic techniques. *Termochim. Acta*, v. 269, p. 705-727, 1995.

OLIVERIA, G. M.; Espectroscopia vibracional: sistemática para cálculo dos estiramentos CO de complexos carbonílicos e determinação da sua atividade IV e RAMAN. *Química Nova*, v. 25, n.4, p. 648 – 659, 2002.

SAILER, R. A. *et al.* Linseed and sunflower oil alkyd cereames. *Progress in organic Coatings*, London, v. 33, n. 2, p. 117-125, 1998.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. p. 70-122.

TOMASSETTI, M.; CAMPANELLA, L.; SAMMARTINI, M. P. TG and NMR analysis of commercial plant oil seeds. *Thermochim. Acta*, v. 190, p. 131-141, 1991.

TUMAN, S. J.; CHAMBERLAIN, D.; SCHOLSKY, K. M. Differential scanning calorimetry study of linseed oil cured with metal catalysts. *Progress in Organic Coatings*, London, v. 28, n. 4, p. 251-258, 1996.

VAN DEN BERG, J. D. J.; BOON, J. J. Chemical changes in curing and ageing oil paints. *Committee for Conservation - ICOM*, v. 1, n. 1, p. 248-253, 1999.

