



**XXIV SNPTEE  
SEMINÁRIO NACIONAL DE PRODUÇÃO E  
TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA**

CB/GTM/32

22 a 25 de outubro de 2017  
Curitiba - PR

**GRUPO 13 - GTM**

**GRUPO DE ESTUDO DE TRANSFORMADORES, REATORES, MATERIAIS E TECNOLOGIAS EMERGENTES - GTM**

**AValiação DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DE ÉSTERES NATURAIS ISOLANTES POR DIFERENTES METODOLOGIAS**

**J. V. Gulmine (\*)**  
Institutos Lactec

**A. C. P. Martins**  
CEMIG

**L. Tulio**  
Institutos Lactec

**H. M. Wilhelm**  
DIAGNO

**L. M. M. Chaves**  
CEMIG

**RESUMO**

No Brasil não existe ensaio normatizado para avaliar a estabilidade à oxidação de ENI. O principal objetivo deste trabalho foi aplicar diferentes métodos de avaliação da estabilidade à oxidação em três ENI do tipo poli-insaturados (baixo teor de ácido oleico) e em um ENI tipo monoinsaturado (alto teor de ácido oleico), utilizando os métodos das normas EN 14112, IEC 61125C e ASTM D2440, bem como análises PDSC (Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada), tendo como referência a obtenção do PI (Período de Indução) destes ENI. Neste artigo são apresentadas a descrição da metodologia, os resultados obtidos e análise crítica destes resultados.

**PALAVRAS-CHAVE**

Éster Natural Isolante, ENI, Óleo Vegetal Isolante, Estabilidade à Oxidação, Degradação.

**1.0 - INTRODUÇÃO**

A estabilidade à oxidação reflete qual é o desempenho de um isolante líquido frente a condições controladas e aceleradas de ensaio, na presença de oxigênio e outros fatores de aceleração. No caso dos ENI, a aceleração da taxa da reação principal de interesse -oxidação- leva a alterações físico-químicas tais como aumentos na viscosidade, no índice de neutralização ou acidez. Este trabalho é parte dos resultados obtidos no Projeto de Pesquisa P&D ANEEL 4951-0458-2012 intitulado "Avaliação da estabilidade à oxidação de fluidos isolantes à base de ésteres naturais (óleos vegetais isolantes) novos e em uso" da CEMIG Geração e Transmissão.

Como a estabilidade à oxidação varia com a composição química do óleo vegetal utilizado na formulação do ENI, espera-se que óleos com alto teor de ácidos graxos monoinsaturados (ácido oleico) apresentem melhor desempenho à oxidação quando comparados àqueles com maiores teores de ácidos graxos poli-insaturados [1,2], nas condições dos ensaios.

O principal objetivo deste trabalho foi aplicar diferentes métodos de avaliação da estabilidade à oxidação de três ENI tipo poli-insaturados (baixo teor de ácido oleico) e a um ENI tipo monoinsaturado (alto teor de ácido oleico). Inicialmente os diferentes ENI foram envelhecidos de forma acelerada de acordo com os procedimentos das normas EN 14112, IEC 61125 (Método C modificado para ENI) e ASTM D2440 [3-5]. O ensaio pela EN 14112 é realizado a 130 °C com fluxo de ar de 10 L/h, o método C modificado da IEC 61125 define a temperatura de ensaio como sendo 120 °C e fluxo de ar sintético igual a 0,15 L/h e a ASTM D2440 é realizada a 110 °C com fluxo de oxigênio de 1 L/h. Durante os ensaios de envelhecimento acelerado pelas normas ASTM D2440 e IEC 61125 Método C, em diferentes intervalos de tempo, foram coletadas amostras dos ENI para análises físico-químicas, sendo determinadas a acidez solúvel, a acidez volátil, condutividade e viscosidade. Após essas análises, foram obtidas curvas para cada um destes parâmetros em função do tempo de envelhecimento e, a partir da inflexão

(\*) Rodovia BR 116, km 98, n° 8813 – Caixa Postal 19067 – CEP 81531-980 Curitiba, PR, – Brasil  
Tel: (+55 41) 3361-6024 – Fax: (+55 41) 3361-6007 – Email: joseane.gulmine@lactec.org.br

destas, foi realizada a tentativa de obtenção dos PI dos ENI sob investigação. Para o método descrito na EN 14112 não foi necessária tal análise uma vez que pelo próprio método já é determinado o PI da amostra pela curva de condutividade, via determinação da tangente pelo *software* do instrumento. Amostras de alguns desses ENI envelhecidos foram analisadas pelo método de calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) para determinação de seus OOT (*Oxidation Onset Time*). Também foram realizados neste trabalho, ensaios de envelhecimento acelerado sob diferentes fluxos de oxigênio ou ar sintético, a uma mesma temperatura, para se tentar avaliar o comportamento dos diferentes ENI frente às diferentes solicitações.

Existem várias metodologias normatizadas para avaliar a estabilidade à oxidação de óleos minerais isolantes e óleos vegetais (biodiesel e éster natural isolante) como a IEC 61125C, a ASTM D2440, a ASTM D2112 [6] e a EN 14112. Na IEC 61125C, mede-se borra, acidez total, viscosidade e fator de perdas dielétricas. Os valores obtidos são comparados com valores limites de aceitação definidos na norma, que é específica para avaliar a estabilidade à oxidação de óleos mineral e vegetal isolantes. O ensaio descrito nessa norma é do tipo qualitativo (“passa” ou “não passa”). Na ASTM D2440, mede-se borra e acidez total e os valores obtidos são comparados com valores limites definidos na norma ASTM D 3487 [7] e Resolução ANP N°36 [8], para o caso do óleo mineral isolante. Esta norma, a ASTM D 2440, é específica para avaliar a estabilidade à oxidação de óleo mineral isolante (OMI) e o ensaio descrito por ela também é de desempenho e do tipo passa- não passa. Na ASTM D2112 (também conhecida como método da bomba rotatória), mede-se o tempo de consumo de oxigênio, sob condições aceleradoras de oxidação, para determinar o tempo de estabilidade ou período de indução (PI) do OMI. Por fim, na norma EN 14112 (também conhecida como método Rancimat), mede-se a condutividade dos compostos voláteis em água para determinar o PI de biodiesel e óleos vegetais em geral [9-11]. Esses métodos de avaliação da estabilidade à oxidação apresentam diferenças de condições e de instrumentação, que são basicamente o tipo de atmosfera oxidante e seu respectivo fluxo, a temperatura, a presença de catalisador, a quantidade de óleo e o tempo de duração do ensaio. No Brasil, não existe ensaio normatizado para avaliar a estabilidade à oxidação de ENI, sendo que a única norma internacional que traz em sua especificação um ensaio para avaliar a estabilidade à oxidação em ENI é a IEC 62770, que especificou o método C da IEC 61125, aplicado a óleos minerais isolantes, como método de avaliação, modificando, no entanto, o tempo de duração do ensaio, que foi diminuído para 48 h. Há que se considerar que esta norma foi escrita já há algum tempo e suas recomendações vem sendo motivo de discussão técnica desde a sua publicação.

## 2.0 - OBJETIVOS

- Avaliar as propriedades físico-químicas e o melhor método, de acordo com as medições realizadas, para determinação do PI de três ENI poli-insaturados (baixo teor de ácido oleico) e um ENI monoinsaturado (alto teor de ácido oleico) após envelhecimento acelerado em laboratório pelos métodos IEC 61125 (Método C modificado para ENI), ASTM D2440 e EN 14112 (método Rancimat).
- Analisar o OOT obtido por PDSC de alguns ENI novos e envelhecidos.

## 3.0 - METODOLOGIA

Os ENI do tipo baixo oleico (ENI1, ENI2 e ENI3) e alto oleico (ENI4) foram envelhecidos utilizando as condições de temperatura, fluxo e quantidade de catalisador descritas nas normas IEC 61125C, ASTM D2440 e EN 14112 (Rancimat), mas com variações do tempo de envelhecimento e dos parâmetros avaliados, conforme Tabela 1.

TABELA 1 – Descritivo dos métodos de ensaio, condições operacionais e parâmetros avaliados no envelhecimento acelerado dos ENI.

Método de ensaio	Condições operacionais empregadas	Parâmetros avaliados
<b>EN 14112 (RANCIMAT)</b>	Massa óleo: 3,0±0,01g Temperatura: 130±0,5 °C Fluxo de ar atmosférico: 10±1,0 L/h Tempo: 3 h para ENI 1; 13 h para ENI 2; 15 h para ENI 3; 40 e 88 h para ENI 4.	Acidez solúvel (mg KOH/g óleo) Acidez volátil (mg KOH/g óleo) Condutividade (µS/cm)*
<b>ASTM D2440</b>	Massa óleo: 25±0,01g Temperatura: 110±0,5 °C Fluxo de oxigênio: 1,0±1,0 L/h Área de cobre: 9,5 cm² Tempo: 8 h para ENI 1; 18 h para ENI 2; 21 h para ENI 3; e 168 h para ENI 4.	Acidez solúvel (mg KOH/g óleo) Acidez volátil (mg KOH/g óleo) Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt) Condutividade (µS/cm)*
<b>Método C da IEC 61125</b>	Massa óleo: 25±0,01g Temperatura: 120±0,5 °C Fluxo de ar sintético: 0,15±0,015 L/h Área de cobre: 28,6cm²±0,3cm² Tempo: 168 h para ENI 1; 266 h para ENI 2; 480 h para ENI 3; e 240 h para ENI 4.	Acidez solúvel (mg KOH/g óleo) Acidez volátil (mg KOH/g óleo) Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt) Condutividade (µS/cm)*

\* Valores determinados com o sensor de condutividade do equipamento Rancimat.

A partir dos parâmetros avaliados (acidez solúvel, acidez volátil, viscosidade e condutividade), foram construídas curvas em função do tempo de envelhecimento, conforme Figura 1. Foi realizada a tentativa de cálculo do PI do respectivo ENI a partir destes gráficos pela intersecção das duas retas destacadas na Figura 1. Foram traçadas as curvas de tendência das retas antes e após a mudança de inflexão, e obteve-se as equações dessas retas e o  $R^2$  (correlação das retas traçadas com os dados experimentais). Em seguida, calculou-se os coeficientes angular (inclinação) e linear (intercepção da reta com o eixo y). Com estes dados, foi possível calcular o ponto de intersecção das retas, ou seja, o ponto de mudança de inflexão que poderia ser a indicação do Período de Indução.

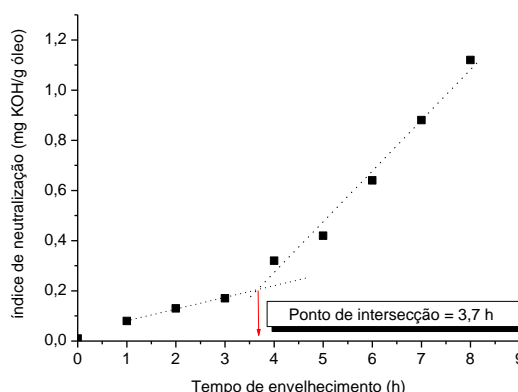


FIGURA 1 - Exemplo ilustrativo do método utilizado para tentativa de cálculo do PI de um ENI a partir de parâmetros físico-químicos medidos (no caso, índice de neutralização/acidez solúvel), em amostras do óleo envelhecidas pelo método ASTM D2440, em função do tempo de execução do ensaio de envelhecimento acelerado.

Algumas das amostras de ENI envelhecidos pelos métodos EN 14112, ASTM D2440 e IEC 61125C foram analisadas por PDSC (Tabela 2) para obtenção do OOT. Os tempos de envelhecimento foram determinados levando em conta os pontos de intersecção obtidos por cada um dos métodos.

TABELA 2. Relação dos ENI envelhecidos avaliados por PDSC no laboratório Netzsch (Alemanha) e o método e o tempo de envelhecimento utilizados.

Método de envelhecimento	ENI	Tempo de envelhecimento (h)
EN 14112	ENI 1	3
	ENI 2	13
	ENI 3	15
	ENI 4	40
	ENI 4	88
ASTM D2440	ENI 1	4
	ENI 2	12
	ENI 3	18
	ENI 4	144
IEC 61125C	ENI 1	96
	ENI 2	144
	ENI 3	96
	ENI 4	144

Este ensaio possibilitou verificar a temperatura de início de oxidação, que pode estar relacionada com a estabilidade à oxidação do óleo e/ou a quantidade de aditivos antioxidantes presentes na formulação do mesmo.

Também foi avaliado, neste trabalho, o efeito do fluxo de ar sintético no desempenho dos ENI no ensaio segundo a EN 14112- Rancimat. Para tanto, os ENI foram ensaiados sob diferentes condições de fluxo de atmosfera oxidante, a saber, 10 L/h (ar atmosférico), 1 L/h (ar sintético) e 0,1 L/h (ar sintético). Como o equipamento Rancimat permite controle mínimo de fluxos de ar atmosférico de até 10 L/h, para os fluxos abaixo de 10 L/h, foi utilizado um cilindro de ar sintético e rotâmetros para controle de fluxo.

#### 4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta os valores para o período de indução (PI) determinados pelo método EN 14112 (método Rancimat) para os ENI novos, investigados neste trabalho. Ressalta-se novamente que o método Rancimat mede e

registra a condutividade da solução aquosa onde os compostos voláteis são carregados e, portanto, o PI é determinado a partir deste dado. Ao longo deste artigo, os resultados da Tabela 3 serão comparados com os pontos de intersecção obtidos a partir dos parâmetros físico-químicos (acidez solúvel, acidez volátil, viscosidade e condutividade) medidos nos óleos envelhecidos pelos métodos ASTM D2440 e IEC 61125C.

TABELA 3 - Período de indução (PI) dos ENI novos determinado pelo método EN 14112 (Rancimat).

Tipo de ENI	PI (h)
ENI 1	3
ENI 2	13
ENI 3	15
ENI 4	40

#### 4.1 Envelhecimento acelerado do ENI baixo oleico (ENI1) pelos métodos EN 14112, ASTM D2440 e IEC 61125C

O ENI1 foi envelhecido com base nos métodos EN 14112 (Rancimat), ASTM D2440 e IEC 61125C, com as diferenças operacionais citadas na Tabela 1.

Durante cada um desses três envelhecimentos, foram coletadas amostras do óleo ENI1 utilizadas para determinar alguns parâmetros físico-químicos, a saber, acidez solúvel, acidez volátil, condutividade e viscosidade (a viscosidade não foi determinada no envelhecimento pelo método Rancimat em função do baixo volume de óleo usado nesse ensaio). Na Figura 2, estão apresentados os resultados físico-químicos comparativos do óleo ENI1 envelhecido por esses três métodos.

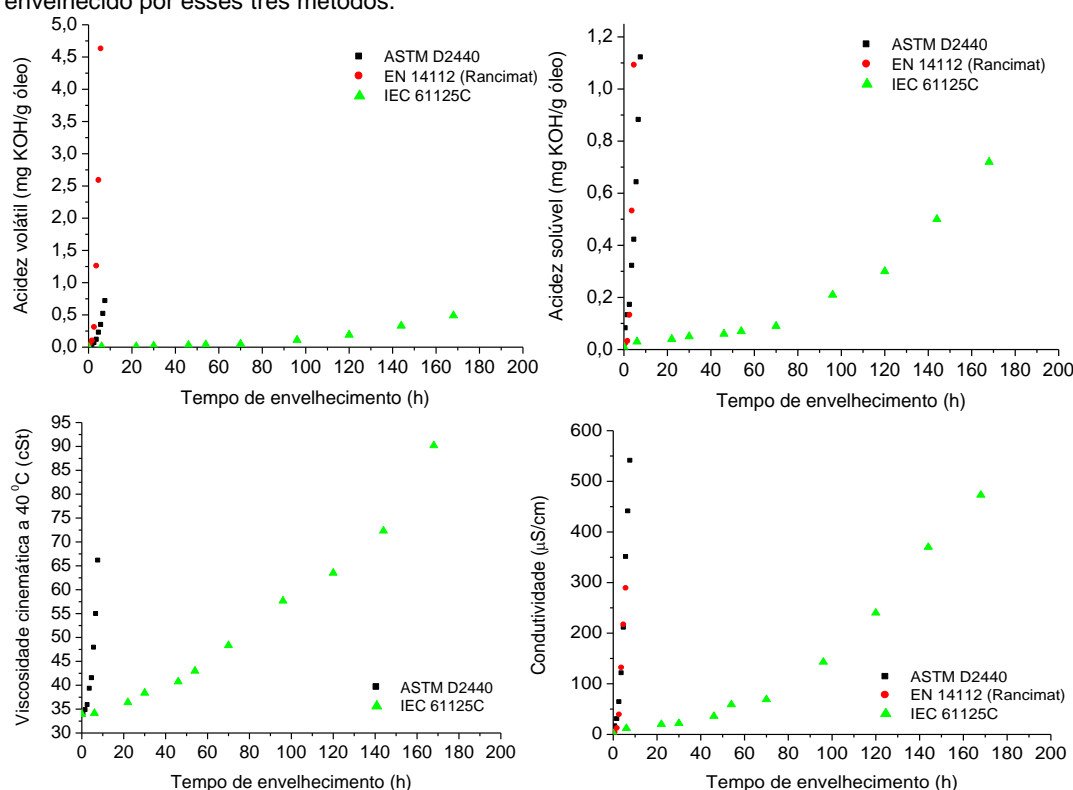


FIGURA 2 – Resultados das análises físico-químicas do ENI 1 envelhecido pelos métodos EN 14112 (Rancimat), ASTM D2440 e IEC 61125C.

O perfil das curvas dos resultados obtidos apresentadas na Figura 2 é similar para o óleo envelhecido pelos métodos ASTM D2440 e EN 14112, já pelo método IEC 61125C, valores menores foram encontrados mesmo sendo este realizado por um intervalo de tempo de 21 e 28 vezes superior aos outros dois métodos, respectivamente. Ou seja, de uma forma geral, o envelhecimento do ENI1 foi mais lento pelo método IEC 61125C. Essa diferença pode ser atribuída ao menor fluxo de atmosfera oxidante, que não permitiu que esta reação específica efetivamente ocorresse. Na IEC 61125C o fluxo de ar sintético usado foi 0,15 L/h; no método Rancimat foi usado um fluxo de ar atmosférico de 10L/h; e no método ASTM D2440 foi usado um fluxo de oxigênio de 1,0 L/h, conforme descrito na Tabela 1. Considerando que no ar há cerca de 21% de oxigênio, isso equivale a um fluxo de oxigênio comparativo para os 3 métodos de envelhecimento utilizados iguais a 2 L/h para o método Rancimat, 1,0 L/h para o ASTM D2440 e 0,03 L/h para o método IEC 61125C. Mesmo com fluxo de oxigênio sendo a metade do utilizado no método Rancimat e temperatura 20 °C inferior, o perfil da curva para o método ASTM D2440 foi semelhante ao do Rancimat para óleo poli-insaturado.

#### 4.2 Envelhecimento acelerado comparativo dos ENI pelos métodos ASTM D2440 e IEC 61125C

Os resultados físico-químicos dos ENI baixo oleicos ou poli-insaturados (ENI1, ENI2 e ENI3) e alto oleico ou monoinsaturado (ENI4) envelhecidos pelos métodos IEC 61125C e ASTM D2440 estão apresentados nas Figuras 3A, 3B e 3C.

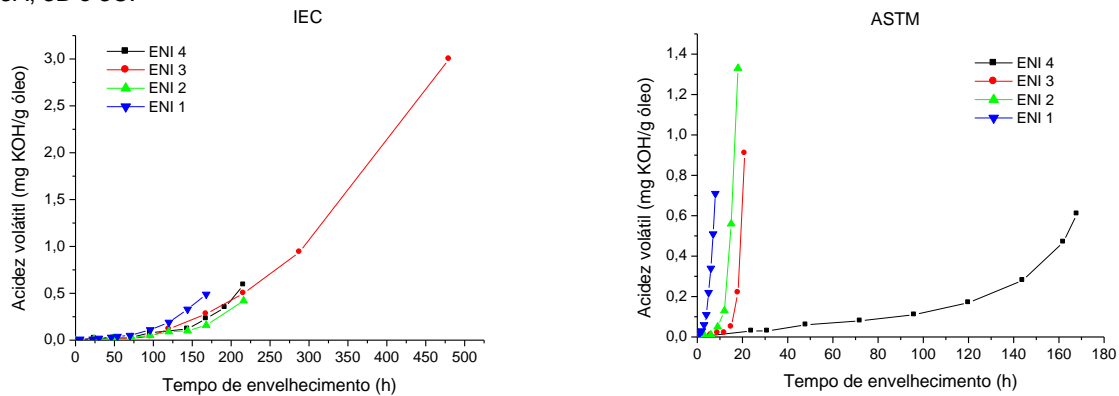


FIGURA 3A – Acidez volátil dos ENI envelhecidos pelos métodos IEC 61125C e ASTM D2440.

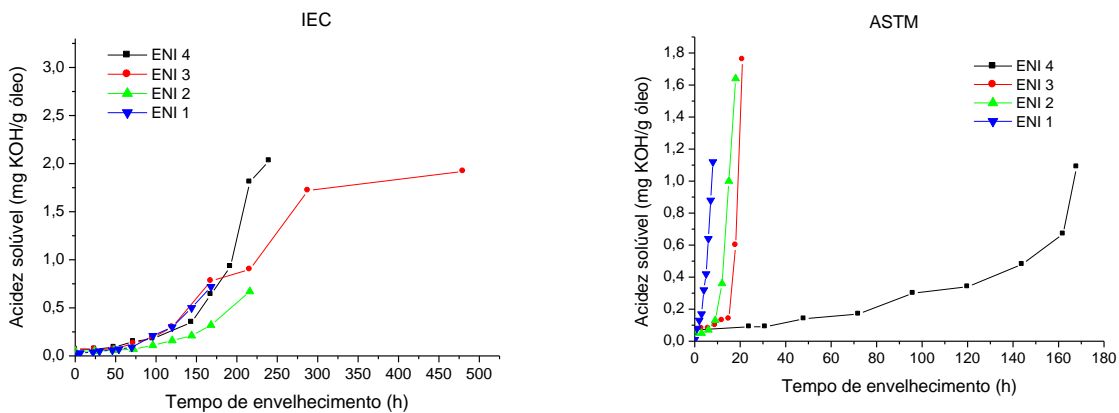


FIGURA 4B – Acidez solúvel dos ENI envelhecidos pelos métodos IEC 61125C e ASTM D2440.

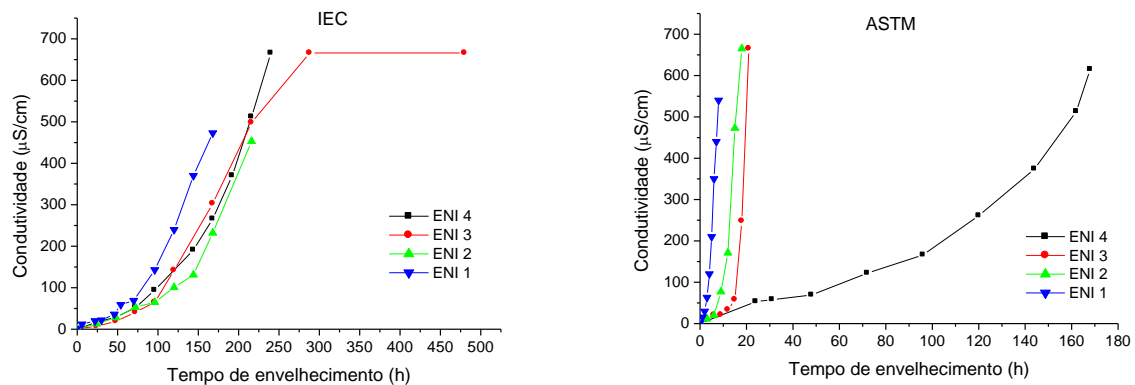


FIGURA 5C - Condutividade dos ENI envelhecidos pelos métodos IEC 61125C e ASTM D2440.

Observa-se uma maior separação entre as curvas dos diferentes ENI quando ensaiados pelo método ASTM D2440 comparativamente ao método IEC 61125C, no qual as curvas de todos os ENI estão mais próximas (Figuras 3A, 3B e 3C). O comportamento dos óleos baixo oleicos foi semelhante ao alto oleico quando ensaiados pelo método IEC 61125C para todos os parâmetros avaliados, o que pode ser um indicativo de que as solicitações impostas pelo ensaio para evidenciar comportamento de diferentes ENI, sendo que a viscosidade não foi avaliada até o momento. Já no envelhecimento realizado pelo método ASTM D2440, é possível observar uma diferença de desempenho entre os próprios ENI baixo oleicos (deslocamento das curvas uma em relação a outra), além de diferenças entre estes com o ENI alto oleico (ENI4) para todos os parâmetros avaliados. Observa-se um aumento abrupto nos parâmetros medidos nos ENI poli-insaturados envelhecidos pela ASTM D2440, enquanto que, para o ENI monoinsaturado (ENI4) e para todos os ENI envelhecidos pelo método IEC 61125, este aumento abrupto não pôde ser observado. Todos os ENI apresentam o mesmo perfil pelo método IEC 61125, não são evidenciadas diferenças significativas de desempenho até 100 h de ensaio, independentemente de sua base (poli-insaturado ou

monoinsaturado) ou do pacote de aditivação que cada fabricante tenha utilizado em sua formulação comercial. Dentre os parâmetros medidos, a viscosidade do óleo alto oleico não variou de forma significativa pelo método ASTM D2440 (Figura 4).

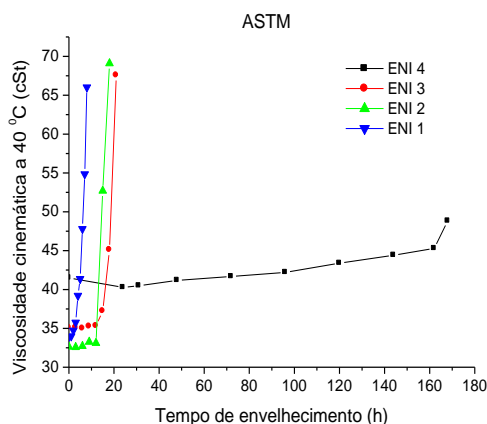


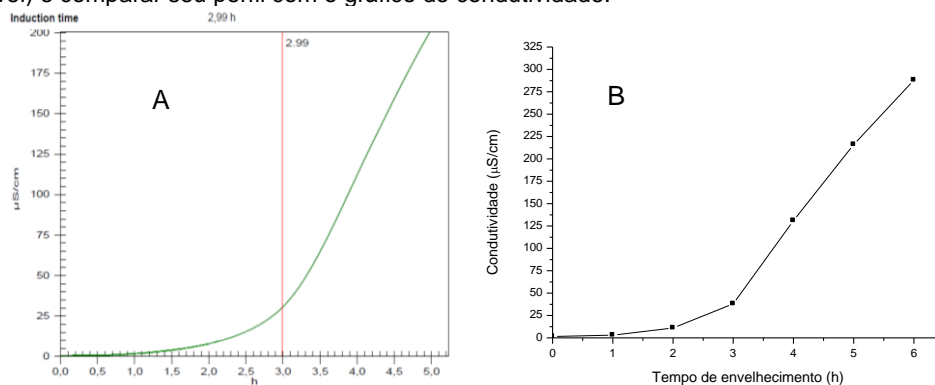
FIGURA 6 - Viscosidade cinemática dos ENI envelhecidos pelo método ASTM D2440.

#### 4.3 Determinação dos PI dos ENI ensaiados pelos diferentes métodos

Antes de determinar o PI dos ENI, foi validada a medição dos parâmetros físico-químicos (condutividade, acidez solúvel e acidez volátil) em amostras coletadas periodicamente durante os ensaios de estabilidade à oxidação. Essa validação foi feita a partir da análise de amostras de óleo coletadas durante o envelhecimento pelo método EN 14112 (Rancimat), cujos resultados foram comparados com os obtidos automaticamente no equipamento Rancimat.

##### 4.3.1 Validação da metodologia de análise de amostras coletadas durante o ensaio de envelhecimento acelerado e de determinação do PI a partir dessas análises – EN 14112

Na Figura 5A, são apresentados os gráficos da condutividade em função do tempo para as amostras de ENI1 coletadas durante o ensaio pelo método EN 14112 (Rancimat) (Figura 5A) e o gráfico da condutividade do ENI1 calculado pelo método das tangentes pelo sistema do instrumento Rancimat, durante a análise deste óleo (Figura 5B). Analisando esses dois gráficos, pode-se observar que os mesmos são similares, o que permite concluir que é possível reproduzir a curva registrada pelo *software* do equipamento Rancimat a partir de medições pontuais em amostras de óleo envelhecidas. Uma vez validada a metodologia de análise da condutividade em amostras de ENI ensaiadas pelo método Rancimat, o próximo passo foi obter os gráficos para os outros parâmetros (acidez volátil e acidez solúvel) e comparar seu perfil com o gráfico de condutividade.



FIGURAS 7A e 5B - Curvas de condutividade obtidas pelo software do equipamento Rancimat (A) e pela análise das amostras coletadas durante o envelhecimento do ENI 1 pelo método Rancimat (B).

O perfil dos gráficos obtidos para a acidez volátil e acidez solúvel foi semelhante ao obtido para a condutividade (gráficos não apresentados).

Para comprovar que as curvas de acidez solúvel e acidez volátil também podem ser usadas para determinar o PI de ENI, foram obtidos os PI a partir dos gráficos desses parâmetros e a partir do gráfico de condutividade da Figura 5B (Figura 6). Os resultados calculados pela intersecção das retas destacadas nos gráficos para o ENI1 estão apresentados na Tabela 4. Os resultados dos PI (Tabela 4), obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 6, mostram valores muito semelhantes entre si, independente do parâmetro avaliado (acidez volátil, acidez solúvel ou condutividade), e também valores semelhantes ao indicado na Tabela 3. A realização deste envelhecimento pelo método Rancimat foi importante para comprovar que: 1) o PI determinado a partir da medição da condutividade ponto a ponto (amostras de óleo coletadas durante o ensaio – Tabela 4) é igual ao PI determinado

automaticamente pelo equipamento Rancimat (Tabela 3); e 2) que o PI também pode ser determinado a partir de outros parâmetros físico-químicos (acidez solúvel e acidez volátil) além da condutividade, desde que o conjunto de dados obtidos apresente um ponto de intersecção.

TABELA 4 - PI do ENI 1 envelhecido pelo método Rancimat determinado pelas curvas dos diferentes parâmetros analisados.

Parâmetro avaliado	PI (h)
Acidez solúvel (mg KOH/g óleo)	4
Acidez volátil (mg KOH/g óleo)	3
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	3

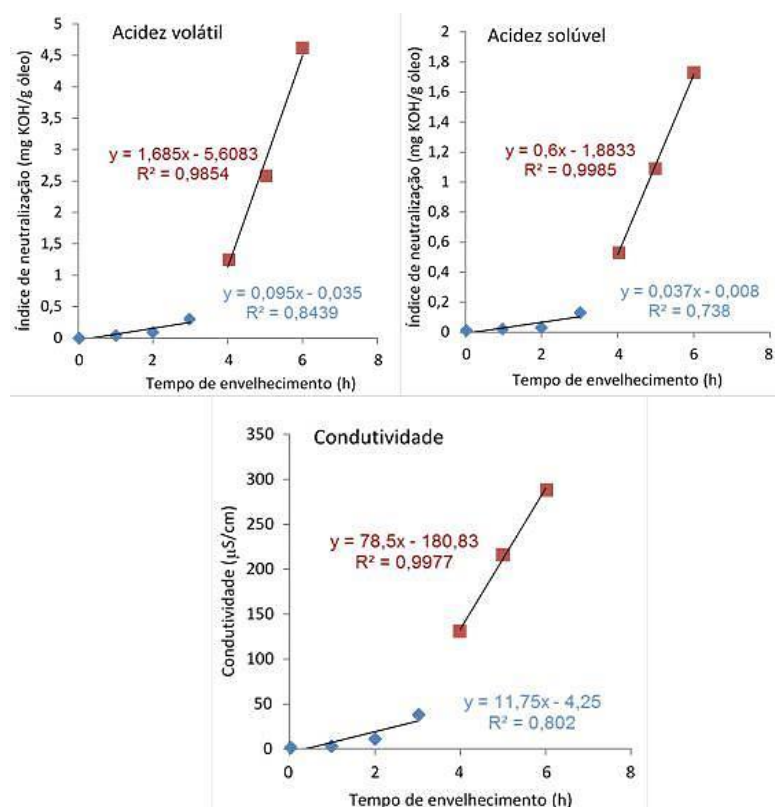


FIGURA 6 - Curvas dos parâmetros acompanhados em função do tempo para o ENI 1 envelhecido pelo método EN 14112 (Rancimat).

#### 4.3.2 Determinação dos Pontos de Intersecção dos ENI envelhecidos pelo método ASTM D2440 e IEC 61125C

Foram obtidos gráficos para os parâmetros medidos (acidez volátil, acidez solúvel e condutividade) em função do tempo para os ENI ensaiados pelo método ASTM D2440 (gráficos não apresentados). Os resultados dos pontos de intersecção calculados a partir desses gráficos estão apresentados na Tabela 5. Os valores para os ENI poli-insaturados foram semelhantes aos obtidos pelo método Rancimat, mostrados na Tabela 3, mas o valor para o óleo monoinsaturado (ENI4) foi bastante diferente. Por esse motivo, pode-se concluir que esta metodologia não é adequada para determinar o PI de qualquer tipo de ENI e ainda não se pode concluir que este seja um método alternativo a determinação de PI por Rancimat e que tenha a mesma abrangência.

Também foram obtidos gráficos para os parâmetros medidos (acidez volátil, acidez solúvel e condutividade) em função do tempo para os ENI ensaiados pelo método IEC 61125C (dados não apresentados). Os resultados dos Pontos de Intersecção, obtidos para cada um dos parâmetros medidos no óleo envelhecido, encontram-se na Tabela 5. Para um mesmo parâmetro, observa-se uma dispersão maior nos valores dos Pontos de Intersecção, comparativamente aos valores obtidos para o ensaio pelo método ASTM D2440. Os valores médios absolutos obtidos para os Pontos de Intersecção dos óleos baixo oleico são totalmente diferentes dos valores de PI obtidos pelos métodos Rancimat (Tabela 3) e dos Pontos de Intersecção obtidos pela ASTM D2440 (Tabela 5), sendo muito superiores em relação a esses. Mas, o valor para o óleo alto oleico do Ponto de Intersecção é similar ao obtido pelo método ASTM D2440 (137 h para ASTM D2440 e 141 h para IEC 61125C). Como o fluxo de atmosfera oxidante é menor no ensaio realizado pela IEC 61125C, é esperado que os ENI oxidem numa taxa inferior comparativamente aos métodos ASTM D2440 e Rancimat ou outro mecanismo prevaleça sobre o de oxidação, nas quais o fluxo de ar é maior. Isso foi observado para os óleos baixo oleicos. No caso do ENI4, que é um óleo alto oleico e que, por conseguinte, possui quimicamente uma estrutura mais estável à oxidação comparativamente aos óleos baixo oleicos, o efeito do baixo fluxo da atmosfera oxidante não foi significativo. Neste caso, não se pode



concluir de que este seja um método adequado para a medição de PI com os dados já medidos, sendo que está em andamento a avaliação da viscosidade.

TABELA 5 – Pontos de Intersecção dos ENI envelhecidos baseado no método ASTM D2440 e IEC 61125C para cada um dos parâmetros analisados.

Parâmetro	Pontos de Intersecção (h)							
	ENI 1		ENI 2		ENI 3		ENI 4	
	ASTM	IEC	ASTM	IEC	ASTM	IEC	ASTM	IEC
Acidez solúvel (mg KOH/g óleo)	4	95	11	138	17	94	141	143
Acidez volátil (mg KOH/g óleo)	4	91	12	147	17	103	137	145
Viscosidade a 40 °C (cSt)	4	-	12	-	17	-	139	-
Condutividade (µS/cm)	4	92	11	139	17	87	132	135
Valor médio do Pontos de Intersecção	4	93	12	141	17	95	137	141

#### 4.4 Determinação da temperatura de *onset* de oxidação (OOT) dos ENI novos e ensaiados pelos diferentes métodos

A temperatura de *onset* de oxidação (OOT), determinada por PDSC, dos ENI novos e envelhecidos está apresentada na Figura 7, onde também estão apresentados os resultados dos óleos novos (não envelhecidos), para comparação. Os ENI poli-insaturados (ENI1, ENI2 e ENI 3) apresentaram maiores variações na OOT comparativamente ao óleo monoinsaturado (ENI 4).

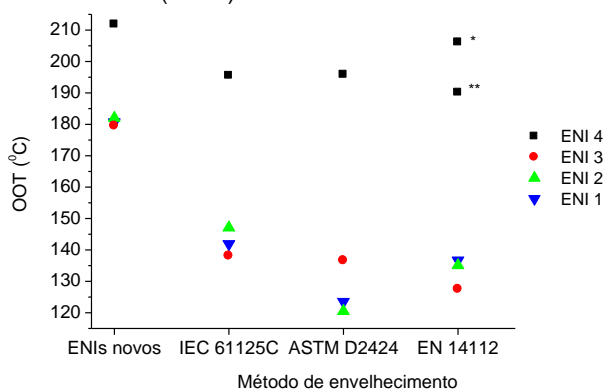


FIGURA 7 - OOT obtido por PDSC dos ENI novos e envelhecidos pelos métodos IEC 61125C, ASTM D2440 e EN 14112 (Rancimat). \* e \*\* correspondem ao ENI 4 envelhecido no Rancimat por 40 h e 80 h, respectivamente.

#### 4.5 Desempenho dos ENI em diferentes fluxos de atmosfera oxidante

Na Tabela 7, estão apresentados os PI dos ENI envelhecidos pelo método Rancimat sob diferentes condições de fluxo de atmosfera oxidante. Foi possível determinar com boa repetibilidade e reprodutibilidade o PI pelo método Rancimat nos fluxos de 10 e 1 L/h. Não foram apresentados os resultados obtidos para o fluxo de 0,1 L/h pois não houve reprodutibilidade nas curvas para este fluxo, independente do tipo de ENI. Observa-se menor variabilidade para os ENI poli-insaturados para os fluxos de 10 e 1 L/h mas valores diferentes para o óleo monoinsaturado nestes mesmos fluxos. Esses dados mostram, conforme esperado, que seguindo a metodologia da EN 14112 é possível determinar o PI de ENI, tanto poli-insaturados quanto monoinsaturado.

TABELA 7 - PI dos ENI envelhecidos pelo método Rancimat sob diferentes condições de fluxo de atmosfera oxidante.

Fluxo e tipo de atmosfera oxidante	PI (h)			
	ENI1	ENI2	ENI3	ENI4
10 L/h, ar	3,0	13,0	15,0	40,0
1 L/h, ar sintético	3,2	15,8	19,3	60,3

#### 5.0 - CONCLUSÕES

- A sensibilização de um ENI ao ensaio de estabilidade à oxidação, depende, principalmente, do fluxo de atmosfera oxidante utilizado e da temperatura do ensaio de envelhecimento acelerado.
- Foi possível determinar o Ponto de Intersecção dos ENI poli-insaturados envelhecidos pelos métodos ASTM D2440 das curvas, mas não foi possível correlacionar, até o momento, o ponto de intersecção da curva do ENI monoinsaturado com o PI de óleos obtidos pelo método Rancimat.



- Não foi possível correlacionar o ponto de intersecção das curvas com o PI dos ENI ensaiados pelo método IEC 61125C. Neste caso, as curvas de envelhecimento ficaram sobrepostas, não sendo possível diferenciar o desempenho dos diferentes ENI, devido ao baixo fluxo de atmosfera oxidante utilizado.
- Como o método EN 14112, com fluxo de 10 L/h, respondeu satisfatoriamente tanto para os ENI poli-insaturados e ao monoinsaturado, sugere-se, neste momento, a adoção deste método na determinação do PI de um ENI de origem desconhecida.
- A partir da determinação do PI pelo método EN 14112, com fluxo de 10 L/h, foi possível comparar a estabilidade à oxidação relativa dos ENI investigados: ENI4 > ENI3 > ENI2 > ENI1.
- A metodologia de PDSC se mostrou eficaz na comparação do efeito do envelhecimento na OOT de ENI.

## 6.0 - BIBLIOGRAFIA

- [1] FOX, N. J, STACHOWIAK G. W. Vegetable oil based lubricants – A review of oxidation. *Tribology Internacional*, Vol 40, 2007, pp. 1035-1046.
- [2] TRASARTI, A.F., SEGOBIA, D.J., APESTEGUÍA, C.R., SANTORO, F., ZACCHERIA, F., RAVASIO, N. Selective Hydrogenation of Soybean Oil on Copper Catalysts as a Tool Towards Improved Bioproducts. *JAOCS*, 2012, pp.1-8.
- [3] EN 14112 - Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). *Deutsches Institut Fur Normung* . 2003.
- [4] IEC 61125 - Unused hidrocarbon-based insulating liquids - tests methods for evaluating the oxidation stability. *International Standard IEC*. 1992, p. 44.
- [5] ASTM D2440 - Standard Test Method for Oxidation Stability of Mineral Insulating Oil. *American Society for Testing and Materials*. 2013, p. 5.
- [6] ASTM 2112 - Standard Test Method for Oxidation Stability of Inhibited Mineral Insulating Oil by Pressure Vessel. *American Society for Testing and Materials*. 2007, p. 6.
- [7] ASTM D3487 Standard Specification for Mineral Insulating Oil Used in Electrical Apparatus. *American Society for Testing and Materials*. 2009, p. 6.
- [8] Resolução ANP Nº 36. *Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis*. 2007, p. 43.
- [9] TULIO, L., STOCCO, M. B. C., WILHELM, H. M. Edible natural ester oils as potential insulating fluids. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 20, No. 4, 2012, pp. 1395-1401.
- [10] STOCCO, G. B., BATISTA Jr., S., WILHELM, H. M. In-service natural ester-based insulating fluids reclaiming: preliminary study. I *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 20, No. 1, 2013, pp.128-134.
- [11] WILHELM, H. M., et al. Evaluation of In-service Oxidative Stability and Antioxidant Additive Consumption in Corn Oil Based Natural Ester Insulating Fluid. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 22, No. 2, 2015, pp. 864-869.

## 6.0 – DADOS BIOGRÁFICOS



**Joseane Valente Gulmine** nasceu em Curitiba, Brasil em 1971. Ela se graduou em Química Pela Universidade Federal do Paraná em 1996, recebeu o título de mestre (1999) e de doutora (2004) em Engenharia e Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Paraná. Ela atualmente trabalha como pesquisadora sênior nos Institutos LACTEC.

**Helena Maria Wilhelm** nasceu em Cerro Largo, Brasil em 1971. Formou-se em Química pela Universidade Federal do Paraná em 1993, o título de mestre em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, em 1996 e o título de doutora em Química pela Universidade Estadual de Campinas e, 2000. Atualmente trabalha como Pesquisadora em projetos de Pesquisa e Desenvolvimento na empresa Diagno e é professora e orientadora no o Mestrado Profissional (*stricto sensu*) em Desenvolvimento de Tecnologia dos Institutos Lactec.

**Luciane Tulio** nasceu em Curitiba, Brasil em 1964. Ela recebeu o título de graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Paraná em 1989 e o título de mestre no Mestrado Profissional (*stricto sensu*) em Desenvolvimento de Tecnologia dos Institutos Lactec. Atualmente ela é pesquisadora nos Institutos Lactec.

**Adriana de Castro Passos Martins** nascida em Belo Horizonte, graduada em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, MSc em Engenharia Metalúrgica e Materiais pela UFMG, com Especialização em Engenharia de Materiais para o Setor Elétrico pela UFPR. Atua como Engenheira de Planejamento e Manutenção da Geração e da Transmissão da CEMIG, coordenando o Centro de Monitoramento Preditivo.

**Laís Martins Marques Chaves** nascida em Belo Horizonte, graduou-se em 2011 em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Trabalha como Engenheira de Planejamento e Manutenção da Geração e da Transmissão da CEMIG no monitoramento preditivo dos equipamentos do setor elétrico desde que entrou na empresa.