

## Avaliação da compatibilidade de formulações de borracha nitrílica com fluidos isolantes (OMI e ENI) usados em transformadores de potência

Compatibility evaluation of nitrile rubber formulations with insulating fluids (IMO and INE) used in power transformer

Mauro Cesar de Avila<sup>1</sup>, Ana Paula Munaro<sup>2</sup>, Marilda Munaro<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Universidade Federal do Paraná (UFPR), Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, 100, Centro Politécnico, Edifício de Administração, 2º andar, CEP: 81531-980, Curitiba, Paraná, Brasil.

<sup>2</sup>Solução Adesivos e Selantes, Departamento Técnico, Av. Francisco Ferreira da Cruz, n 4035, Unidade 12, CEP: 83820-293, Fazenda Rio Grande, Paraná, Brasil.

<sup>3</sup>Centro Universitário Curitiba, Rodovia BR-116, Km 106,5, 18805, CEP 81690-300, Curitiba, Paraná, Brasil.  
e-mail: mauro\_cesaravila@yahoo.com.br, anapaulamunaro@gmail.com, marilda.munaro94@gmail.com

### RESUMO

Os transformadores de potência são equipamentos essenciais nos processos de geração e distribuição de energia elétrica, e são, normalmente, isolados com papel e fluidos isolantes. Os fluidos isolantes têm dupla função: isolamento elétrico do sistema refrigeração por troca térmica. A vedação adequada desse equipamento é fundamental para que não ocorra vazamento do fluido isolante, que pode causar redução do tempo de vida útil do transformador, bem como problemas ambientais. Neste artigo são apresentados resultados obtidos para formulações de borracha nitrílica (NBR) preparadas com diferentes concentrações de peróxido de dicumila 40% em Carbonato de cálcio (6,0/ 8,0 e 10,0 phr) e teores de acrilonitrila (35 e 44%). Os ensaios de envelhecimento foram conduzidos sistematicamente sob três condições: óleo mineral isolante (OMI), éster natural isolante (ENI) soja e milho, tradicionalmente empregados como fluido isolante nos transformadores de potência. Os efeitos do envelhecimento térmico da NBR em OMI e ENI, bem como os efeitos na formação das ligações cruzadas das cadeias foram estudados usando métodos de caracterização como reometria de disco oscilatório, inchamento em solvente, variação de massa, volume e dureza Shore A. Também foi determinada a densidade de ligações cruzadas e a massa molar média entre as ligações pela teoria de Flory-Rehner. Foi possível observar um comportamento diferente nos elastômeros de vedação quando envelhecidas em OMI e ENI influenciado pelo teor de ligações cruzadas e de acrilonitrila das amostras.

**Palavras-chave:** Transformadores de potência; Óleo mineral isolante; Éster natural isolante, Borracha nitrílica; Compatibilidade.

### ABSTRACT

Power transformers are essential equipment in the electric energy generation and distribution processes and are usually chosen with paper and insulating fluids. Insulating fluids have a dual function of insulation and heat exchange. Proper sealing of this equipment is essential to prevent leaks of the insulating fluid, which can cause a reduction in the life of the transformer, as well as environmental problems. Different compositions were formulated in nitrile rubber (NBR) compatible with those used as seals in power transformers, with different acrylonitrile contents (35 and 44%) and dicumyl peroxide (6.0 / 8.0 and 10.0 phr). The aging tests were conducted systematically under three conditions: insulating mineral oil (IMO), insulating natural ester (INE) soy and corn, traditionally used as insulating fluid in power transformers. The effects of the thermal aging of nitrile rubber on IMO and ENI, as well as the effects of the cross-linking content of the chains were studied using characterization methods such as oscillating disk rheometry, swelling, variation in mass, volume and Shore A hardness. The density of crosslinks and the average molar mass between the links were also determined by the Flory-Rehner theory. Changes in physical properties during the aging process were analyzed and compared. It was

possible to observe a different behavior in the sealing elastomers when aged in IMO and ENI influenced by the crosslinks and acrylonitrile contents in the samples.

**Keywords:** Power transformers; Insulating mineral oil; Insulating natural ester, Nitrile rubber; Compatibility.

## 1. INTRODUÇÃO

Os transformadores são equipamentos extremamente importantes em sistemas de potências, cujos quais têm a função de adequar a tensão do circuito para níveis compatíveis, elevando a tensão para níveis adequados à transmissão a longas distâncias, até a distribuição, abaixando a tensão para utilização da energia por meio de consumo residencial, empresarial e industrial [1].

Um dos componentes do transformador de potência é o óleo, que tem como função principal o isolamento e refrigeração dos componentes elétricos. O óleo mais utilizado para esse fim é o óleo mineral isolante (OMI), oriundo do petróleo, devido ao baixo custo e as ótimas propriedades dielétricas e refrigeradoras [1, 2]. Entretanto, óleos minerais têm origem não renovável, tem baixo ponto de ignição e não são biodegradáveis e esses fatores contribuem negativamente em casos de fogo, explosão e contaminação de solo, águas superficiais e lençóis freáticos em caso de liberação ao meio ambiente. Por essas razões, têm sido investigadas alternativas para a substituição do óleo mineral isolante em todo o mundo [3, 4].

Dentre as alternativas para substituição dos óleos minerais estão os ésteres naturais, cuja base são os óleos vegetais provenientes, especialmente, da soja e milho. Além da alta biodegradabilidade dos ésteres naturais (97%), são produtos naturais renováveis, atóxicos e apresentam temperatura de combustão superior a 300°C, enquanto o OMI possui ponto de combustão em torno de 150°C, o que reduz a possibilidade de ocorrência de incêndios durante eventuais falhas no equipamento elétrico [5- 8].

Os transformadores têm uma vida útil estimada de pelo menos 20 anos, porém alguns fatores podem diminuí-la. Um dos principais problemas que acarretam falhas nos transformadores é o vazamento de óleo isolante. O motivo de tal vazamento é o envelhecimento e degradação da borracha de vedação. Outro problema associado as falhas e à própria degradação acelerada do elastômero é a incompatibilidade do elastômero com o óleo isolante. Além do ataque químico, as vedações elastoméricas são submetidas a estresses mecânicos e térmicos que aceleram os processos de degradação e reduzem a vida útil da vedação [9, 10]. Tais falhas afetam a estabilidade e segurança da operação do equipamento. Portanto são necessárias pesquisas e avaliações do comportamento do envelhecimento do material de isolamento dos transformadores.

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero sintético de acrilonitrila (ACN) e butadieno com boas propriedades de resistência ao óleo e baixa permeabilidade a gases. É o principal material utilizado na confecção de vedações em transformadores de potência. No entanto, devido a presença de insaturações na estrutura do butadieno, apresenta significativa sensibilidade ao envelhecimento térmico [11-13]. Em contrapartida, o aumento do teor de acrilonitrila melhora a resistência química a óleos, combustíveis, aumenta a resistência à tração, a dureza e a flexibilidade [14].

As propriedades físicas e mecânicas desse elastômero são alteradas pelo envelhecimento, que causa mudanças na estrutura e/ou na morfologia do material. O grau de envelhecimento depende de muitos fatores incluindo tipo de polímero, formulação, geometria do produto em teste e condições ambientais [15, 16].

Somada a isso, quando em contato com fluidos, os elastômeros podem absorvê-los, inchar e/ou reagir quimicamente, causando alterações na estrutura polimérica. Ainda, compostos podem ser solubilizados, contaminando o fluido isolante [17]. Todos esses processos podem levar a modificações importantes nas propriedades mecânicas, físicas, químicas e dielétricas do material elastomérico, que levam a vazamentos e falhas nos equipamentos elétricos.

Muito pouco se encontra na literatura sobre trabalhos avaliando a compatibilidade de sistemas de vedação elastoméricos em contato com fluidos isolantes. Existem normas que especificam e avaliam o fluido isolante e trabalhos acompanhando seu comportamento frente ao envelhecimento térmico. Contudo, nenhum deles com foco no elastômero empregado na vedação [18- 21].

Há mais de um século, utiliza-se o óleo mineral isolante como dielétrico líquido, por apresentar características dielétricas e isolantes adequadas ao uso. A maioria dos óleos isolantes usados atualmente na indústria de energia são óleos minerais. O uso de óleos minerais isolantes têm uma longa história, seu desempenho de resfriamento é bom e o custo é baixo. Recentemente, com a intenção de fomentar o agronegócio e a tendência de utilização de materiais de fontes renováveis, os ésteres naturais isolantes vêm ganhando espaço no setor elétrico e muitos equipamentos, principalmente da rede de distribuição, são isolados com esse fluido [22, 23].

Uma vantagem do ENI é seu alto ponto de Ignição, acima de 300 °C, o que melhora significativamente a segurança da rede elétrica. Outra vantagem do óleo vegetal em relação ao óleo mineral é o fato de que para a mesma quantidade de água presente no sistema óleo/papel, devido à maior higroscopicidade e maior

solubilidade da água no óleo vegetal em comparação com o óleo mineral, o papel ser conservado mais seco e consequentemente a sua degradação por hidrólise ser menor no óleo vegetal do que no óleo mineral [24, 25].

Considerando que o ENI tem similaridade com biodiesel por ambos serem ésteres, foram encontrados apenas estudos sobre a compatibilidade da borracha nitrílica (NBR) com composições diferentes de biodiesel. Estes estudos levaram em conta as os efeitos das diferentes estruturas moleculares e concentrações do biodiesel no diesel em amostra de borracha nitrílica, avaliando as variações de massa, volume e propriedades mecânicas sendo verificado que a baixa compatibilidade do biodiesel com borrachas de NBR [26-28].

Para diferentes sistemas de vulcanização com enxofre na NBR, contendo 45 % de acrilonitrila, foram avaliadas a compatibilidade desses materiais com o biodiesel de óleo de soja, e verificou-se que o teor de ligações cruzadas influencia na resistência e compatibilidade da borracha com o biodiesel. Também foi avaliada a degradação das propriedades físicas de alguns elastômeros expostos ao biodiesel e de dois tipos comerciais de NBR em diferentes fluidos e em todos os casos os elastômeros apresentaram degradação acentuada quando em contato com os fluidos [29- 31].

No sentido de compreender os processos de degradação das vedações de borracha nitrílica no transformador, foram simuladas condições de envelhecimento em OMI e ENI de elastômeros com diferentes teores de ACN, variando assim a resistência química associada a este fator, e de peróxido, afetando seu grau de entrecruzamento. As propriedades das amostras de NBR foram avaliadas antes e após diferentes períodos de exposição em envelhecimento térmico em OMI e ENI de soja e de milho, a 100°C.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Foram desenvolvidas seis formulações de NBR com diferentes teores de acrilonitrila (ACN) e peróxido de dicumila, como mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1:** Composição das amostras, em phr (*part by hundred of rubber*).

AMOSTRA	NBR 44% ACN	NBR 35% ACN	PERÓXIDO DE DICUMILA
M4406	100,0	-	6,0
M4408	100,0	-	8,0
M4410	100,0	-	10,0
M3506	-	100,0	6,0
M3508	-	100,0	8,0
M3510	-	100,0	10,0

### 2.2 Métodos

As formulações da Tabela 1 foram preparadas em cilindro de laboratório (Modelo Lab mil 350, marca COPE), de acordo com a norma ASTM D3182 8 [32]. Após 24 horas, foram reticuladas em uma termoprensa COPE, a 170°C pelo tempo de cura determinado para cada amostra após avaliação das curvas reométricas, no formato de placas de 20 x 20 x 2 mm (comprimento x largura x espessura).

A caracterização das amostras de NBR quanto às suas propriedades foi realizada por meio dos ensaios de reometria de disco oscilatório, inchamento, determinação da densidade de ligações cruzadas e da massa molar média entre as ligações cruzadas e variação de massa, volume e dureza após envelhecimento em OMI e ENI de soja e milho.

Os *ensaios de reometria* foram realizados segundo a norma ASTM D2084 [33], em reômetro do tipo ODR (reômetro de disco oscilatório) em temperatura de 170°C, amplitude de oscilação do rotor de  $\pm 1^\circ$ , utilizando aproximadamente 12 g de amostra. No ensaio são obtidos os seguintes parâmetros de interesse: O torque máximo (MH), que é a medida da rigidez ou módulo de cisalhamento da amostra completamente vulcanizada, obtido como o ponto mais alto da curva; o tempo de *Scorch* (TS1) que é a medida do tempo no qual o material começa a vulcanizar; e o tempo de cura (T90) que é o tempo ótimo de vulcanização e o tempo necessário para se atingir 90% do torque máximo na curva de reometria.

Os *ensaios de inchamento* foram realizados conforme ASTM D3616 [34], em três corpos de prova cortados em formato de discos de aproximadamente 11 mm de diâmetro. As superfícies dos corpos de prova foram previamente limpas com álcool isopropílico e em seguida as amostras foram pesadas (W1), colocadas

em um béquer coberto com solvente metil-etil-cetona e tampados com um vidro de relógio. Esses sistemas permaneceram na capela por 24 horas. Na sequência os corpos de prova foram retirados do béquer, e rapidamente pesados (W2). Após as pesagens de W2, as amostras permaneceram na capela, para a evaporação do solvente, e após 168 horas, foram pesadas novamente (W3). Essa massa corresponde à massa da amostra sem os componentes extraídos pelo solvente.

O inchamento das amostras foi calculado pela Equação 1.

$$S (\%) = \frac{(W_2 - W_3)}{W_3} \times 100\% \quad (1)$$

Um dos métodos mais comuns de se calcular a densidade de ligações cruzadas é por meio da teoria de Flory-Rehner, utilizando medidas de inchamento no equilíbrio, conforme Equação 2.

$$\nu = \frac{\rho}{\bar{M}_c} = - \frac{(\ln(1 - V_r) + V_r + \chi \cdot V_r^2)}{\rho \cdot V_{sv} \cdot (V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2})} \quad (2)$$

Onde  $\nu$  representa o número de cadeias efetivas por unidade de volume e é igual  $\rho/\bar{M}_c$ , sendo  $\rho$  a densidade do polímero, medida após o ensaio de inchamento;  $\bar{M}_c$  corresponde à massa molar média entre as ligações cruzadas;  $V_r$  o volume reduzido, que é igual ao volume da amostra seca por volume da amostra inchada;  $\chi$  o parâmetro de interação polímero/solvente (parâmetro de Flory-Huggins); e  $V_{sv}$  o volume molar do solvente puro.

Para envelhecimento nos fluidos isolantes quatro corpos de prova de 50 x 25 x 2 mm foram cortados das placas e submetidos ao envelhecimento nos fluidos isolantes em estufa modelo Fanem 515C, a 100°C por períodos de tempo de 96, 264 e 500 horas, com base na norma ASTM D471 [35].

Para calcular a variação de massa e volume, corpos de prova foram pesados antes e após os períodos de envelhecimento em balança analítica modelo Shimadzu AX200 com acessórios para medida de densidade, conforme ASTM D471 [35]. Os corpos de prova foram pesados no ar (M1), na água (M2), e após os períodos de imersão nos fluidos isolantes os corpos de prova foram transferidos para outro tubo com nova porção do mesmo fluido e deixados resfriar por 60 min, sendo retirados e rapidamente imersos em acetona, para remoção do fluido aderido superficialmente, secos e novamente pesados no ar (M3). A variação da massa foi calculada pela Equação 3 e a variação de volume pela Equação 4:

$$\text{Variação da massa (\%)} = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Variação de volume (\%)} = \frac{(M_3 - M_1)}{d(M_1 - M_2)} \times 100 \quad (4)$$

Onde: “d” corresponde à densidade do óleo medida conforme ABNT NBR 14065 [36].

A variação de dureza foi calculada pela diferença da dureza inicial ( $D_i$ ) antes do envelhecimento e da dureza final ( $D_f$ ), após o envelhecimento em durômetro Asker, modelo CL – 150, conforme ASTM D2240 [37], com leitura da medida após 10 segundo de aplicação da carga, de acordo com a Equação 5.

$$\text{Variação de dureza (Shore A)} = D_i - D_f \quad (5)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão apresentados os valores MH, TS1 e T90 das amostras, obtidos no ensaio de reometria:

**Tabela 2:** Valores de MH, TS1 e T90 para as amostras antes do envelhecimento.

AMOSTRA	MH (lb.in)	TS1 (s)	T90 (s)
M4406	33,8	69	386
M4408	34,5	64	335
M4410	38,4	55	268

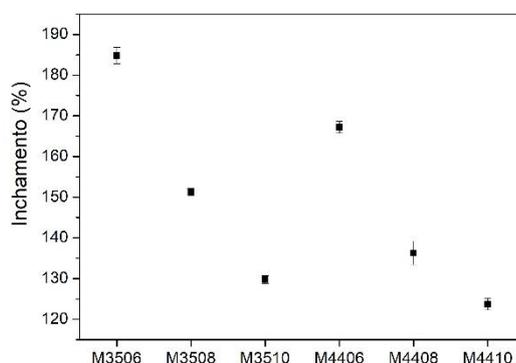
M3506	32,0	82	481
M3508	41,0	65	434
M3510	47,9	62	367

Os valores de TS1 e T90 estabelecem a cinética de cura dos compostos e são de importância para o processamento. A determinação do T90 garante que todas as amostras sejam reticuladas em seu tempo ótimo de cura, independente da cinética.

De maneira geral foi observado que o aumento do teor de peróxido resulta em cinéticas mais rápidas e menores são os valores de TS1 e T90, diminuindo o tempo ótimo de cura. CIESIELSKI [38], BIJARIMI, ZULKAFI e BEG [39] sugeriram que o torque máximo (MH) é um indicador indireto do grau de reticulação de compostos elastoméricos. Os resultados de reometria indicaram aumento do torque máximo à medida em que foi aumentado o teor de peróxido de dicumila, sugerindo o aumento das ligações cruzadas entre os segmentos de cadeia do material. Isto é provável, uma vez que existe mais material disponível para entrecruzar e, desta forma, as cadeias do elastômero ficam mais “amarradas”, aumentando a rigidez do elastômero, diminuindo a mobilidade dos segmentos de cadeia e, conseqüentemente, aumentando o torque máximo.

Os elastômeros, quando imersos em solventes compatíveis, tendem a inchar devido a permeação do solvente, por capilaridade, por entre os espaços não ocupados na estrutura do elastômero. A reticulação promove a formação de ligações cruzadas que funcionam como uma barreira que dificulta a permeação do solvente ou fluido compatível. A afinidade química do polímero com o solvente e o número de ligações cruzadas são fatores que influenciam diretamente na permeação do solvente no material. É esperado que quanto menor for o número de ligações cruzadas maior será a absorção e/ou permeação do fluido no elastômero. Isto se dá, provavelmente, devido a maior distância entre os pontos de reticulação e, por conseqüência, maior o espaço livre entre as cadeias do elastômero. Dessa forma, quanto mais próximos forem os pontos de ligações cruzadas, menor deve ser o inchamento do elastômero [40-45].

Na Figura 1 estão apresentados os valores de inchamento para as amostras formuladas. Foi observada a diminuição do inchamento nas amostras com maior teor de peróxido de dicumila.



**Figura 1:** Inchamento das amostras.

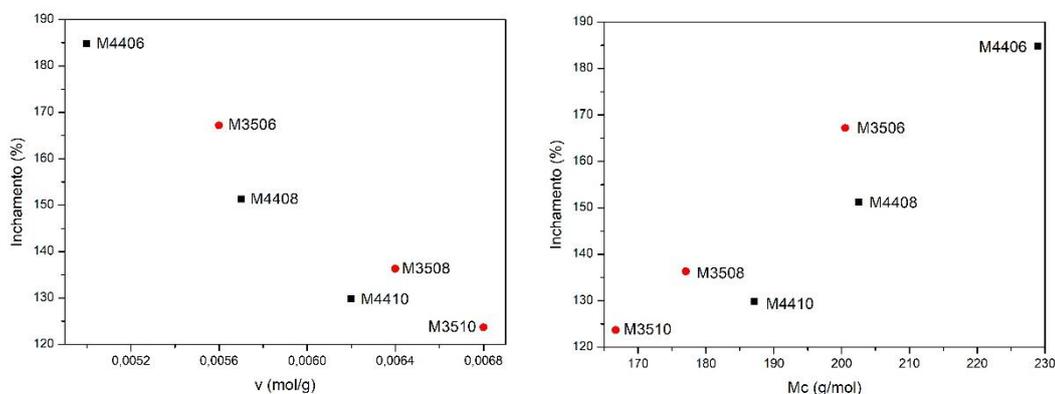
Foi possível observar que o inchamento diminuiu conforme aumentou o teor de peróxido de dicumila e, conseqüentemente, o torque máximo nas amostras. Assim, as amostras com 10 phr de peróxido de dicumila apresentaram menor inchamento e maior torque máximo. Em relação ao teor de ACN, verificou-se que nas amostras com maior teor (44 %) o inchamento foi maior, sugerindo a presença de maior espaço livre no interior da amostra e permitindo a maior permeabilidade do solvente devido ao menor grau de reticulação/entrecruzamento observado. O aumento do teor de acrilonitrila diminui as insaturações ao longo da cadeia, desfavorecendo a reticulação e acentuando os efeitos estéricos, por ser volumoso, aumenta a distância entre os pontos de entrecruzamento, aumentando os espaços vazios e favorecendo a permeação. Os resultados sugerem que com o aumento do teor de peróxido de dicumila e a redução do teor de ACN a formação de ligações cruzadas é favorecida.

Foi determinada a densidade de ligações cruzadas e a massa molar média entre as ligações cruzadas, os resultados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Densidade de ligações cruzadas e a massa molar média entre as ligações cruzadas.

AMOSTRA	$\nu$ (mol/g)	$\overline{M}_c$ (g/mol)
M4406	0,0050 $\pm$ 3,56E-05	228,91 $\pm$ 1,63
M4408	0,0057 $\pm$ 2,28E-05	202,55 $\pm$ 0,81
M4410	0,0062 $\pm$ 3,09E-05	187,15 $\pm$ 0,93
M3506	0,0056 $\pm$ 3,27E-05	200,55 $\pm$ 1,17
M3508	0,0064 $\pm$ 9,09E-05	177,06 $\pm$ 2,50
M3510	0,0068 $\pm$ 5,07E-05	166,70 $\pm$ 1,24

Foi possível estabelecer uma relação entre o inchamento das amostras e a densidade de ligações cruzadas e a massa molar média entre as ligações cruzada, conforme apresentado na Figura 2.

**Figura 2:** Relação do inchamento com: a) densidade de ligação; b) massa molar média entre as ligações.

Ao relacionar os resultados obtidos de inchamento com a densidade de ligações cruzadas e a massa molecular média foi possível estabelecer o comportamento das amostras. Em relação ao teor de ACN, verificou-se que nas amostras com maior teor (44%), o inchamento foi maior, indicando maior espaço no interior das amostras, permitindo a maior permeabilidade do solvente devido ao menor grau de reticulação/entrecruzamento observado. Isto se dá, provavelmente, pelo aumento na distância entre os pontos de reticulação nas amostras com maior teor de ACN, conforme discutido acima.

Observou-se também que o incremento do teor de peróxido de dicumila resulta em um inchamento menor das amostras. A Figura 2 mostra claramente a redução do inchamento à medida que a densidade de ligações cruzadas aumenta, e a diminuição do inchamento com a redução da massa molar média entre as ligações cruzadas.

Com estes resultados, notou-se que o aumento das ligações cruzadas com consequente diminuição da massa molar média entre os pontos de reticulação resultou em um menor distanciamento e espaço livre entre um ponto e outro de entrecruzamento e menos espaço livre para permeação do solvente. Foi observado que o número de ligações cruzadas aumentou nas amostras com maior teor de peróxido e nas amostras com menor teor de ACN se mantido o teor de peróxido. Observou-se que as amostras M3510 e M4410 apresentaram, nesta ordem, menor inchamento, maior teor de ligações cruzadas e menor massa molecular média entre as ligações entre as formulações testadas.

Para os ensaios de envelhecimento nos fluidos isolantes era esperado o comportamento similar ao ensaio de inchamento, onde o óleo isolante tenha menor permeabilidade nas amostras com maior número de ligações cruzadas.

As variações de massa, volume e dureza foram medidas e estão apresentadas nas Figuras 3 a 5.

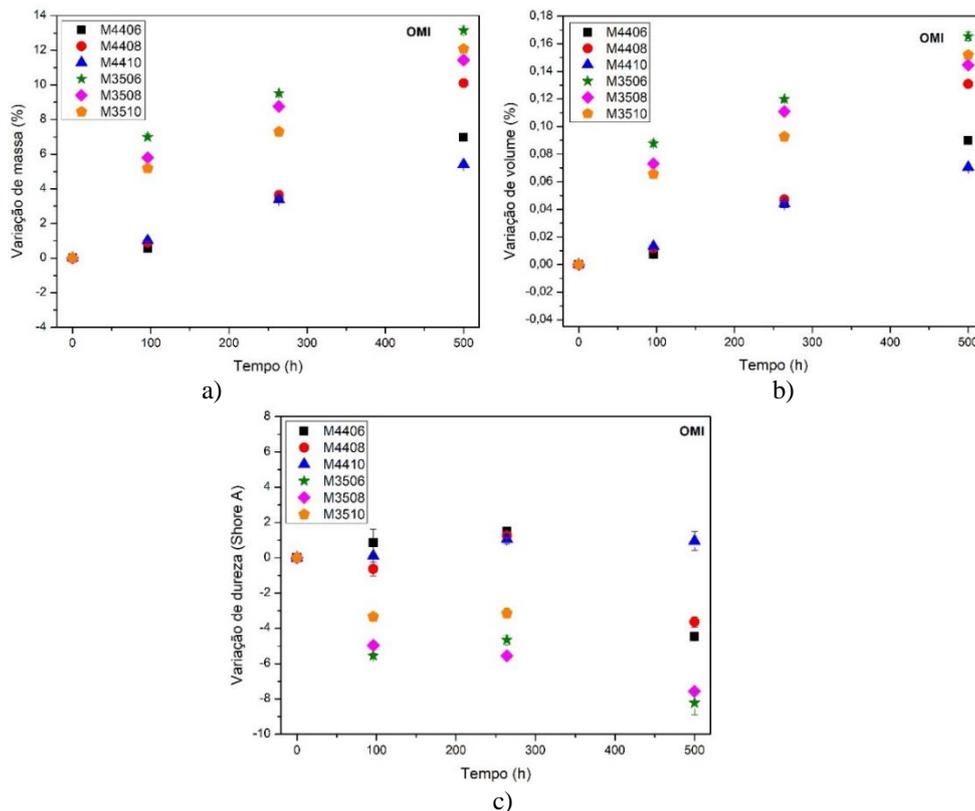


Figura 3: Comportamento das amostras em função do tempo de envelhecimento em OMI, variação de: a) massa; b) volume; c) dureza Shore A.

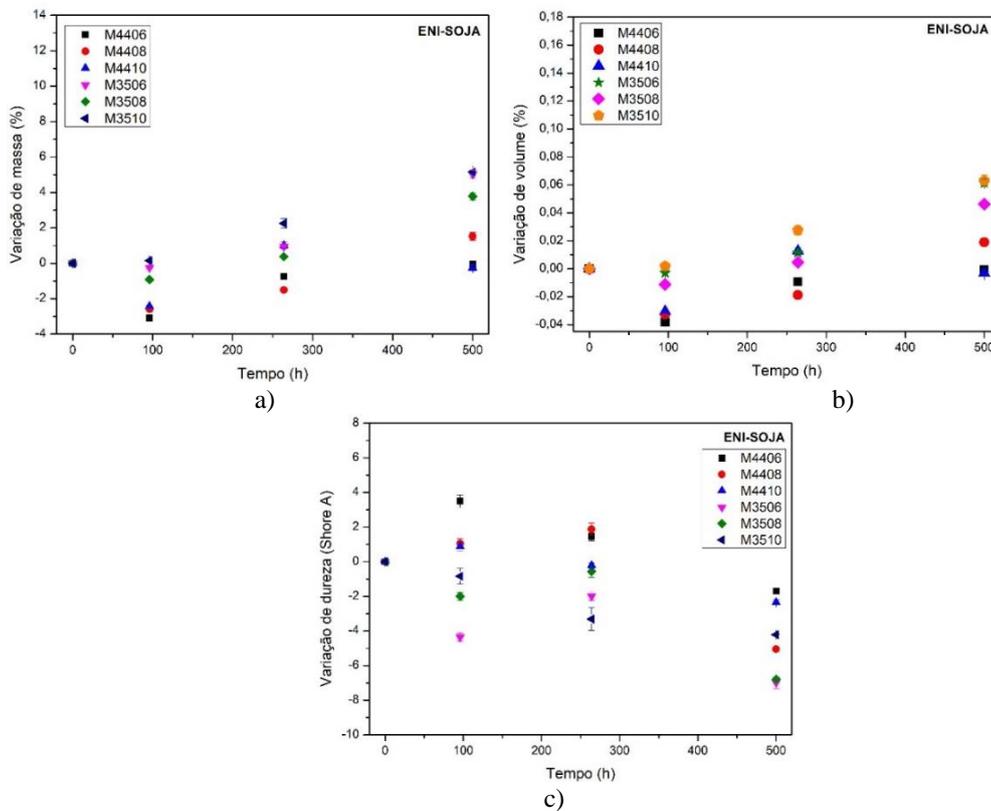
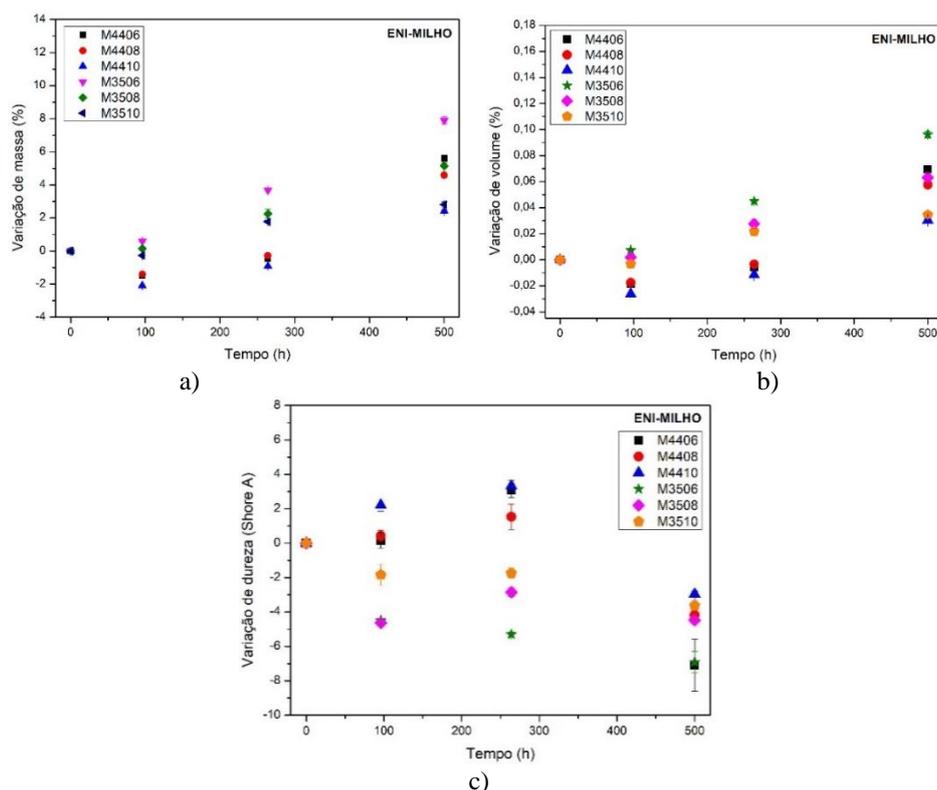


Figura 4: Comportamento das amostras em função do tempo de envelhecimento em ENI de soja, variação de: a) massa; b) volume; c) dureza Shore A.



**Figura 5:** Comportamento das amostras em função do tempo de envelhecimento em ENI de milho, variação de: a) massa; b) volume; c) dureza.

Para as amostras envelhecidas em OMI as variações de massa e volume apresentam comportamento semelhante. A variação foi menor nas amostras com 44% de ACN quando comparadas as amostras com 35%. A variação de dureza para as amostras com 44% de ACN foi pequena, especialmente até 264 horas de ensaio (Figura 3). O teor de ACN é um dos principais critérios para definir a resistência química da NBR. A polaridade do grupamento nitrila faz com que o elastômero apresente resistência a óleos e solventes à base de hidrocarbonetos [46], ou seja, o maior o teor de ACN aumenta a resistência química a fluidos apolares, como os óleos minerais isolantes à base de hidrocarbonetos (OMI), justificando os resultados encontrados.

Foi observado que nas amostras com maior teor de peróxido de dicumila a variação foi menor durante o tempo total de ensaio em OMI, especialmente após 500 horas onde a variação de massa, volume e dureza foi menor na amostra M4410. As amostras com 35% de ACN apresentaram maior variação de massa, volume e dureza. Isto deve-se, provavelmente, pela redução do teor de ACN com consequente redução da polaridade ao longo do elastômero, diminuindo a resistência aos hidrocarbonetos (apolares). Para o ensaio de variação de dureza, as amostras com 35% de ACN apresentaram variação negativa, indicando permeação do OMI na amostra, passando a atuar como plastificante e diminuindo a rigidez das amostras.

No envelhecimento em ENI foi observado um comportamento diferente do que em OMI. As amostras com teor de 35% de ACN apresentaram menor variação de massa, volume e dureza que as amostras com 44% de ACN (Figuras 4 e 5). Neste caso, foi observado comportamento semelhante ao verificado no ensaio de inchamento. É provável que a polaridade do grupamento acrilonitrila, devido a presença de átomos de nitrogênio mais eletronegativo que os átomos de carbono afaste, por impedimento estérico, as cadeias do elastômero e “dificulte” o empacotamento dos segmentos de cadeia. Dessa forma, com o afastamento das cadeias, a formação de ligações cruzadas é desfavorecida e diminui. Isto influencia também no distanciamento entre as cadeias poliméricas do elastômero. Assim, quando o teor de acrilonitrila é aumentado, como nas amostras com 44% de ACN, os efeitos do impedimento estérico devem ser mais sentidos e o distanciamento das cadeias e a dificuldade de empacotamento maior. Consequentemente, a densidade de ligações cruzadas diminui e a massa molar média aumenta, indicando espaços vazios maiores, permitindo maior permeação do ENI na amostra e a extração de elementos de baixo peso moléculas, este último principalmente nas primeiras horas de ensaio.

O aumento do teor de peróxido de dicumila também diminui as variações ao longo de todo o ensaio, indicando que quanto maior o entrecruzamento menor a interação entre o ENI e o elastômero, isso, prova-

velmente, devido ao tamanho das moléculas de glicerol que dificulta a entrada em espaços menores dificultando a permeação. O ENI (triacilglicerol) apresenta regiões polares na molécula o que, possivelmente, tem maior afinidade química com a ACN presente na NBR. Desta forma, teores mais elevados de ACN tendem a aumentar a afinidade química com o ENI aumentando as variações de massa e volume. Foi observado que, nas primeiras horas de ensaio a variação de massa e volume foi negativa e o peso e volume foram aumentando no decorrer do ensaio. Isto provavelmente se deu em função de dois processos que competem durante o envelhecimento em ENI. No primeiro processo o ENI extrai componentes de baixa massa molar ou até cadeias menores, especialmente do plastificante polimérico (base NBR) em função da afinidade química (grupos polares presentes). Após este processo, o ENI parece permear as amostras, aumentando o peso e volume do material. Estes processos foram menores para as amostras com menor teor de ACN e maior grau de entrecruzamento, especialmente na amostra com 10 phr de peróxido. Em relação ao tipo de ENI, soja e milho, a polaridade da molécula foi afetada pelos ácidos presentes em cada amostra, e dessa forma aumenta ou diminui a afinidade química com a NBR, alterando o comportamento e a variação de massa, volume e dureza entre as amostras.

A variação de dureza foi menor nas amostras com 35 % de ACN, especialmente até 264 horas de envelhecimento em ENI. Nas amostras com 44 % de ACN observou-se variação negativa de dureza indicando que o ENI permeou as amostras, flexibilizando-as e diminuindo a dureza, o que corrobora o discutido sobre a conformação do elastômero versus o teor de acrilonitrila. Novamente é observado maior variação negativa para as composições com menor teor de peróxido, reforçando o discutido e avaliado sobre a diminuição do teor de ligações cruzadas estar associada a maior permeação e ou extração nas amostras ensaiadas.

#### 4. CONCLUSÕES

O aumento do teor de peróxido eleva os valores de torque máximo (MH) e a densidade de ligações cruzadas, influenciando no inchamento do elastômero. O teor de acrilonitrila também influencia no inchamento do material, mas provou não ser o único fator relevante. O aumento do teor de ACN diminuiu a permeação de solventes orgânicos apolares, mas precisou de um aumento do teor de ligações cruzadas conforme observado nas amostras com 44% de ACN e 10 phr de peróxido.

Foi observado que o comportamento das amostras é diferente em função do teor de ACN e do tipo de fluido isolante. No envelhecimento em OMI, a amostra com 44% de ACN e maior teor de peróxido apresentou os melhores resultados, com menor permeação do fluido isolante na amostra. Também não foi observado processos de extração nas amostras envelhecidas em OMI. Já nas amostras envelhecidas em ENI, tanto soja quanto milho, a amostra com 35% de ACN e maior teor de peróxido apresentou menor permeação do ENI. Em ambos os casos, o aumento do teor de peróxido minimiza a permeação do fluido isolante.

No envelhecimento em ENI foi possível observar dois processos concorrentes onde, provavelmente, primeiro são extraídas cadeias de polímero de menor massa molar, possivelmente do plastificante polimérico, que possa não ter entrecruzado suficientemente e, após este processo, a permeação do ENI nas amostras.

Dessa forma, é possível dimensionar o teor de ACN e peróxido para cada fluido isolante. Em transformadores isolados com OMI é indicado o uso de vedações confeccionadas com NBR com teor de 44% de ACN e no mínimo 10 phr de peróxido. Para os transformadores isolados com ENI, é indicado o uso de NBR com teor aproximado de 35% de ACN e no mínimo 10 phr de peróxido.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Companhia Paranaense de Energia (COPEL), o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE) da Universidade Federal do Paraná pelo suporte e apoio financeiro.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] AGUIAR, L.B., GARCIA, M.F., ROCHA, S.S.C.. Estudo físico-químico de óleos biodegradáveis para utilização como dielétrico em transformadores de distribuição. Científico, v. 19, n. 40, 2019.
- [2] GEORGILAKIS, P.S. Environmental cost of distribution transformer losses. Applied Energy, v. 88, p. 3146-3155, 2011.
- [3] MAZZARO, M., *et al.* Power transformer fire and environmental risk reduction by using natural esters. International Conference on Dielectric Liquid (ICDL), Manchester (UK), 2017.

- [4] SHOGREN, R.L., *et al.* Biodegradation behavior of some vegetable oil-based polymers. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 12, p. 50-56, 2004.
- [5] NEGRI, F.. Fundamental study on the application of natural esters on instrument transformers. *IEEE 20th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, Roma, Italy, June 23-27, 2019.
- [6] POMPILI, M., *et al.* Natural esters and mineral oils fire behavior. *International Conference on Dielectrics*, Budapest, 2018.
- [7] SILVA, C.R. *et al.* Physico-chemical and dielectric characterization of biodegradable oils for electric transformers. *Rev. bras. eng. agríc. Ambient*, v.16, n. 2, p. 229-234, 2012.
- [8] FRIEDENBERG, L., SANTANA, R.. Propriedades de óleos isolantes de transformadores e a proteção do meio ambiente. In: *LX Simpósio Internacional De Qualidade Ambiental*. Porto Alegre -RS. Energia e Ambiente. p. 1 – 12, 2014.
- [9] WANG, Y.. *et al.* Investigation on the compatibility of transformer construction materials with natural ester. *IEEE 20th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, Roma, Italy, June 23-27, 2019.
- [10] BECHARA, R., BRANDÃO JR, A.F.. Análise de falhas em transformadores de potência e seus mecanismos de ocorrência. *XIII ERIAC - Décimo Terceiro Encuentro Regional Iberoamericano de Cigré*, Puerto Iguazú - Argentina, mayo 2009.
- [11] YI-HUA QIAN, *et al.* Lifetime prediction and aging behaviors of nitrile butadiene rubber under operating environment of transformer. *J Electr Eng Technol*. v 13, n. 2, p. 918-927, 2018.
- [12] DATTA, R.N., *et al.* Rubber vulcanizates degradation and stabilization. *Rubber Chem Technol*, vol.80, pp. 436-480, Jul. 2017.
- [13] GRASSIE, N., HEANEY, A.. Thermal degradation of copolymers of butadiene and acrylonitrile. *Rubber Chem Technol*, v.48, p. 678-691, 1974.
- [14] MORTON, M., *Rubber Technology*, Editora Chapman & Hall. London, 3a ed., 1998.
- [15] ESCÓCIO, V.A., *et al.* Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 1, p. 13-16, 2004.
- [16] COSTA, P., *et al.* Effect of butadiene/styrene ratio, block structure and carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of thermoplastic elastomers after UV ageing. *Polymer Testing*, n. 42, p. 225-233, 2015.
- [17] STAHL, W.M.. Choosing the right elastomer for the right application. *World Pumps*, p. 30-33, October 2006.
- [18] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 14274. Óleo Mineral Isolante – Determinação da Compatibilidade de Materiais Empregados em Equipamentos Elétricos, 2013.
- [19] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 16431. Determinação da compatibilidade de materiais empregados com óleo vegetal isolante, 2015.
- [20] HOHLEIN, I.A.. Compatibility of materials with insulating liquids-Why and how to Test. *IEEE Electrical Insulation Magazine*. V. 37, p. 31-35, 2021.
- [21] Wilhelm, H.M., *et al.* Compatibility of transformer construction materials with natural ester-based insulating fluids. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. v. 22, p. 2703-708, 2015.
- [22] MEHTA, D.M., *et al.* A review on critical evaluation of natural ester vis-a-vis mineral oil insulating liquid for use in transformers: Part 1. *IEEE Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation*. v. 23, p. 873-880 2016.
- [23] WU, J., ZHANG J.. Research and development of natural vegetable insulating oil based on jatropha curcas seed oil. *Energies (Basel)*. v. 13, p. 4319, 2020.
- [24] WILHELM, H.M., TULLIO, L., W. UHREN, Produção e uso de óleos vegetais isolantes no setor elétrico. *Engenharia*. v. 592, p. 120-124, 2009.
- [25] MARTINS, M.A.G.. Óleo vegetal – um substituto do óleo mineral para uso em transformadores: revisão do estado da arte. *Revista Ciência e Tecnologia dos Materiais*. v. 27, p. 136-142, 2015.
- [26] ZHU, L., *et al.* Compatibility of diferente biodiesel composition whith acrylonitrile butadiene rubber (NBR). *Fuel (Guildf)*, v. 158, p. 288-292, 2015.
- [27] KAPGATE, B.P., *et al.* Rubber composites based on silane-treated stober silica and nitrile rubber: interaction of treated silica with rubber matrix. *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 47, p. 248-261, 2015.
- [28] SORATE, K.A., BHALE, P.V., DHAOLAKIAYA, B.Z.. A material compatibility study of automotive elastomers with high FFA based biodiesel. *Energy Procedia*, v. 75, p. 105-110, 2015.
- [29] LINHARES, F.N. *et al.* Effect of different sulphur-based crosslink networks on the nitrile rubber resistance to biodiesel. *Revista Fuel*. v. 191, p. 130-139, 2017.
- [30] HASEEB, A.S.M.A., JUN, T.S., MASJUKI, H.H.. Degradation of physical properties of different elastomers upon exposure to palm biodiesel. *Journal Elsevier*. v. 36, p. 1814-1819, 2011.
- [31] SEERA, M.S. *et al.* Structural characteristics and swelling mechanism of two commercial NBR elastomers in various fluids. *Polymer Testing*. v. 31, p. 564-571, 2012.
- [32] American Standard Test Method - ASTM D3182 (2016) - Standard practice for rubber: materials, equipment, and procedures for mixing standard compounds and preparing standard vulcanized sheets.
- [33] ASTM - American Society for Testing and Materials. ASTM D2084. Standard Test Method for Rubber Property—

Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, 2019.

- [34] ASTM - American Society for Testing and Materials. ASTM D3616. Standard Test Method for Rubber, Raw-Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity, 2009.
- [35] ASTM - American Society For Testing And Materials. ASTM D471. Standard Test Method for Rubber Property — Effect of Liquids, 2012.
- [36] ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. ABNT NBR 14065. Destilados de petróleo e óleos viscosos — Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital, 2013.
- [37] ASTM - American Society for Testing and Materials. ASTM D2240. Standard Test Method for Rubber Property — Durometer Hardness, 2010.
- [38] CIESIELSKI, A., An Introduction to Rubber Technology, Rapra Technology Ltd. London, UK, 1999.
- [39] BIJARIMI, M., ZULKAFI, H., BEG, M.D.H., Mechanical Properties of Industrial Tyre Rubber Compounds, Journal of Applied Polymer Sciences, 10 (13), 1345-1348, 2010.
- [40] FUKUMORI, K., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., Swelling behaviour of rubber vulcanizates: 2. Effects of tensile strain on swelling, Polymer, 31, 2361-2367, 1990.
- [41] MARZOCCA A.J., RODRIGUEZ G.A.L., SORICHETTI, P., *et al.* Cure kinetics and swelling behaviour in polybutadiene rubber, Polymer Testing, 29, 477-482, 2010.
- [42] MCKENNA G.B., FLYNN K.M., CHEN Y., Swelling in crosslinked natural rubber: experimental evidence of the crosslink density dependence of  $\chi$ , Polymer, 31, 1937-1945, 1990.
- [43] ZANG Y., MULLER R., FROELICH D., *et al.* Determination of crosslinking density of polymer networks by mechanical data in simple extension and by swelling degree at equilibrium, Polymer, 30, 2060- 2062, 1989.
- [44] MARZOCCA A.J., RODRIGUEZ G.A.L., MANSILLA M.A., Evaluation of the polymer solvent interaction parameter  $\chi$  for the system cured polybutadiene rubber and toluene, Polymer Testing, 29, 119-126, 2010.
- [45] AMIN M., NASR G.M., ATTIA G., *et al.* Determination of the crosslink density of conductive ternary rubber vulcanizates by solvent penetration; Materials Letters, 28, 207-213, 1996.
- [46] Rocha T.C.J., Soares B.G., Coutinho F.M.B., Principais Copolímeros Elastoméricos à Base de Butadieno Utilizados na Indústria Automobilística, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, n. 4, p. 299-307, 2007.

#### ORCID

Mauro Cesar de Avila <https://orcid.org/0000-0001-7616-6048>  
Ana Paula Munaro <https://orcid.org/0000-0002-3503-4556>  
Marilda Munaro <https://orcid.org/0000-0002-8166-249X>