

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO PROFISSIONAL EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AURORA NAMIE YUKUHIRO

ESTUDO DE RECOBRIMENTO DIELETRICO A BASE DE SiO_2 E PVDF DEPOSITADOS
SOBRE PAPEL ISOLANTE

Itajubá-MG

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO PROFISSIONAL EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AURORA NAMIE YUKUHIRO

ESTUDO DE RECOBRIMENTO DIELÉTRICO A BASE DE SiO_2 E PVDF DEPOSITADOS
SOBRE PAPEL ISOLANTE

Área de concentração: Materiais, processos e
Sustentabilidade

Orientador: Prof. Dr. Rossano Gimenes

Itajubá-MG

2023

DEDICATÓRIA

*Á Deus, que coloca em minha vida,
a poesia do seu amor e da sua misericórdia.*

AGRADECIMENTOS

Percebi o quanto o amadurecimento me fez enxergar um dos grandes segredos da vida, o real valor de alguns conceitos.

Ao longo da minha caminhada, nas alegrias e tristezas, encontrei algumas pessoas muito iluminadas e abençoadas, e a forma de demonstrarem seu o seu carinho por mim era me abraçar e dizerem: estou rezando por você. Quando eu não tinha forças, eles pediam à Deus por mim. E isso era um acalanto para o meu coração e me fez entender a importância e a força da oração em minha vida.

Apreendi a valorizar tudo o que tenho, tudo aquilo que conquistei para ter e também entender que tudo aquilo que não consegui, é porque não estava no momento certo, na hora certa, no tempo de Deus.

Peço desculpas pela humildade nos agradecimentos, mas muitas vezes, é difícil expressar e encontrar palavras que demonstrem a grandeza da minha gratidão.

Entendo que essa é a única parte da dissertação que não existe um protocolo, então aproveitarei esse espaço para demonstrar um pouquinho do meu lado pessoal.

Embora eu não saiba a religião das pessoas que citarei abaixo, entendo e espero que não fiquem aborrecidas com a minha forma de expressar os meus agradecimentos que farei em forma de prece.

Em nome do Pai, do Filho, do Espírito Santo. Amém!

Meu Senhor e meu Deus, por muitas vezes eu somente pedi. E nesse momento, também continuo pedindo mas principalmente agradecendo por tantas bênçãos em minha vida.

Deus Pai, eterno e todo poderoso, quero Vos agradecer por tudo o que sou, pela minha vida, pela minha saúde e por permitires passar por todos os desafios e obstáculos. Como diz a música: “eu sei que o amor que o Senhor tem por mim, é muito mais que o meu, sou uma gota derramada no mar.” Essa frase expressa o quão grande sinto o seu amor por mim. Tudo o que sou, devo a Vossa graça em minha vida.

Rogo que guarde e proteja os meus familiares, que sempre me incentivaram e compreenderam minha ausência enquanto me dedicava à realização deste trabalho e a busca pelo conhecimento.

Senhor, peço-vos que abençoe os mestres que através dos seus ensinamentos, permitiram que eu apresentasse um melhor desempenho no processo de formação acadêmica e profissional. Rogo em especial pelo meu orientador, professor doutor Rossano Gimenes que se fez presente em toda minha pós graduação, motivando e conduzindo para finalização do trabalho. Agradeço a amizade e a confiança construída ao longo dessa etapa. Orgulho-me em dizer que um dia fui a sua orientanda. Minha eterna gratidão.

Guardai a professora doutora Daniela Sachs que me incentivou de modo infindável, desde a preparação para ingressar no curso até a finalização. Obrigada Senhor, por permitir sentir o seu cuidado e amor por mim, através dos cuidados dela.

Senhor, continue abençoando e iluminando a alunas Larissa Mayra Silva Ribeiro e Thainá Rodrigues da Silva que colaboraram na execução dos ensaios e nas sugestões de melhorias desta dissertação.

Agradeço empresa DuPont em ter cedido gentilmente as amostras de papel Nomex[®] tipo E56 para este experimento científico.

Agradeço a FAPEMIG e ao CNPq pelo incentivo e apoio, que foram essenciais para que os ensaios fossem realizados.

Senhor, são tantas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para minha formação intelectual, profissional, humana e espiritual que seria impossível lista-las, mas que tenho guardadas em meu coração. O Senhor sabe tudo o que tenho no coração, então peço-vos para que os ilumine na Vossa graça e sabedoria.

Disse Isaac Newton: “se vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes”. Essa frase expressa exatamente a importância dessas pessoas ao longo da minha caminhada.

Tudo isso clamo a ti ó Pai, que vive e reina para sempre.

Em nome do Pai, do Filho e do Espírito Santo, Amém.

“Todo grande progresso da ciência resultou de uma nova audácia da imaginação.”

(John Dewey)

RESUMO

O setor de energia elétrica tem papel fundamental na sociedade. Sendo o transformador de potência, o equipamento que representa maior importância estratégica e de maior investimento. A falha de um transformador causa grandes prejuízos financeiros, paralisando até mesmo uma cidade inteira, deixando a população sem acesso às necessidades básicas e fábricas inoperantes. Devido a isso, os transformadores de potência possuem monitoramento constante de funcionamento.

O envelhecimento dos transformadores de potência está diretamente relacionado à degradação do sistema isolante composto principalmente de papel e óleo isolante. Embora o envelhecimento seja de ambos materiais, uma das grandes preocupações dos responsáveis pela manutenção dos transformadores está relacionada ao papel isolante, pois caso o óleo isolante esteja degradado, é possível realizar a regeneração ou troca do mesmo, enquanto que, a degradação do papel implica em longas paradas do equipamento e custos elevados para realização da troca do papel isolante. Por esse motivo, o investimento em papéis isolantes de alta performance tem sido a melhor opção para o prolongamento da vida útil dos transformadores de potência.

Neste trabalho, foram inseridos ao papel isolante Nomex[®] tipo E56, fabricado pela empresa DuPont, recobrimento dielétrico na superfície do papel isolante utilizando um material à base de SiO₂ (dióxido de silício), aperfeiçoando a hidrofobicidade do papel Nomex[®] tipo E56, visando a melhoria das propriedades dielétricas e mecânicas, bem como sua resistência a degradação térmica e elétrica.

Os resultados obtidos não foram satisfatórios e, visando a obtenção de um recobrimento no papel Nomex[®] E56 com características de melhor performance, os estudos prosseguiram com alteração da solução precursora com Fluoreto de polivinilideno (PVDF).

Após ensaios químicos, físicos, dielétricos e mecânicos, verificou-se a obtenção de resultados promissores para obtenção de um recobrimento de papel dielétrico para utilização em transformadores de potência.

PALAVRAS CHAVE: Papel isolante, dióxido de silício, transformador, envelhecimento, hidrofobicidade.

ABSTRACT

The electric power sector plays an essential role in society. As the power transformer, the equipment that represents the greatest strategic importance and the greatest investment. The failure of a power transformer causes huge financial losses, paralyzing even an entire city, leaving the population without access to the basic needs and inoperative plants. For this reason, power transformers must be in unceasing functioning monitoring.

The ageing of power transformers is directly related to the degradation of the insulating system mainly composed of paper and insulating oil. Although the both materials ageing, one of the major concerns of the companies is related to the insulating paper, when the insulating oil is degraded, it is possible to regenerate or replace it, while the paper in degradation implies long stops of the equipment and high costs for exchanging the insulating paper. For this reason, investment in high-performance insulating paper has been the best option for extending the useful life of power transformers.

In this postgraduate work, a dielectric coating on the surface of the insulating paper using a material based on SiO₂ (silicon dioxide) was added to the insulating paper Nomex® type E56, manufactured by the company DuPont, improving the hydrophobicity of Nomex® type E56 paper, to improve the dielectric and mechanical properties, as well as its resistance to thermal and electrical degradation.

The obtained results were not satisfactory and, aiming to obtaining a Nomex® E56 paper covering with better performance characteristics, the studies continued with the precursor solution with polyvinylidene fluoride (PVDF) alteration.

After chemical, physical, dielectric and mechanical tests, it was demonstrated that the results were obtained right after the dielectric paper covering was utilized in power transformers.

KEYWORDS: Insulating paper, silicon dioxide, power transformer, ageing, hydrophobicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem de um dos primeiros transformadores do século XIX.....	1
Figura 2 – Imagem de um transformador de potência atual	2
Figura 3 – Imagem do gráfico de estresses externos que podem afetar as expectativas de vida dos transformadores	2
Figura 4 – Imagem de explosão de transformador de potência.....	3
Figura 5 - Imagem da folha de papel Nomex® tipo E56, doados pela Dupont (Richmond, VA – EUA).....	5
Figura 6 – Imagem da Resolução Normativa N° 674/2014 - Manual de controle patrimonial do setor elétrico.	7
Figura 7 – Imagem da Resolução Normativa n° 643 - ANEEL, de 26 de Julho de 2011	8
Figura 8 – Imagem da parte interna de um transformador de potência	9
Figura 9 – Imagem de um carretel de cobre envolto com papel dielétrico - vista geral.....	9
Figura 10 – Imagem de fitas de cobre envolto de papel dielétrico	10
Figura 11 – Imagem da representação da estrutura química da celulose.....	11
Figura 12 – Imagem de bobinas com apresentação de falha de sobrecarga elétrica	12
Figura 13 – Imagem do topo dos enrolamentos degradados devido a variação da distribuição da temperatura dentro do tanque do transformador.....	13
Figura 14 – Imagem de bobina com papel isolante degradado	14
Figura 15 – Imagem de Bobina com papel isolante novo	14
Figura 16- Imagem do cálculo par Hot spot	14
Figura 17 – Imagem do gráfico de temperatura de formação de gases	17
Figura 18 – Imagem da reação de oxidação, formando aldeídos e ácidos carboxílicos.....	19
Figura 19 – Imagem dos produtos de oxidação do papel	19

Figura 20 – Imagem da estrutura química do TEOS	22
Figura 21 – Imagem da estrutura química do HMDS.....	22
Figura 22 – Imagem do recobrimento no processo Dip coating.....	26
Figura 23 - Imagem da amostra posicionada para o processo de polimerização	27
Figura 24 - Imagem do ângulo de contato com superfície hidrofílica / oleofílica.....	29
Figura 25 - Imagem do ângulo de contato com superfície hidrofóbica / oleofóbica	29
Figura 26 - Imagem de gotas de água na amostra de papel recoberto com TEOS	35
Figura 27 - Imagem de gotas de óleo absorvidas pelo papel recoberto com TEOS.....	36
Figura 28 - Imagem do espectro de infravermelho das amostras recobertas com TEOS	37
Figura 29 - Imagem do espectro de infravermelho das amostras recobertas com TEOS + HMDS	38
Figura 30 - Imagem do espectro de infravermelho das amostras recobertas com HMDS	39
Figura 31 - Imagem da micrografia das amostras recobertas com TEOS, polimerização em temperatura ambiente, 50°C e 70°C.....	41
Figura 32 - Imagem da micrografia das amostras recobertas com HMDS, polimerização em temperatura ambiente, 50°C e 70°C.....	42
Figura 33 - Imagem da micrografia das amostras recobertas com TEOS + HMDS, polimerização em temperatura ambiente, 50°C e 70°C	43
Figura 34 - Imagem da fórmula molecular do PVDF.....	46
Figura 35 - Imagem da preparação da solução de PVDF	47
Figura 36 - Imagem da preparação da amostra por Dip Coating a base de PVDF.....	48
Figura 37 -Imagem do posicionamento das amostras para polimerização, recobertas no método por Dip Coating.....	49
Figura 38 - Imagem do posicionamento das amostras, para polimerização, recobertas no método Eletrospray	50

Figura 39 - Imagem dos corpos de prova para ensaio de umidade	51
Figura 40 - Imagem do posicionamento da amostra entre os eletrodos no equipamento de rigidez dielétrica	52
Figura 41 - Imagem do posicionamento da amostra no equipamento de tração.....	53
Figura 42 - Imagem do posicionamento da amostra no equipamento de tração - vista detalhada.....	53
Figura 43 - Imagem dos corpos de prova para ensaio de tração	54
Figura 44 - Imagem da gota formada no ensaio de ângulo de contato	59
Figura 45 - Imagem do espectro de FTIR das amostras recobertas com PVDF e HMDS	60
Figura 46 - Imagem do MEV na magnitude de 200 vezes	62
Figura 47 - Imagem do MEV na magnitude de 500 vezes	63
Figura 48 - Imagem do MEV na magnitude de 1000 vezes	64
Figura 49 - Imagem do MEV na magnitude de 2000 vezes	65
Figura 50 - Imagem do MEV na magnitude de 3000 vezes	66
Figura 51 - Imagem do MEV na magnitude de 6000 vezes	67
Figura 52 - Imagem do MEV na magnitude de 10000 vezes	68
Figura 53 - Imagem dos corpos de prova após ensaio de rigidez dielétrica.....	71
Figura 54 - Curva tensão x deformação - Amostra sem recobrimento	72
Figura 55 - Curva tensão x deformação - Amostra de PVDF - recobrimento por Dip coating.....	72
Figura 56 - Curva tensão x deformação - Amostra de PVDF recoberto por Eletrospray.....	73
Figura 57 - Curva tensão x deformação - Amostra de HMDS recoberto por Dip coating	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classe térmica de papel	11
Tabela 2 - ABNT NBR 10576: 2017 - Valores limite para ação corretiva	16
Tabela 3 - Grau de polimerização do papel isolante, conforme ABNT NBR 5356-7:2017.....	17
Tabela 4 - Propriedades elétricas do dióxido de silício	21
Tabela 5 - Relações estequiométricas empregadas para produção das soluções precursoras, onde n corresponde ao número de mol.	25
Tabela 6 - Amostras obtidas - Onde: n= número de mol e T.A. – temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.....	28
Tabela 7 - Resultados do ensaio de absorção de água.....	32
Tabela 8 - Resultados dos ensaio medições do ângulo de contato	34
Tabela 9 - Resumo dos resultados das amostras recobertas com TEOS, HMDS e TEOS + HMDS.....	44
Tabela 10 - Relação de amostras para os novos ensaios	46
Tabela 11 - Relação das amostras de PVDF e HMDS	50
Tabela 12 - Resultados do ensaio de absorção de umidade das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS	57
Tabela 13 - Resultados do ensaio de medida de ângulo de contato das amostras recobertas com PVDF e HMDS	58
Tabela 14 - Resultados de rigidez dielétrica das amostras recobertas com PVDF e HMDS.....	70
Tabela 15 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica das amostras recobertas com PVDF e HMDS .	74
Tabela 16 - Resumo de resultados dos ensaios com valores médio	76

LISTA DE ABREVIATURA

®	Marca registrada
5-HMF	5-Hydroxymethylfurfural
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Reflectância atenuada
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CTR	Unidade lógica de processamento
DMF	Dimetil formamida
EtOH	Etanol
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier
GP	Grau de Polimerização
HMDS	Hexamethyldisilazane
IEC	International Electrotechnical Commission
MCPSE	Manual de controle patrimonial do setor elétrico
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
NBR	Norma Técnica Brasileira
pH	Potencial hidrogeniônico
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
RAP	Receita Anual Permitida
SI	Sistema Internacional
SiO ₂	Dióxido de silício
T.A.	Temperatura ambiente
TEOS	Tetraetilortosilicato

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos.....	5
1.1.1. Objetivo geral	5
1.1.2. Objetivo específicos.....	6
2. REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1. Especificação e aplicação de um transformador.....	6
2.1.1. Papel isolante	8
2.2. Envelhecimento dos transformadores	12
2.2.1. Envelhecimento do óleo isolante	15
2.2.1.1. Ensaio físico-químico.....	15
2.2.1.2. Ensaio cromatográfico.....	16
2.2.2. Envelhecimento do papel isolante	17
2.3. Óxido de Silício (SiO ₂)	20
2.4. Síntese através do processo Sol-Gel.....	22
2.4.1. Processo de recobrimento por Dip coating.....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL PARA ENSAIO DAS AMOSTRAS RECOBERTAS A BASE DE SiO ₂	24
3.1. Materiais utilizados e recobrimento a base de SiO ₂	24
3.1.1. Preparação das soluções precursoras de SiO ₂ através do processo Sol-Gel	25
3.1.2. Procedimento de recobrimento das amostras a base de SiO ₂ utilizando o processo Dip Coating	25
3.1.3. Procedimento de polimerização das amostras recobertas a base de SiO ₂	27

3.2. Metodologia de caracterização das amostras recobertas a base de SiO ₂	28
3.2.1. Absorção de água em ambiente de umidade controlada	28
3.2.2. Medidas de ângulo de contato.....	28
3.2.3. Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	30
3.2.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	31
4. RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS RECOBERTAS A BASE DE SiO ₂	31
4.1. Resultados do ensaio de absorção de água em ambiente de umidade controlada das amostras recobertas a base de SiO ₂	31
4.2. Resultados das medidas de ângulo de contato das amostras recobertas a base de SiO ₂	33
4.3. Resultados das análises de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das amostras recobertas a base de SiO ₂	36
4.4. Resultados do ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras recobertas a base de SiO ₂	40
5. CONCLUSÕES PARCIAIS DAS AMOSTRAS RECOBERTAS A BASE DE SiO ₂	44
6. PARTE EXPERIMENTAL PARA ENSAIO DAS AMOSTRAS RECOBERTAS A BASE DE PVDF.....	47
6.1. Materiais utilizados e recobrimento a base de PVDF.....	47
6.1.1. Preparação das soluções a base de PVDF.....	47
6.1.2. Recobrimento das amostras a base de PVDF.....	48
6.1.2.1. Procedimento de recobrimento das amostras de PVDF utilizando o método Dip Coating.....	48
6.1.2.2. Procedimento de recobrimento das amostras a base de PVDF utilizando o método Eletrospray	49
6.2. Metodologia de caracterização das amostras recobertas a base de PVDF e SiO ₂	51
6.2.1. Ensaio de Absorção de umidade das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS	51
6.2.2. Ensaio de Rigidez dielétrica das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS	51

6.2.3. Ensaio de propriedades mecânicas das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS	52
7. RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS RECOBERTAS A BASE DE PVDF E HMDS	56
7.1. Resultados do ensaio de absorção de umidade das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS .	57
7.2. Resultados do ensaio de medida de ângulo de contato das amostras recobertas com PVDF e HMDS	57
7.3. Resultados do ensaio de Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS	59
7.4. Resultados do ensaio de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS	61
7.5. Resultados do ensaio de Rigidez dielétrica das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS	69
7.6. Resultados dos ensaios de propriedades mecânicas das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS	71
8. CONCLUSÃO FINAL DAS AMOSTRAS RECOBERTAS COM PVDF E HMDS.....	76
8.1. Trabalhos futuros.....	77
REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos no setor elétrico tem papel fundamental na vida da sociedade. E a eletricidade tem sido a espinha dorsal do desenvolvimento, principalmente neste momento em que a busca por fontes de geração de energia limpas e renováveis tem sido cada vez mais intensa para prover mais conforto, praticidade, mobilidade e segurança para a evolução da sociedade. Uma das maneiras de mensurar o desenvolvimento de uma nação / comunidade é o consumo de energia elétrica e desta forma, prover o fornecimento de energia elétrica de forma segura e confiável é uma constante preocupação das nações em busca de desenvolvimento contínuo (MYERS et al., 1981).

Inúmeros equipamentos são utilizados na geração, transmissão e distribuição que compõem o sistema elétrico, sendo o transformador de potência, um dos equipamentos que representa maior importância estratégica e de maior investimento, conforme figura 2. A invenção e aperfeiçoamento do transformador elétrico durante o século XIX, conforme figura 1, acelerou o desenvolvimento industrial, possibilitando transportar a energia elétrica de fontes geradoras até os consumidores, pois a função consiste na conversão de diferentes níveis de tensões e correntes elétricas a fim de disponibilizar ao consumidor, um nível de tensão adequada e segura.

Figura 1 – Imagem de um dos primeiros transformadores do século XIX



Fonte: BURRIS, 2021.

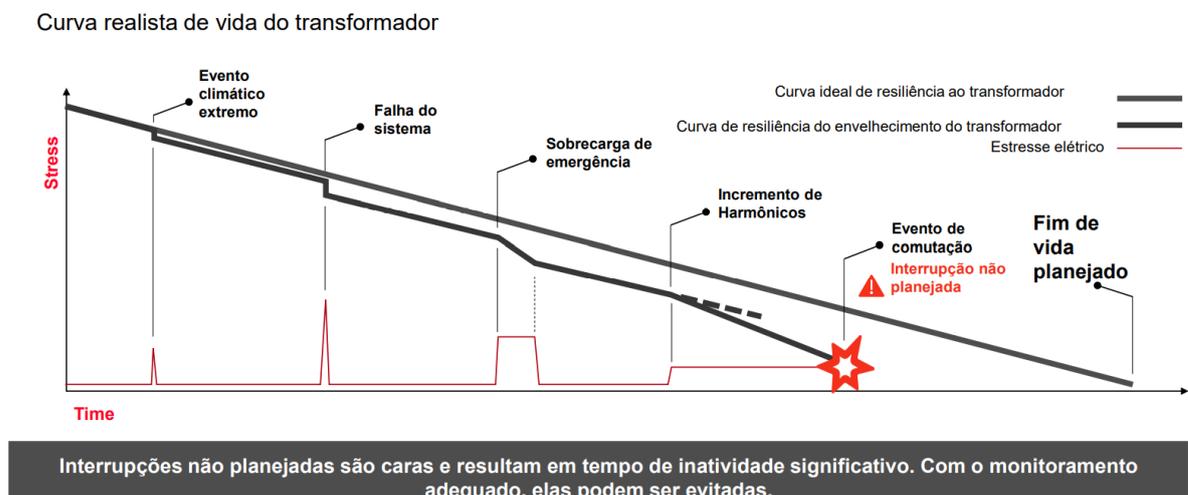
Figura 2 – Imagem de um transformador de potência atual



Fonte: WEG

Uma falha que retire um transformador de serviço, conforme figura 3, proporcionando danos maiores ao equipamento, causa grandes impactos de ordem econômica, financeira, social e eventualmente em perdas humanas, pois afeta a confiabilidade do sistema, e deixa importantes cargas inoperantes, além disso, as consequências podem ser desastrosas (MILASH, 1984).

Figura 3 – Imagem do gráfico de estresses externos que podem afetar as expectativas de vida dos transformadores



Fonte: URZEDO, 2019.

A fim de proporcionar confiabilidade, segurança e evitar prejuízos, e até mesmo a perda do equipamento, conforme figura 4, é necessário que os materiais construtivos de um transformador de potência, ofereçam elevada resistência dielétrica, proporcionando menores perdas internas e uma maior vida útil ao equipamento e requerendo menos paradas para manutenção.

Figura 4 – Imagem de explosão de transformador de potência



Fonte: RADIOELETROBOL, 2018.

O sistema de isolamento e refrigeração são fundamentais para que ocorra seu funcionamento em plenitude. Em sua composição, os principais constituintes do sistema de isolamento do transformador são o óleo isolante e o papel isolante. O óleo isolante pode ser regenerado ao longo do funcionamento do transformador, já o papel isolante, não pode ser regenerado e sendo um material de difícil substituição. A determinação da vida útil do equipamento está relacionada diretamente com as características do papel (MESHKATODDINI, 2008).

No intuito de aumentar a qualidade, confiabilidade e proporcionar mais potência e maior vida útil dos equipamentos elétricos, pesquisas foram realizadas durante o século XX para o desenvolvimento de um papel isolante com melhores propriedades dielétricas e mais resistente a esforços mecânicos. Surgindo no mercado, o papel kraft termo estabilizado, que ao suportar altas temperaturas (acima de 100 °C) se degrada em maior tempo que o papel kraft, propiciando aos fabricantes de transformadores a possibilidade de produzirem transformadores de menores

dimensões, menor massa e com maior eficiência e potência em quilo volts ampere (kVA) (SHROFF, 1985).

No início dos anos 1960 a empresa DuPont buscou desenvolver uma fibra que pudesse melhorar a resistência térmica do nylon e deste desenvolvimento surgiu um material de meta aramida resistente ao fogo, e para este material, surgiu a marca registrada Nomex®. Sendo uma fibra resistente ao calor e chamas, que não derrete, escorre ou promova a combustão, tendo como principais características (QUADROS, 2006):

- Isolação elétrica
- Isolação térmica
- Leve
- Flexível

Atualmente o Nomex® é utilizado em inúmeras aplicações, sendo as mais comuns:

- Infraestrutura elétrica
- Filtragem de gás quente
- Indústria automotiva
- Indústria aeroespacial
- Tecidos para uniformes para bombeiros, policiais, militares e profissionais do setor elétrico.

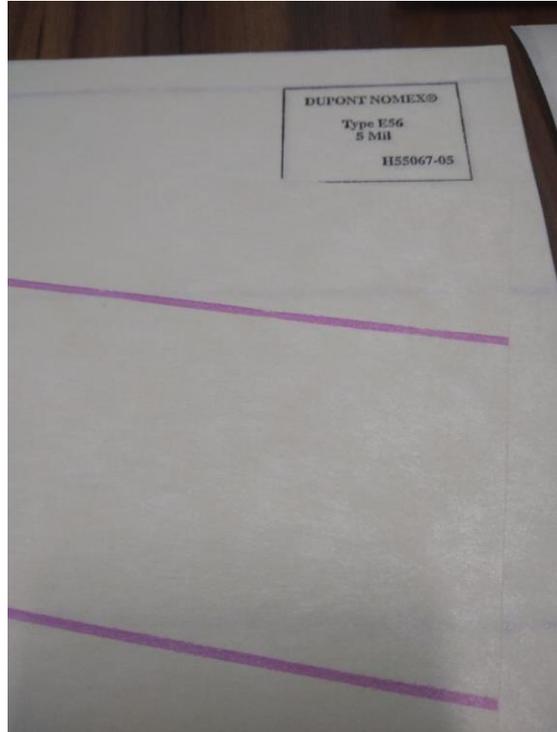
No portfólio de produtos, a DuPont produz uma linha de produtos específica para a transformadores imersos em líquido que são papéis e placas isolantes desenvolvidos para utilização em isolamento elétrico.

Em busca de melhores alternativas, inúmeros cientistas, químicos, engenheiros elétricos, e acadêmicos, aliam conhecimentos acumulados ao longo de anos de pesquisas, procurando aprimorar ainda mais os materiais isolantes aplicados neste importante equipamento utilizado no sistema elétrico, o transformador de potência.

Este trabalho de pesquisa envolveu inúmeros recursos e departamentos na UNIFEI, buscando o aperfeiçoamento científico no intuito de desenvolver metodologias de recobrimento de papel isolante utilizado em transformadores de potência e especificamente o papel Nomex® E56, conforme figura 5, da empresa DuPont, melhorando as características dielétricas do papel Nomex® E56 foram

realizados ensaios laboratoriais a fim de analisar se, aliados a outras substâncias químicas, resultará na melhor performance dielétrica deste papel.

Figura 5 - Imagem da folha de papel Nomex[®] tipo E56, doados pela Dupont (Richmond, VA – EUA)



Fonte: O AUTOR

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo desse estudo, será o desenvolvimento um método de recobrimento dielétrico na superfície do papel isolante tipo Nomex[®] E56 (DuPont, Richmond - VA) a fim de obtenção de um papel que seja uma alternativa técnica em substituição ao papel dielétrico e ao papel Nomex[®], visando a melhoria na performance dielétrica do papel, bem como melhoria na performance mecânica, maior resistência a degradação térmica e elétrica.

Com a melhora dessas características, será mais um passo no desenvolvimento da tecnologia de isolamento das bobinas do transformador elétrico de potência.

1.1.2. Objetivo específicos

Através do processo de recobrimento com substrato de propriedade dielétrica, melhorar a superfície isolante agregando performance superior ao papel Nomex[®] E56 nas propriedades dielétricas, físico-químicas e mecânicas.

Desenvolver uma técnica de aplicação de óxidos isolantes, que modifiquem a hidrofobicidade de papéis, e aumentem sua resistência quanto a oxidação química, visando atender solicitações de papéis destinados a isolação em transformadores de potência.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Especificação e aplicação de um transformador

É importante que, para a aplicação de transformadores sejam considerados fatores técnicos, e fatores comerciais, a fim de que a especificação técnica da compra seja coerente com a aplicação, e assim, cada tipo de utilização irá requerer características específicas que são variáveis, e que precisam ser consideradas para o que transformador adequado seja instalado (ADEEL, 2018).

Por exemplo, um transformador a ser instalado numa subestação de energia elétrica de uma empresa de mineração que vai alimentar um determinado parque de máquinas numa região de exploração de uma mina de ferro / cobre / bauxita, deverá estar apto a funcionar sob condições severas de poeira e intempéries. Sendo o ideal é que a vida útil seja próximo ao tempo previsto de exaurir a exploração do minério da região, que pode ser por exemplo de 10 ou 15 anos, pois após este período de tempo a subestação não será mais utilizada. Então para que o transformador ofereça o melhor custo total de aquisição, o ideal é que a especificação técnica considere os fatores de carga, ambientais e a vida útil requerida para esta aplicação. De posse destas informações os fabricantes poderão fazer os cálculos do projeto para o dimensionamento dos materiais de acordo com o requerimento, e assim, otimizar a aplicação com foco obtenção de potência ao invés de vida útil do equipamento.

Um transformador a ser aplicado em uma subestação de uma indústria que tenha um perfil de carga de consumo de energia elétrica constante e que tenha a previsão de que a instalação se manterá ativa por décadas naquele local, deve ter uma especificação técnica que tenha como principal objetivo que o transformador tenha uma vida útil próxima de 50 anos, e desta forma, de posse destas informações os fabricantes poderão fazer os cálculos do projeto para o dimensionamento dos

materiais de acordo com o requerimento, e otimizar a aplicação com foco vida útil do equipamento ao invés da obtenção de potência (kVA) (MYERS, 1981).

Os transformadores para aplicação nos sistemas de geração / transmissão / distribuição do sistema elétrico tem a sua especificação baseada na ABNT NBR 5356: 2017, Transformadores de potência – Parte 8: Guia de aplicação; e estas empresas concessionárias são reguladas pela ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) tem a sua vida útil regulatória determinada pelos documentos: Manual de contabilidade do setor elétrico e Resolução normativa nº 674/2015 – Manual de controle patrimonial do setor elétrico.

Conforme a figura 6, o Manual de controle patrimonial do setor elétrico informa que a taxa de depreciação contábil anual do transformador de força é de 2,86% ao ano e, portanto, a depreciação contábil do equipamento será de 35 anos.

Figura 6 – Imagem da Resolução Normativa Nº 674/2014 - Manual de controle patrimonial do setor elétrico.

		MCPSE - MANUAL DE CONTROLE PATRIMONIAL DO SETOR ELÉTRICO		Revisão: 2	Data de Vigência: Retificada pela AP 24/2014.	Página: 216 de 219
570	TRANSFORMADOR DE FORÇA	570.01	TRANSFORMADOR DE FORÇA	35	2,86%	
		570.02	AUTO-TRANSFORMADOR DE FORÇA	35	2,86%	

Fonte: ANEEL, 2015.

Desta forma, pela característica da forma de remuneração os concessionários de energia, principalmente os de transmissão que tem a sua RAP (Receita Anual Permitida) previamente definida devem considerar no momento da especificação de compra que o tempo de vida útil dos transformadores de força deve ser aproximadamente igual ou um pouco maior que o tempo de depreciação contábil de 35 anos, já que após decorrido este tempo de depreciação contábil a concessionária deixará de ser remunerada pelo investimento no ativo e terá como incentivo para manter a confiabilidade do sistema, não o investimento em manutenção ou reformas, mas operação de substituição do ativo, conforme previsto na Resolução normativa nº 643 – ANEEL de 26 de Julho de 2011, conforme figura 7.

Figura 7 – Imagem da Resolução Normativa nº 643 - ANEEL, de 26 de Julho de 2011

Art. 2º Melhoria é a instalação, substituição ou reforma de equipamentos em instalações de transmissão existentes, ou a adequação destas instalações, visando manter a prestação de serviço adequado de transmissão de energia elétrica, conforme disposto na Lei nº 8.987, de 13 de fevereiro de 1995, incluindo:

I - automação, reforma e modernização de subestações;

II - substituição de equipamentos por motivo de obsolescência, vida útil esgotada, falta de peças de reposição, risco de dano a instalações, desgastes prematuros ou restrições operativas intrínsecas;

Fonte: ANEEL, 2011.

Desta forma, é importante que ao definir o tipo de uso e vida útil requerida dos transformadores os fabricantes poderão em seus cálculos definir o tipo de construção e aplicar os materiais de isolamento, no intuito de obter a melhor uso do equipamento que pode ser a obtenção de maior potência considerando maior tempo de exposição a temperaturas próximas ao limite do enrolamento / topo do óleo isolante ou então a menor elevação de temperatura possível reduzindo ao máximo o estresse térmico do transformador e seus componentes , inclusivamente o papel isolante e priorizando a maior vida do equipamento (MYERS, 1981).

2.1.1 Papel isolante

O sistema isolante do transformador elétrico, é constituído de um isolante líquido e um isolante sólido (MILASH, 1984).

- Líquido: óleo mineral (mais utilizado), óleo vegetal, silicone, óleo sintético
- Sólido: papel isolante (mais utilizado), papelão, papel manilha, conforme figura 8.

Figura 8 – Imagem da parte interna de um transformador de potência



Fonte: Adaptado de ARTGRAPHIC 3D STUDIO, 2021.

Grande parte dos materiais construtivos da parte isolante é constituída de papel.

As bobinas são produzidas com fios ou fitas de cobre, recobertas de inúmeras tiras de papel, isolando eletricamente os fios condutores, conforme figuras 9 e 10. Atualmente, o papel kraft é um dos papéis mais utilizados como isolante sólido em transformadores, por sua boa performance isolante, baixo custo e facilidade no manuseio (AGUIAR, 2007).

Figura 9 – Imagem de um carretel de cobre envolto com papel dielétrico - vista geral



Fonte: O AUTOR

Figura 10 – Imagem de fitas de cobre envolto de papel dielétrico

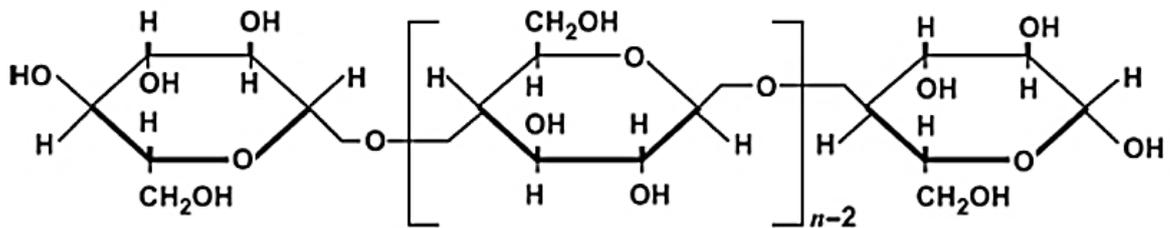


Fonte: O AUTOR

Assim como todos os materiais que fazem parte da construção de um transformador, o papel também deve atender às normas estabelecidas pela International Electrotechnical Commission – IEC, como a IEC 60554:1980- Cellulosic papers for electrical purposes, pois além de possuir as características para fins dielétricos, é importante também possuir boas propriedades mecânicas, como resistência pois durante o manuseio, o papel é submetido à tração para que esteja bastante compactado nos fios ou fitas de cobre / alumínio, e também, durante a operação dos transformadores, os materiais podem sofrer contração e expansão, e caso o papel não seja suficientemente resistente, pode ocorrer o rompimento, ocasionando falhas elétricas no transformador (ASSIS FILHO, 2021).

A celulose é obtida através da madeira, e o principal constituinte do papel isolante, formado por longas cadeias poliméricas de unidades de Dglucose unidas por ligações glicosídicas, com elevada massa molar (SALVI, 2010), insolúvel em água, solventes orgânicos e soluções alcalinas. Sua estrutura química está representada na Figura 11.

Figura 11 – Imagem da representação da estrutura química da celulose



Fonte: Adaptado de SALVI, 2010.

A celulose é encontrada na madeira como hemiceluloses, um grupo de polissacarídeos com diferentes tipos de monossacarídeos e ligações glicosídicas, e lignina, um polímero de unidades aromáticas de fenil-propanóide, responsável por mantêm as fibras celulósicas unidas, e assim, conferindo a resistência mecânica da madeira, além de outros componentes de menor massa molecular (CARPITA; McCANN, 2000).

Para definição do tipo do papel a ser utilizado, verifica-se a especificação técnica do transformador, onde é determinado a temperatura limite de elevação nos enrolamentos. O papel kraft neutro é utilizado em enrolamentos onde a temperatura limite é de 55°C, conforme tabela 1. Outro tipo de papel utilizado é o papel kraft termoestabilizado, que recebe um tratamento através de reações de cianoetilação ou de acelilação da celulose, formando radicais mais estáveis a oxidação, ou ainda, através de adição de estabilizantes como uréia, poiacrilamida, melamina e diacianodamida, neutralizando produtos ácidos que são formados durante seu processo de oxidação, onde a temperatura limite de trabalho é de 65°C, conforme tabela 1 (LIAO et al., 2012).

Tabela 1- Classe térmica de papel

Tipo de Papel	Classe Térmica	Atende uma elevação de temperatura	
Papel Kraft Neutro	Classe A	até 50°C em óleo	até 55°C nos enrolamentos
Papel Kraft Neutro Termoestabilizado	Classe E	até 65°C em óleo	até 65°C nos enrolamentos

Fonte: LIAO et al., 2012

2.2. Envelhecimento dos transformadores

A expectativa de vida útil dos equipamentos isolados com óleo e papel isolante é baseado na avaliação do estado do papel nos enrolamentos das bobinas da parte ativa, pois os demais componentes podem ser substituídos ou serem submetidos a manutenção (EMSLEY et al., 2000). E desta forma, os principais fatores para o envelhecimento (redução da confiabilidade no equipamento) são:

- Sobrecarga elétrica com elevação de temperatura, conforme figura 12.

Figura 12 – Imagem de bobinas com apresentação de falha de sobrecarga elétrica



Fonte: O AUTOR

- Decomposição e deterioração da qualidade (oxidação) do óleo isolante.
- Falhas ou perdas de eficiência no sistema de arrefecimento, conforme figura 13.

Figura 13 – Imagem do topo dos enrolamentos degradados devido a variação da distribuição da temperatura dentro do tanque do transformador



Fonte: URZEDO, 2019

Mantendo-se sob controle o teor de umidade, oxigênio e ácidos presentes no óleo isolante, o envelhecimento da celulose é predominantemente térmico e cumulativo (EMSLEY et al., 2000). A figura 14 mostra a imagem de bobinas de um transformador com o papel isolante degradado, com fim de vida útil, e a figura 15 mostra a imagem das bobinas refeitas com papel isolante novo.

Figura 14 – Imagem de bobina com papel isolante degradado



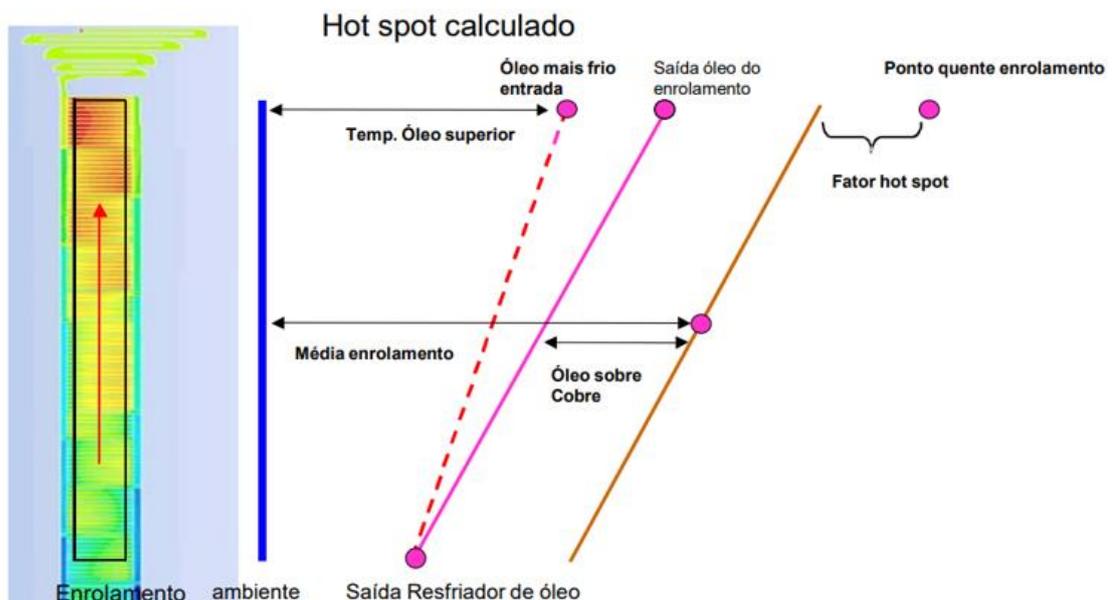
Figura 15 – Imagem de Bobina com papel isolante novo



Fonte: O AUTOR

Nota-se na figura 13, que o topo dos enrolamentos encontram-se mais degradados e este fenômeno é explicado pela variação da distribuição da temperatura dentro do tanque do transformador e na figura 16 é comprovado o fenômeno relatado (URZEDO, 2019).

Figura 16- Imagem do cálculo par Hot spot



Fonte: URZEDO, 2019

2.2.1 Envelhecimento do óleo isolante

Devido ao estresse térmico, o óleo isolante dos transformadores sofre processo de envelhecimento ao longo do seu tempo de uso. Os produtos formados na oxidação auxiliam no processo de degradação do papel, portanto, é de extrema necessidade que o óleo seja mantido em boas condições para o funcionamento adequado dos transformadores, prolongando a vida útil dos equipamentos (MILASH, 1984).

A degradação do óleo isolante é acelerada quando submetido a uma temperatura elevada e pela presença de catalisadores como cobre, material este constituinte da parte ativa dos transformadores (MARTINS, 2007).

Três fases distintas indicam o estado de decomposição e deterioração do óleo:

- Fase inicial: formação de peróxidos quimicamente instáveis quando há a liberação de oxigênio e a formação de compostos oxi-celulósicos com o papel isolante;
- Fase intermediária: formação de gases dissolvidos no óleo;
- Fase final: ocorre a polimerização dos produtos de oxidação, formando uma substância resinosa, denominada como borra que se deposita no fundo do tanque e na parte ativa do transformador, aumentando a viscosidade do óleo e fazendo com que haja perda da eficiência do sistema de refrigeração com o meio ambiente, podendo ocasionar o sobreaquecimento do equipamento e sua possível falha (MILASH, 1984).

Os ensaios de rotina em óleo isolante, são divididos em dois tipos:

- Ensaios físico-químicos: Verifica-se a qualidade do óleo isolante.
- Ensaios cromatográficos: Verifica-se as condições de operação do equipamento.

2.2.1.1. Ensaios físico-químicos

Para verificação do envelhecimento do óleo isolante, são realizados ensaios físico-químicos, e os resultados devem atender a norma ABNT NBR 10576: 2017 – Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção.

Tabela 2 - ABNT NBR 10576: 2017 - Valores limite para ação corretiva

CARACTERÍSTICA	MÉTODO DE ENSAIO	≤ 36,2 kV	> 36,2 kV	> 72,5 kV	> 145 kV
			≤ 72,5 kV	≤ 145 kV	
Aparência	Visual	-	Claro, isento de materiais em suspensão		
Rigidez dielétrica (kV) eletrodo tipo calota, mín.	ABNT NBR IEC 60156	40	50	60	
Teor de água (mg/kg) máx.	ABNT NBR 10710	40	30	20	
Fator de perdas (%) máx.	ABNT NBR 12133	0,5			-
a 25°C					
a 90°C					
a 100°C		20	15		
Índice de neutralização (mg KOH/g) máx.	ANT NBR 14248	0,20	0,15		
Tensão interfacial a 25°C (mN/m) mín.	ABNT NBR 6234	20	22	25	

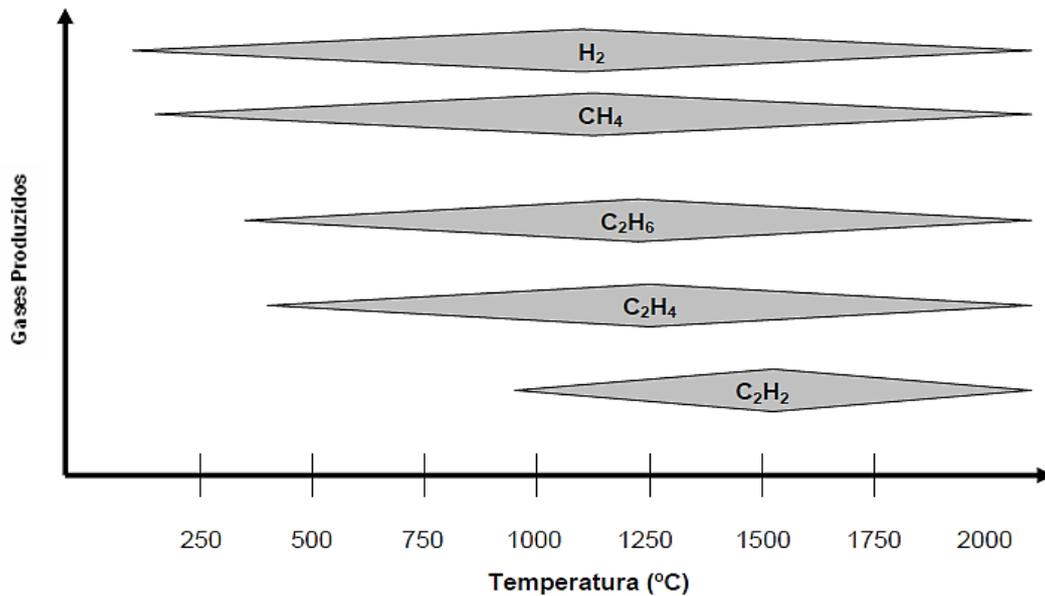
Fonte: ABNT NBR 10576, 2017

2.2.1.2. Ensaios cromatográficos

A concentração de gases dissolvidos é um dos principais indicativos do estado do transformador. O aumento dos gases gerados e as mudanças na concentração dos mesmos ao longo do tempo são fundamentais para determinar a manutenção de suas partes internas, tratamento ou troca do óleo isolante, ou a substituição do transformador (MARTINS, 2007).

Para a formação de cada gás é necessário fornecer uma determinada quantidade de energia, conforme figura 17, que pode ser originada pela ocorrência de pontos quentes por mau contato ou degradação do papel, sobreaquecimento generalizado devido ao excessivo envelhecimento do óleo ou papel e descargas elétricas de alta ou baixa energia devido a falhas do isolamento. Esses eventos elevam a temperatura do ponto onde ocorreu o defeito e, conseqüentemente, geram a decomposição térmica do óleo isolante e ou do papel isolante (MYERS et al., 1981)

Figura 17 – Imagem do gráfico de temperatura de formação de gases



Fonte: MYERS et al., 1981

2.2.2. Envelhecimento do papel isolante

A determinação do envelhecimento do papel isolante em uso, pode ser determinada através do ensaio do Grau de Polimerização (GP), que é a medida do número de monômeros em uma fibra de celulose e esta medida é uma indicação da capacidade de isolamento do transformador em suportar esforços mecânicos (EMSLEY et al., 2000).

A tabela 3, indica como referência, os valores de limites de referência dos papéis isolante. Sendo em um papel novo, o GP apresenta um valor de 1200 a 1000 monômeros e um papel em final de vida útil cerca de 200 monômeros, conforme tabela 3.

Tabela 3 - Grau de polimerização do papel isolante, conforme ABNT NBR 5356-7:2017

Característica	Valores-limites
No recebimento em fábrica	> 1000
Após secagem em fábrica	> 800
Fim de vida útil	< 200

Fonte: ABNT NBR 5356, 2017

A presença de oxigênio, umidade, produtos de oxidação do óleo, catalisam a deterioração térmica da celulose inicia-se e torno dos 100°C. Ocorre predominantemente a geração de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), segundo a ABNT NBR 7274: 2012, para um diagnóstico preciso, a avaliação deve ser comparada com dados que contenham a degradação normal da celulose. Também ocorre a formação de compostos furânicos, sendo o 2-furfuraldeído (2-FAL) o composto mais estável e solúvel no óleo (MARTINS, 2007).

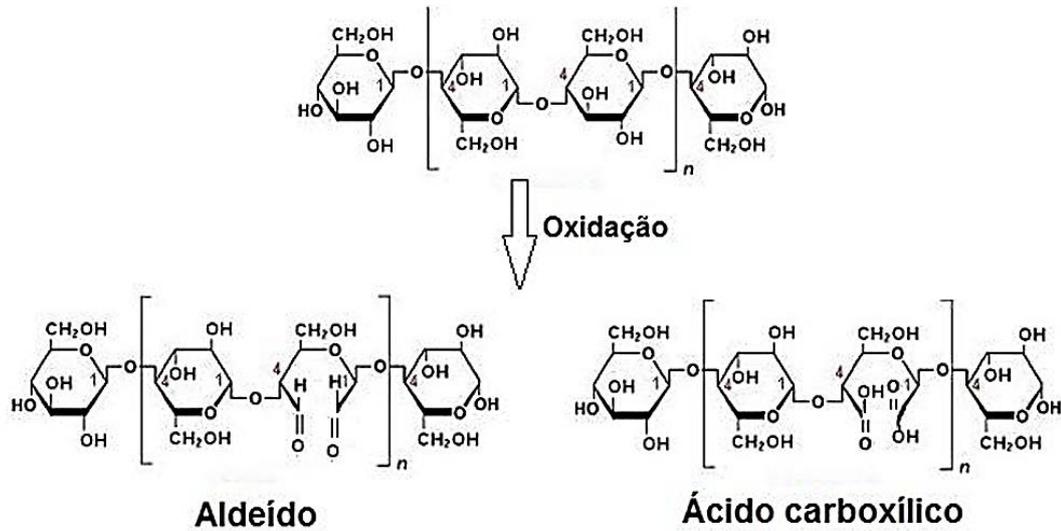
O papel é um material altamente higroscópico, podendo reter água entre as fibras de celulose, que favorece o processo de envelhecimento (ASSIS FILHO, 2008). Os principais fatores que influenciam no envelhecimento do papel são a umidade, juntamente com a temperatura, enquanto que o oxigênio responde por 1/3 do mesmo (EMSLEY et al., 2000).

Pode-se ocorrer a degradação do papel através de 3 tipos de reações: hidrolítica, oxidativa e térmica.

- Degradação hidrolítica: Ocorre quando há presença de água ou ácidos orgânicos, quebrando as ligações entre as ligações, obtendo-se glucose, água e moléculas menores de celulose, além de compostos furânicos, especialmente 2-furfuraldeído (2-FAL) e 5- hidroximetilfurfural (5-HMF) (BEZERRA, 2009).

Degradação oxidativa: Os grupos hidroxila são oxidados a aldeídos e ácidos carboxílico, levando ao enfraquecimento das ligações glicosídicas e a ocorrência de reações secundárias que promovem a quebra da cadeia celulósica e liberam de água, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂), que contribuem para a degradação hidrolítica, conforme figura 18 (BEZERRA, 2009).

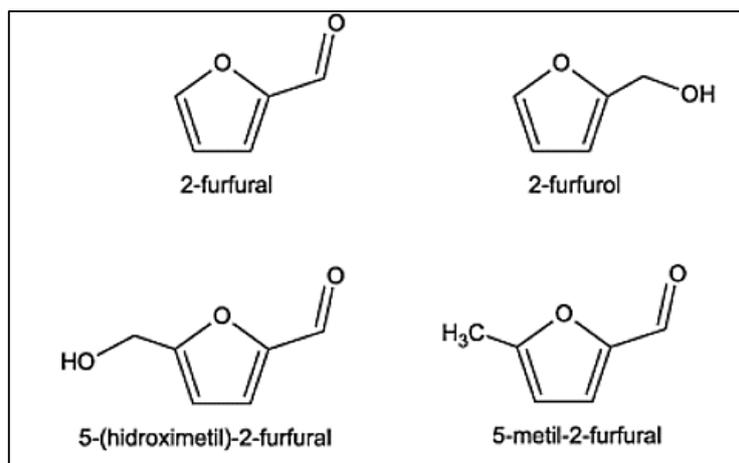
Figura 18 – Imagem da reação de oxidação, formando aldeídos e ácidos carboxílicos.



Fonte: Adaptado de MILDEMBERGER, 2014.

- Degradação térmica: Ocorre devido a altas temperaturas de funcionamento dos equipamentos. Rompendo as ligações glicosídicas da celulose e também rompendo os anéis de glucose, formando água, monóxido e óxidos de carbono, hidrogênio (H₂), compostos furânicos como 2-FAL, 5-HMF e 2-FOL, conforme figura 19, e ácidos orgânicos (BEZERRA, 2009).

Figura 19 – Imagem dos produtos de oxidação do papel



Fonte: BEZERRA, 2009

O papel isolante oxidado possui uma coloração mais escura, baixa resistência mecânica e elétrica devido ao encurtamento das cadeias celulósicas (PREVOST et al., 2005), diminuindo o grau de polimerização (GP), fazendo com que o equipamento tenha uma grande probabilidade de falhas elétricas (SÁ; NEPOMUCENO, 1997).

2.3. Óxido de Silício (SiO_2)

O silício comercial é obtido a partir da sílica de alta pureza em forno de arco elétrico pela redução do dióxido de silício (SiO_2) com eletrodos de carbono a uma temperatura superior a 1.900°C . O silício líquido se acumula no fundo do forno, de onde é extraído e resfriado. O silício produzido por esse processo é denominado metálico ou metalúrgico e apresenta um grau de pureza de até 99,5% (SCHOLZE, 1991).

Devido as suas excelentes propriedades estruturais, composicionais e dielétricas, o dióxido de silício (SiO_2) foi durante anos usado como isolante elétrico em microeletrônica, fazendo do SiO_2 um dos materiais mais estudados e conhecidos na atualidade.

O silício é amplamente usado como semicondutor pois possui 4 elétrons em sua camada de valência e seus átomos se combinam através de ligações covalentes, limitando a movimentação entre os cristal, fazendo com isso, não possuir a característica de conduzir eletricidade. Em temperatura ambiente, esses elétrons ganham energia suficiente para se movimentar livremente pelo cristal, deixando lacunas que podem ser preenchidas por elétrons de átomos vizinhos. Assim, a lacuna vai passando de um átomo para o outro, formando continuamente novos pares de elétrons-lacunas. Conferindo assim, propriedades importantes como (SCHOLZE, 1991):

- Ser facilmente depositado em vários materiais.
- ser resistente a muitos produtos químicos.
- Pode ser usado como um material de bloqueio para implantação de íons ou difusão de muitas impurezas indesejadas.
- A interface entre o silício e o dióxido de silício tem relativamente poucos defeitos mecânicos e elétricos, embora com recursos de tecnologia mais recentes e geometrias reduzidas, mesmo pequenos defeitos devam ser corrigidos.

- Possui alta rigidez dielétrica, o que o torna um excelente isolante.

- Possui alta estabilidade de temperatura de até 1600°C, tornando-o um material útil para integração de processos e dispositivos.

Devido as excelentes propriedades dielétricas, conforme tabela 4, e ser facilmente depositado em papel isolante o dióxido de silício (SiO_2) foi selecionado para ser o material a ser analisado para que se obtenha um papel de superfície isolante que possua boas propriedades de hidrofobicidade e aumente sua resistência quanto a oxidação química e desta forma agregue performance superior ao papel Nomex® E56.

Tabela 4 - Propriedades elétricas do dióxido de silício

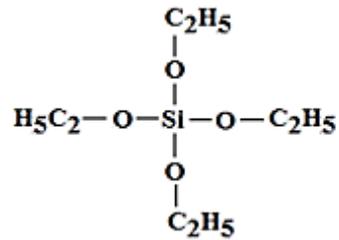
Sílica - Dióxido de Silício (SiO_2)	Valor mínimo (S.I.)	Valor máximo (S.I.)
Condutividade térmica	1,3	1,5
Expansão Térmica	0,55	0,75
Potencial de decomposição	25	40
Constante Dielétrica	3,6	4,2

Fonte: SCHOLZE, 1991

Para o desenvolvimento de uma melhoria de desempenho do papel Nomex® tipo E56, foram utilizadas duas soluções precursoras de SiO_2 . Foram empregadas de forma isolada ou associadas, soluções de Tetraetilortosilicato (TEOS) e Hexamethyldisilazane (HMDS), ambos da empresa Sigma Aldrich e possuindo padrão analítico, com pureza superior a 99%.

O TEOS é um alcóxido amplamente utilizado como fonte de silício, sua composição química é $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (BRINKER; SCHERER, 1990) e possui estrutura química conforme imagem 20.

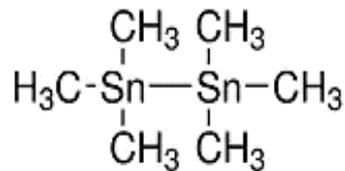
Figura 20 – Imagem da estrutura química do TEOS



Fonte: MERCK, 2023

O HMDS, possui a composição química $(\text{CH}_3)_3\text{SnSn}(\text{CH}_3)_3$ e possui estrutura química conforme figura 21.

Figura 21 – Imagem da estrutura química do HMDS



Fonte: MERCK, 2023

2.4. Síntese através do processo Sol-Gel

As características desejadas para este recobrimento exige uma técnica versátil de deposição que favoreça a formação de uma camada uniforme de SiO_2 depositada, que tenha baixo custo e facilidade de emprego em larga escala.

A técnica de síntese utilizando o processo sol-gel compatibiliza todas essas características, por permitir a aplicação por toda a superfície e de forma uniforme numa solução contendo precursor, o qual após secagem (polimerização) devido a reações químicas desencadeadas, permitindo a formação de SiO_2 com elevado controle estequiométrico e morfológico (SOARES, 2020).

Realizando a mistura das soluções TEOS e HMDS, em meio alcoólico, foi produzido uma solução rica em polisiloxanos, onde ocorre o processo sol-gel.

O processo sol-gel é uma técnica amplamente utilizada em síntese de materiais. Procedimento químico em que uma solução coloidal, chamada de “sol” sofre a transição para um sistema denominado “gel”, onde ocorrem reações de hidrólise e policondensação do precursor, formando partículas de tamanho coloidal, denominado “sol” com posterior formação de rede tridimensional, denominado “gel”.

A solução coloidal, “sol”, funciona como solução precursora, sendo normalmente óxidos de metal.

A transição sol-gel ocorre por meio de reações de polimerização, formando-se cadeias tridimensional. (SOUZA, 2007)

Durante a etapa de formação do “sol”, reações de hidrólise são catalisadas pela presença do ácido cítrico adicionado segundo a reação 1 indicada abaixo:



Observa-se que a hidrólise do TEOS e também do HMDS conduz a formação de etanol, e então desta forma, a quantidade molar adicionada de etanol a mistura foi otimizada não apenas para favorecer a dispersão do alcóxido em solução, mas também para alterar a cinética da reação acima, já que na presença de alta concentração de etanol a reação desloca o equilíbrio para o lado dos reagentes, reduzindo desta forma formação de Silanol ($\text{Si}(\text{OH})_4$) (SOARES et al., 2020).

Nesta etapa esta dosagem da quantidade de etanol também deve reprimir a condensação alcoólica indicada na reação 2, pois a condensação do silanol com o alcóxido (TEOS ou HMDS) conduz a formação de polixanos ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$) e formação de sílica na solução precursora a qual leva ao turvamento.

Desta forma, a adição de etanol foi otimizada a fim de favorecer as reações de hidrólise e suprimir a reação de condensação.



Vale ressaltar que a preservação das soluções precursoras TEOS-etanol, HMDS-etanol e TEOS+HMDS-etanol foram mantidas em pH 4, evitando a catálise das reações de substituição – eliminação durante o armazenamento, as quais poderiam conduzir a condensação alcoólica e formação de partículas de sílica ainda na solução precursora.

Previamente a etapa de deposição das soluções precursoras sobre as amostras de papel Nomex® E56, empregou-se a estratégia de acidificar o meio com solução aquosa de ácido cítrico 1M, favorecendo desta forma, a condensação alcoólica, bem como a condensação – eliminação de água indicada na reação 3. Com a promoção da evaporação dos solventes, etanol e água, desloca-se o equilíbrio das reações de condensação indicadas nas reações 2 e 3, para o lado dos produtos, obtendo-se desta forma condensação dos grupos silanol e conversão em partículas de sílica as quais são distribuídas de forma uniforme pelo papel, já que as soluções de precursores são mantidas uniformemente distribuídas durante a polimerização do material (SOARES et al., 2020).



2.4.1. Processo de recobrimento por Dip coating

O dip coating é uma técnica vastamente utilizada para formação de filmes finos a partir de soluções precursoras em fase líquida, onde o substrato é mergulhado perpendicularmente dentro da solução e retirado para secagem.

Além das características do substrato e da solução precursora (solvente, concentração, viscosidade, tipo de precursor) alguns cuidados devem ser tomados, como: a inserção do substrato devem ser realizados com velocidade constante e o tempo de submersão devem ser controlado para que ocorra a interação do substrato com a solução precursora. Também, deve-se controlar o tempo que o substrato permanece na solução. Ao realizar a retirada do substrato, a velocidade deve ser constante sem vibração, garantindo-se uma deposição de filme homogêneo. Parte do fluido adere à superfície do substrato, e outra parte, vence a tensão superficial da solução e retorna ao recipiente, formando a adesão de uma fina camada ao substrato, e assim, inicializa o processo de secagem (AIROLDO e FARIAS, 2004).

3. PARTE EXPERIMENTAL PARA ENSAIO DAS AMOSTRAS RECOBERTAS A BASE DE SiO₂

3.1. Materiais utilizados e recobrimento a base de SiO₂

Soluções de TEOS, HMDS e TEOS + HMDS.

Folhas de papel isolante Nomex[®] tipo E56.

3.1.1. Preparação das soluções precursoras de SiO₂ através do processo Sol-Gel

As soluções precursoras de TEOS, HMDS, e TEOS+HMDS, foram preparadas utilizando-se quantidades consagradas em literaturas e estudos (SOARES et al., 2019), solubilizando as quantidades estequiométricas de alcóxidos da tabela 5 e com quantidade pré-determinada de etanol absoluto.

A solubilização foi realizada utilizando-se um béquer, sob agitação mecânica constante e aquecimento com temperatura controlada, entre 40 a 50°C, durante o período de 60 minutos. A pré-hidrólise dos alcóxidos foi efetuada empregando solução aquosa de ácido cítrico 1M, até atingir o pH desejado, igual a 4.

Após ajuste do pH, as soluções foram mantidas para resfriamento na capela, afim de estabilizar a temperatura.

Tabela 5 - Relações estequiométricas empregadas para produção das soluções precursoras, onde n corresponde ao número de mol.

Amostra	n TEOS	n HMDS	n Etanol	pH da solução
TEOS	0,1	-	1,3	4
HMDS	-	0,07	1,4	
TEOS+HMDS	0,1	0,05	1,15	

Fonte: O AUTOR

3.1.2. Procedimento de recobrimento das amostras a base de SiO₂ utilizando o processo Dip Coating

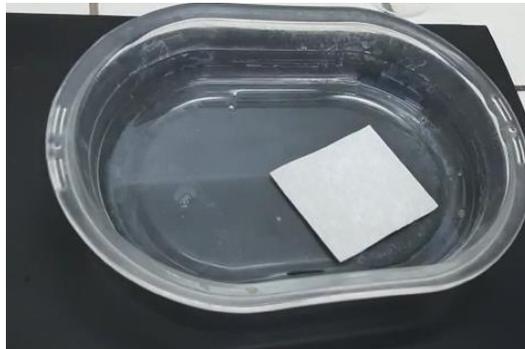
Após preparação da solução precursora, rica em polisiloxanos, utilizando o método sol-gel, as partículas de SiO₂ foram depositadas sobre o papel Nomex[®] E56, empregando-se a técnica de dip coating.

O papel Nomex[®] E56 foi recortado e foram limpos com água destilada para remoção de impurezas. Este procedimento não altera a superfície do papel devido ao papel Nomex[®] E56 ser recoberto com fibras de aramida, que o tornam impermeável.

As soluções precursoras foram vertidas em um recipiente retangular de vidro temperado contendo uma lâmina de solução com profundidade mínima de 10 mm.

A deposição da solução precursora foi realizada por imersão utilizando-se o método dip coating, mantendo as amostras de papel Nomex[®] tipo E56, imersas por 120 segundos, como mostra a figura 22.

Figura 22 – Imagem do recobrimento no processo Dip coating



Fonte: O AUTOR.

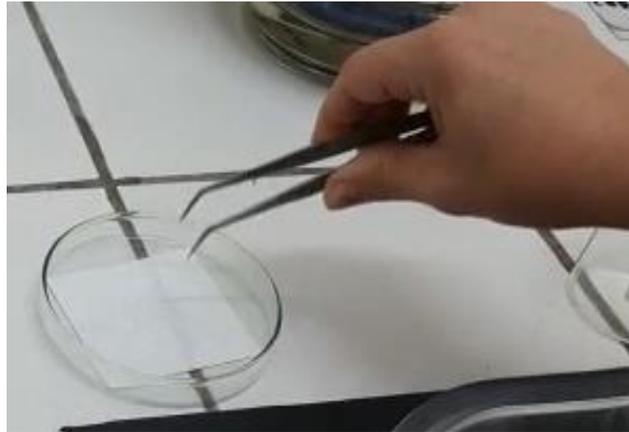
Após a remoção do substrato da solução precursora, as amostras foram mantidas suspensas em um varal durante 5 minutos para remoção do excesso de solução.

Para a realização do recobrimento através do método dip coating, utilizou-se o precursor na forma de “sol”, que inicia-se com a adição dos reagentes no dispersante, e à medida que ocorre a remoção do substrato da solução precursora, ocorre um aumento na área de evaporação, que ocorre o aumento de viscosidade, levando a transição para a fase “gel”, caracterizada por um disperso líquido aprisionado em um dispersante sólido (BRINKER; SCHERER, 1990).

3.1.3. Procedimento de polimerização das amostras recobertas a base de SiO₂

Para polimerização, as amostras foram acomodadas em placa de petri conforme figura 23. Utilizou-se 3 diferentes temperatura para polimerização: temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), temperatura de 50°C e temperatura de 70°C durante o período de 24 horas.

Figura 23 - Imagem da amostra posicionada para o processo de polimerização



Fonte: O AUTOR

O processo de polimerização é realizado sob condições controladas de secagem, ocorrendo a evaporação de solventes, e assim alterações nos compostos polisiloxanos, os quais por reações de condensação resultam na formação partículas de SiO₂ depositadas pela extensão do papel.

Após o processo de polimerização as amostras foram lavadas com jatos de água destilada a fim de remover partículas não aderidas a superfície, secas a temperatura ambiente e acondicionadas em porta amostras.

Ao final, foram obtidas 9 amostras com diferentes de soluções precursoras e com processo de polimerização em temperatura diferentes, sendo a 10^a amostra, o papel original sem recobrimento, conforme tabela 6.

Tabela 6 - Amostras obtidas - Onde: n= número de mol e T.A. – temperatura ambiente de aproximadamente 25°C

Revestimento	n TEOS	n HMDS	n Etanol	pH da solução	Temperatura de cura / 24 horas		
					T.A.	50°C	70 °C
TEOS	0,1	-	1,3	4	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
HMDS	-	0,07	1,4		Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
TEOS+HMDS	0,1	0,05	1,2		Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9
Papel Original - Branco					Amostra 10		

Fonte: O AUTOR.

3.2. Caracterização das amostras recobertas a base de SiO₂

3.2.1. Absorção de água em ambiente de umidade controlada

As amostras foram identificadas e pesadas em balança analítica, com precisão de 0,0001g. As amostras foram fixadas suspensas em fio de nylon e expostas a umidade relativa de 100% a temperatura ambiente de 25°C em câmara de umidade controlada.

A câmara consiste em uma caixa com duto de exaustão com abertura variável. No interior desta caixa é instalado um nebulizador por ultrassom e a umidade no ambiente é controlada alterando a potência de nebulização e abertura no duto. As medidas de umidade foram obtidas empregando-se um termo higrômetro e foi mantida entre 97 a 100%.

Após um período de 6 horas, as amostras foram retiradas da câmara e as gotículas de água aderidas na superfície foram removidas com papel toalha.

As amostras foram pesadas novamente e obteve-se a porcentagem de água adsorvida.

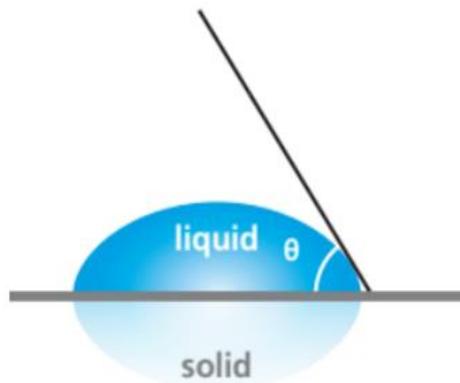
3.2.2. Medidas de ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato permitem avaliar a hidrofobicidade do revestimento, quando o material é avaliado com uma gota de água, ou seja, a capacidade de evitar a adsorção de água nos

poros dos revestimentos. Avalia-se também a oleofobicidade do revestimento, quando o material é avaliado com uma gota de óleo, ou seja, a capacidade de evitar a adsorção de óleo nos poros dos revestimentos.

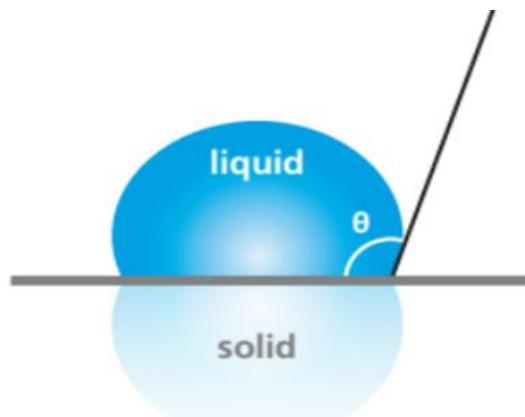
A medida do ângulo de contato consiste em incidir a iluminação de uma fonte de luz sobre a bolha de água ou de óleo, utilizando uma lente condensadora. Utilizando-se uma lente de projeção, projeta-se a imagem da bolha sobre uma lente de vidro e captura-se por um sistema digital de imagem e realizado a medição do ângulo, θ (teta), conforme figuras 24 e 25 (ESCOBAR, 2017).

Figura 24 - Imagem do ângulo de contato com superfície hidrofílica / oleofílica



Fonte: DP UNION

Figura 25 - Imagem do ângulo de contato com superfície hidrofóbica / oleofóbica



Fonte: DP UNION

As amostras foram analisadas quanto ao ângulo de contato formado de gotículas dispersas na superfície da amostra com o intuito de avaliar a hidrofobicidade e oleofobicidade da superfície após a deposição e polimerização da camada de SiO₂. Deste modo, buscou associar essas propriedades à capacidade dos mesmos de repelir a umidade ou até mesmo de formar camada estática ou laminar de óleo em sua superfície.

O resultado esperado, é a obtenção de materiais mais hidrofóbicos que o material Nomex[®] E56, que será possível ser verificado através do ensaio da medida do ângulo de contato. Quanto mais hidrofóbico for o material, menos umidade irá absorver do óleo isolante durante sua utilização no transformador elétrico, consequentemente maior será sua vida útil do transformador.

Para realização da medida, foi utilizado a avaliação do ângulo de contato através do método de gota séssil, onde 5 µL de água deionizada e a mesma quantidade de óleo mineral padrão de marca Sigma Aldrich foram depositados sobre a superfície das amostras em temperatura controlada de 25°C ± 1°C.

Foram realizadas 5 medidas em 3 regiões diferentes da superfície das amostras e após esse processo, calculou-se a média do ângulo de contato obtido para cada amostra. Foi utilizado para esta análise o goniômetro Kruss Easy Drop, pertencente ao Laboratório de Central Analítica da UNIFEI – Itajubá.

3.2.3. Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise via Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier consiste na exposição da amostra a um feixe de radiação infravermelho. Por meio de um sistema de espelhos, fixo e móvel, diferentes comprimentos de onda do feixe infravermelho são produzidos, de 5000-400cm⁻¹, estes são bloqueados ou transmitidos e por meio de um detector, dados são coletados. O detector é interligado a um computador que fornece os dados captados no formato de um interferograma e softwares computacionais, no caso do FTIR, o transformam em um espectro. O interferograma é convertido então em espectro empregando transformada de Fourier (QUADROS, 2006).

A análise foi realizada na Central Analítica da Unifei em um equipamento de FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 acoplado a uma esfera de reflectância atenuada (ATR) a qual permite sacar espectros do material diretamente, sem a necessidade de confecção de pastilhas. Como

parâmetro de análise foi utilizado o intervalo de ondas entre 4000 e 650 cm^{-1} , resolução de 1 cm^{-1} , número de varreduras foi fixado em 64 e todas as análises ocorreram à temperatura ambiente.

3.2.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica consiste em varrer a superfície do material com um feixe de elétrons, que são refletidos (ou retro espalhados) e captados por detectores de elétrons, os quais convertem o sinal de corrente captado em imagens, empregando uma unidade lógica de processamento (CTR). Neste trabalho será empregado imagens de elétrons secundários obtidas da superfície de amostras de papéis recobertas com SiO_2 em diferentes soluções precursoras descritas (QUADROS, 2006).

Para tal, por se tratar de uma material isolante, as amostras foram preparadas metalizadas com fina camada de ouro por *sputtering* empregando equipamento Shimadzu Ion Coater IC-50, pois as amostras têm carácter não condutor, assim necessitam de recobrimento metálico, aplicada uma fina camada de ouro. A micrografias serão obtidas utilizando-se o equipamento marca Shimadzu, modelo SS550.

4. RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS RECOBERTAS A BASE DE SiO_2

4.1. Resultados do ensaio de absorção de água em ambiente de umidade controlada das amostras recobertas a base de SiO_2

O ensaio foi realizado em 5 amostras de cada diferentes revestimentos, obtendo-se os valores médios de absorção de água, os quais foram indicados na tabela 7. Analisando os dados não houve variação da absorção de água com a temperatura de polimerização das camadas depositadas.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de absorção de água

Ensaio de absorção de água (%) (média)			
Sistema	Temperatura de polimerização		
	T.A.	50°C	70 °C
PAPEL + TEOS	0,03	0,03	0,03
PAPEL + HMDS	0,01	0,02	0,02
PAPEL + TEOS + HMDS	0,03	0,03	0,03
PAPEL ORIGINAL	0,04		

Fonte: O AUTOR

Comparando a absorção de água dos papéis que receberam camadas de revestimento, este reduz a capacidade de absorção de água, em relação ao papel original. Este achado é uma importante característica apreciada pela indústria de transformadores, pois a absorção de água pelo papel resulta em prolongar o tempo de secagem da parte ativa do transformador, que consiste numa etapa que prolonga o tempo de produção e o custo energético.

Além disso, durante as condições operacionais, devido a presença de umidade no óleo, é desejável que a absorção de água no papel seja baixa, pois dessa forma, a umidade migra preferencialmente para o óleo e pode ser removida empregando um equipamento de termovácuo. Sendo ainda, que o equipamento não precisa ser retirado de operação, podendo ser realizado energizado, em campo e de rápida execução.

A absorção de umidade pelo papel não é desejada, já que a umidade contribui para a degradação da celulose. Quando se tem, em um transformador de potência com a identificação de contaminação do papel pela umidade, é necessário enviar o equipamento a centros de manutenção de empresas especializadas em manutenção de transformadores, que possuem estufas, ferramentas específicas, aparelhos de testes, para remoção da umidade.

Os resultados obtidos através do ensaio de absorção de água em ambiente de umidade controlada mostrou que, em todas as amostras após recobrimento com SiO₂, promovido pelos precursores HMDS e TEOS, houve um menor percentual de absorção de água em relação a amostra do papel Nomex[®] E56, 0,04%, o que evidenciou a melhoria na performance (0,03 a 0,01%), pois uma

dos principais causas para degradação do papel isolante é a ação da umidade influenciando diretamente no grau de polimerização.

A fim de oferecer uma maior vida útil ao transformador de potência, é importante que seja utilizado um papel que absorva a menor quantidade de umidade possível, a fim de prevenir o envelhecimento da celulose, pois com a umidade ocorre um aceleração no envelhecimento do papel, ocorrendo a degradação acelerada do grau de polimerização.

Avaliando os revestimentos realizados o HMDS apresentou menor absorção de água quando comparado com os outros revestimentos.

4.2. Resultados das medidas de ângulo de contato das amostras recobertas a base de SiO₂

Foram realizadas 5 medidas em 3 regiões diferentes da superfície das amostras, obtendo-se o ângulo médio de contato. O ângulo de contato com o óleo não foi possível medir, devido a não formação de gota, devido ao espreadimento da gota sobre o papel. Os resultados das medidas de ângulo de contato constam na tabela 8.

A hidrofobicidade da superfície é definida quanto ao ângulo de contato (SOARES et al., 2020), sendo:

- se $\theta = 0$, o sólido tem total afinidade pelo líquido e será plenamente molhado pelo mesmo;
- se $\theta < 90^\circ$, o sólido possui uma superfície hidrofílica;
- se $\theta > 90^\circ$, o sólido possui uma superfície hidrofóbica;
- se $150^\circ < \theta < 180^\circ$, o sólido possui uma superfície superhidrofóbica.

Tabela 8 - Resultados dos ensaio medições do ângulo de contato

Ensaio de medida de ângulo de contato (média)						
Sistema	Temperatura de cura			Temperatura de cura		
	T.A.	50°C	70 °C	T.A.	50°C	70 °C
	Ângulo de contato com água (°)			Ângulo de contato com óleo (°)		
TEOS	21,8	38,2	27,0	Sem formação de gota		
HMDS	81,0	81,2	89,0	Sem formação de gota		
TEOS + HMDS	81,7	82,8	84,8	Sem formação de gota		
PAPEL ORIGINAL	71,2			Sem formação de gota		

Fonte: O AUTOR

Avaliando a influência da temperatura de polimerização no ângulo de contato, não existe um comportamento regular, porém para todos os revestimentos avaliados o ângulo de contato é maior para a temperatura de polimerização de 70°C quando comparado com a temperatura ambiente.

Este comportamento está associado ao fechamento de poros devido a maior nucleação das partículas de sílica devido ao aumento da temperatura de polimerização. O revestimento realizado com HMDS apresentou maior ângulo de contato da superfície com a gotícula de água. Para as amostras que receberam HMDS o ângulo de contato está entre 81,0° a 89,0° sendo desta forma uma superfície classificada como hidrofílica, porém próximo a 90°, condição essa necessária para hidrofobicidade da superfície.

Desta forma, o HMDS contribui para aumentar o ângulo de contato da superfície do papel, reduzindo assim sua hidrofílicidade, enquanto que o TEOS tem efeito contrário, de tornar a superfície do papel mais hidrofílica, pois o papel apresenta ângulo de contato de 71,2° e após receber TEOS apresenta ângulo de contato entre 21,8 a 38,2°.

A redução da hidrofílicidade do papel é uma característica desejada, pois reduz a capacidade do mesmo em adsorver água. Este resultado corrobora com os dados de umidade absorvida pelo papel, pois papéis revestidos com HMDS apresentou menor quantidade de umidade, bem como maior hidrofobicidade entre os papéis ensaiados.

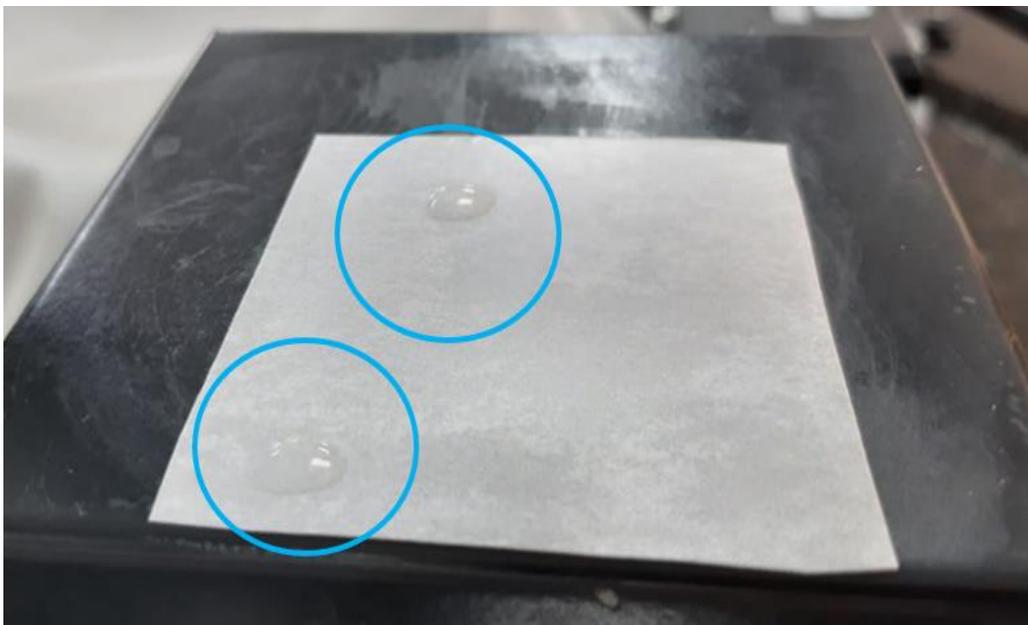
No entanto, vale ressaltar que nenhum revestimento realizado tornou o papel hidrofóbico ou superhidrofóbico conforme esperado. Como o objetivo desse estudo é a melhoria do papel Nomex[®] E56, através do recobrimento com SiO₂, para utilização em transformadores de potência, o papel deve

possuir a característica hidrofóbica, absorvendo a menor quantidade possível de umidade, mantendo a característica oleofílica, com total absorção de óleo isolante.

É de vital importância que o papel seja oleofílico, afim de que, absorva o óleo isolante em sua plenitude, pois o óleo isolante combinado com papel isolante fará as camadas dielétricas de isolamento entre as espiras e outras partes condutoras do transformador de potência.

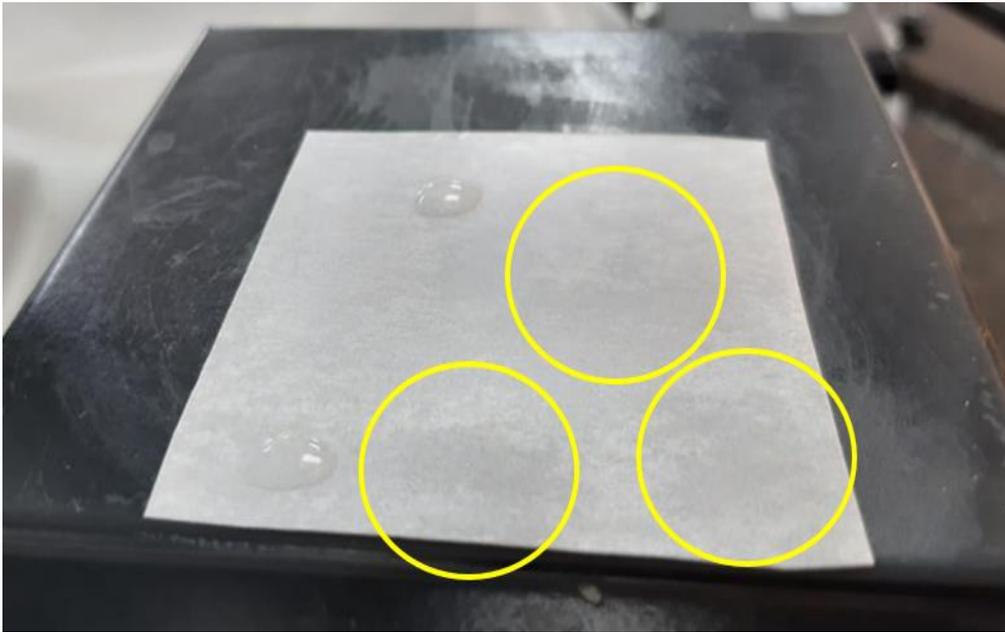
As figuras das gotas depositadas sobre papel TEOS conforme as figuras 26 e 27. Para o mesmo papel, nota-se visualmente grande diferença em relação ao líquido depositado na superfície de papel + TEOS. Enquanto a água forma uma gota bem definida é possível ver espalhamento do óleo sobre o papel. Este comportamento demonstra a afinidade da superfície de todos os papéis ensaiados com óleo de transformador, sendo esta característica necessária para permitir a infiltração de óleo em papel. Esta infiltração contribui para impregnação do óleo de transformador, aumentando a rigidez dielétrica do papel.

Figura 26 - Imagem de gotas de água na amostra de papel recoberto com TEOS



Fonte: O AUTOR

Figura 27 - Imagem de gotas de óleo absorvidas pelo papel recoberto com TEOS

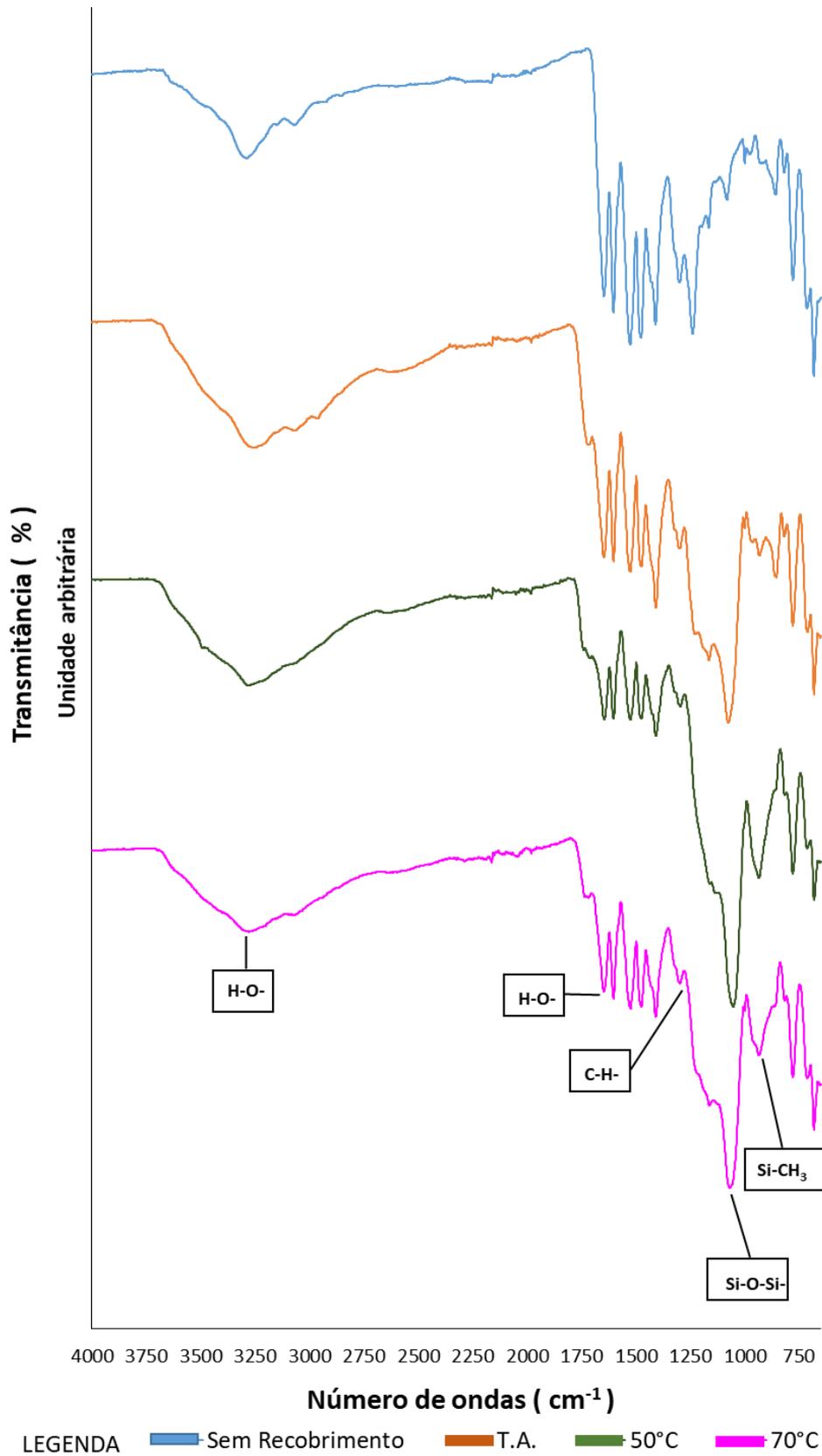


Fonte: O AUTOR

4.3. Resultados das análises de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das amostras recobertas a base de SiO_2

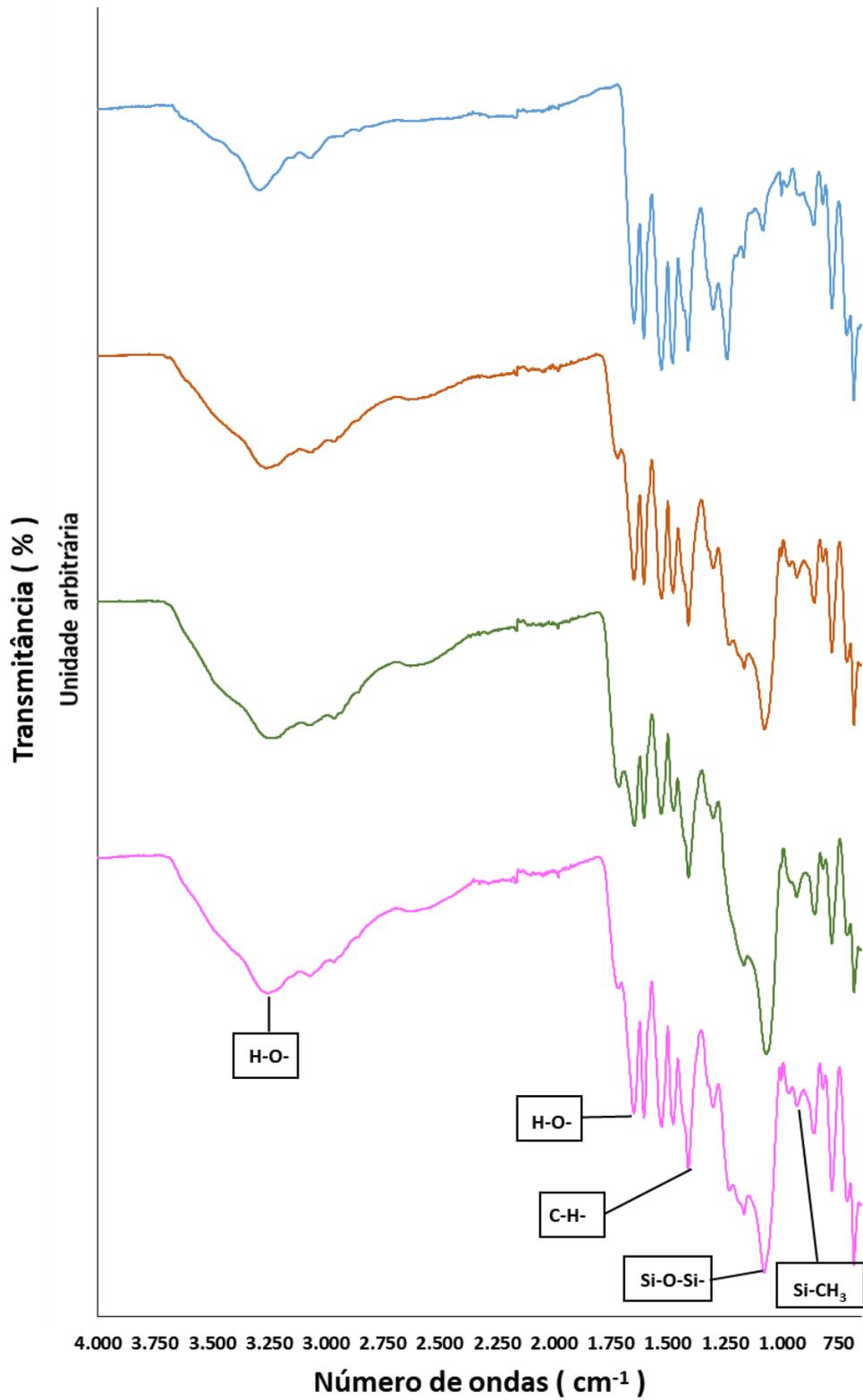
Foram analisados os revestimentos empregando as soluções precursoras de TEOS, TEOS+HMDS e HMDS em diferentes temperaturas de polimerização (Temperatura ambiente; 50°C e 70°C). As imagens das figuras 28, 29 e 30, mostram os espectros obtidos. As propriedades estruturais dos revestimentos foram investigadas empregando FTIR (The structural properties of the synthesized glass were investigated).

Figura 28 - Imagem do espectro de infravermelho das amostras recobertas com TEOS



Fonte: O AUTOR

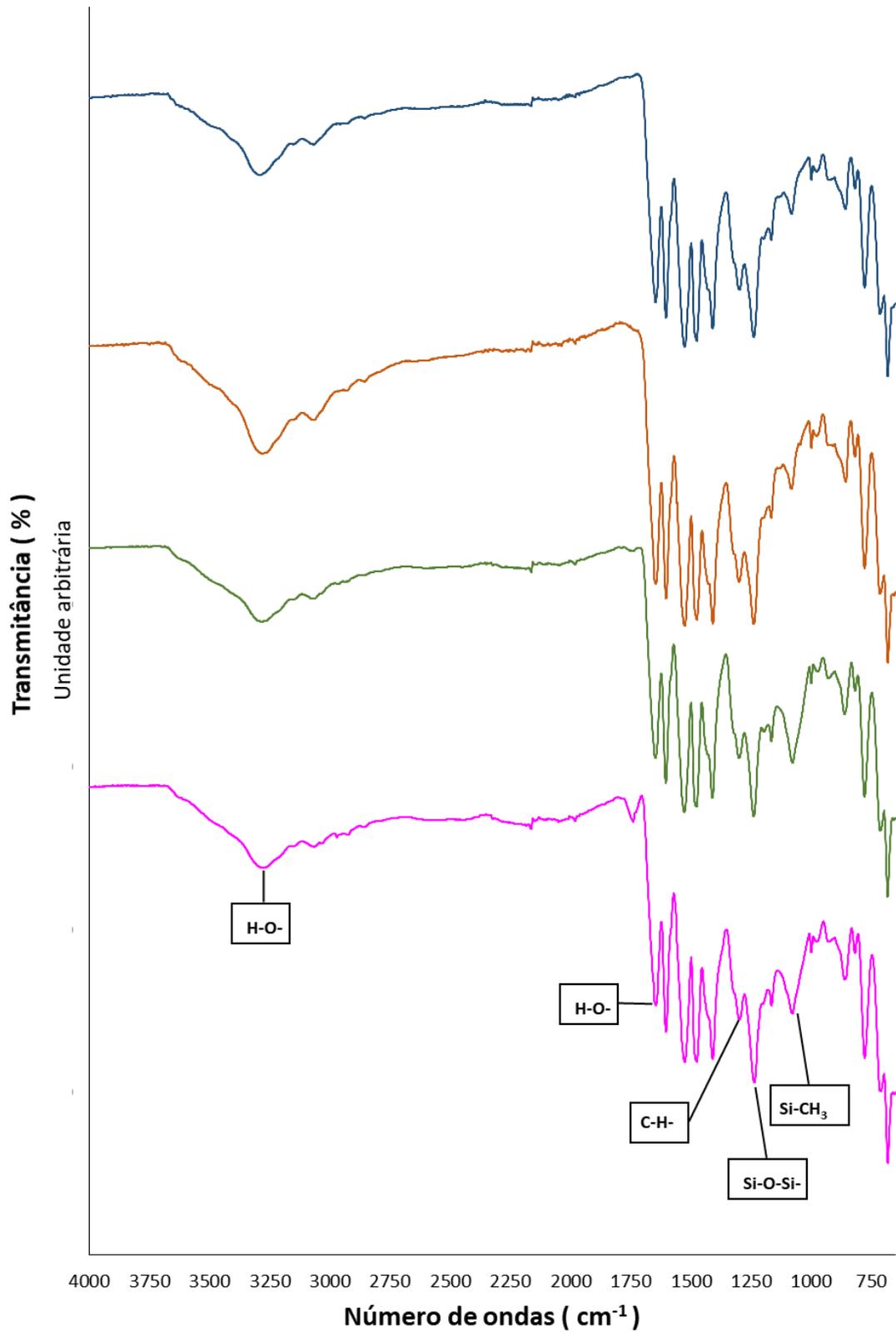
Figura 29 - Imagem do espectro de infravermelho das amostras recobertas com TEOS + HMDS



LEGENDA ■ Sem Recobrimento ■ T.A. ■ 50°C ■ 70°C

Fonte: O AUTOR

Figura 30 - Imagem do espectro de infravermelho das amostras recobertas com HMDS



LEGENDA — Sem recobrimento — T.A. — 50°C — 70°C

Fonte: O AUTOR

As bandas observadas em 890 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos presentes na rede de silicato das partículas de sílica formadas. Pode-se observar no papel sem o recobrimento a ausência de picos na região de 890 e 1020 cm^{-1} . Todas as amostras demonstraram banda alargada em torno de 3430 cm^{-1} , que corresponde vibração da ligação H-O da água proveniente da umidade das amostras.

As bandas observadas de nas regiões próximas a 1100 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico da vibração Si-O-Si estão presentes nas amostras recobertas por TEOS, TEOS+HMDS e HMDS evidenciando a formação de sílica sobre a superfície dos papeis. Esta vibração não está presente na superfície do papel sem recobrimento e, portanto, é uma forte evidência da formação de sílica sobre o mesmo.

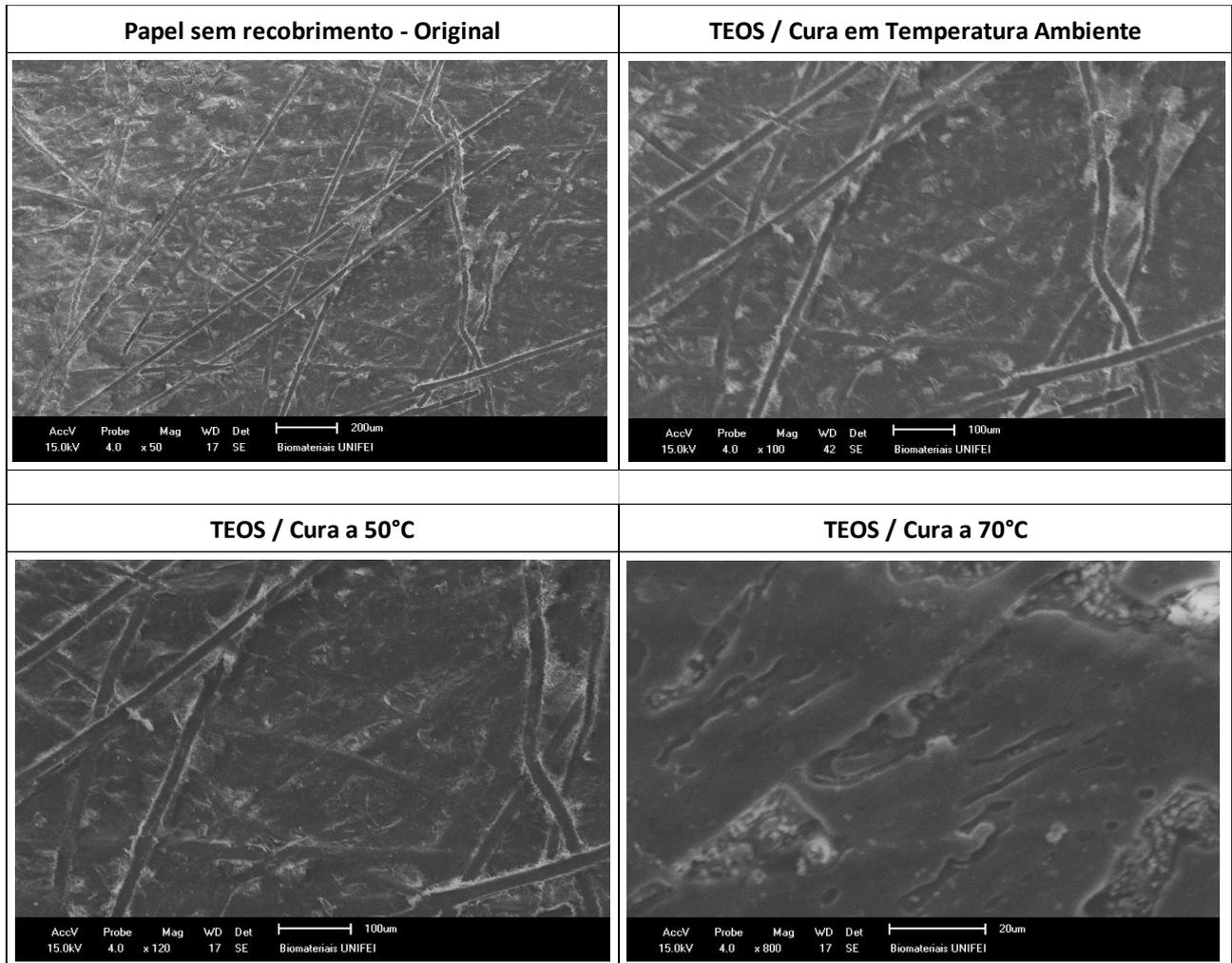
As bandas observadas em 1623 e ombro observado em 1423 cm^{-1} são devidos à deformação do grupo O-H. Porém como este está presente também na amostra sem recobrimento, não atribuímos esta deformação ao grupo silanol (-SiOH) e sim a ligação OH presente na molécula de glicose. Em 1370 cm^{-1} observa-se o banda referente a ligação C-H atribuídas a celulose (SOARES et al.,2020).

Outro aspecto importante é a ausência de bandas entre 1750 - 1725 cm^{-1} indicando que não houve a oxidação da celulose durante o processo de recobrimento.

4.4. Resultados do ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras recobertas a base de SiO_2

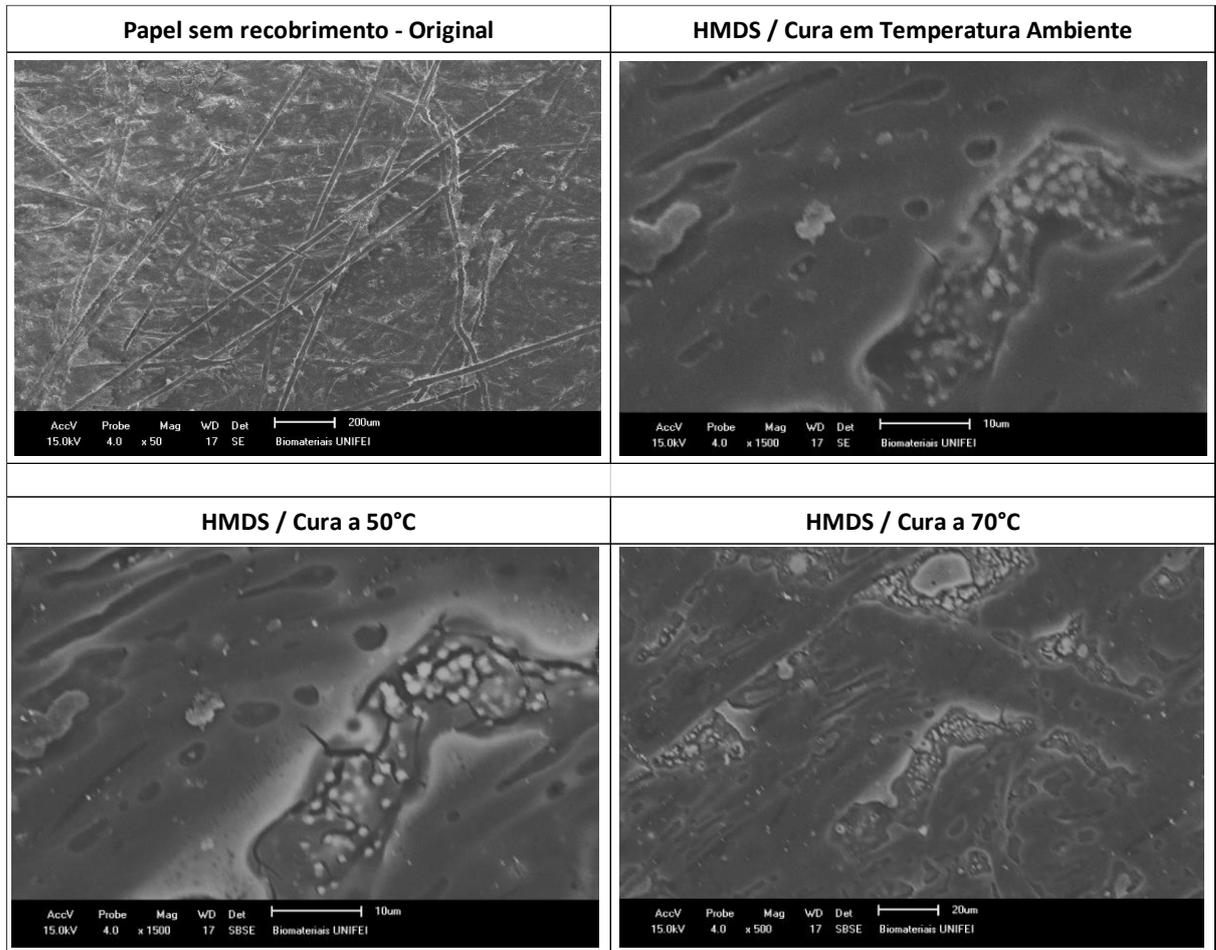
As imagens do MEV indicam que o papel sem recobrimento, sendo o papel Nomex[®] E56 fornecido pela Dupont, possuidor de fibras distribuídas por sua superfície. Estas fibras, podem ser da celulose ou do polímero Aramida, segundo informações colhidas no catálogo do material. Todas as demais amostras recobertas apresentam alteração na superfície, conferindo que houve o recobrimento devido ao tratamento com HMDS e TEOS, conforme mostram as figuras 31, 32 e 33.

Figura 311 - Imagem da micrografia das amostras recobertas com TEOS, polimerização em temperatura ambiente, 50°C e 70°C



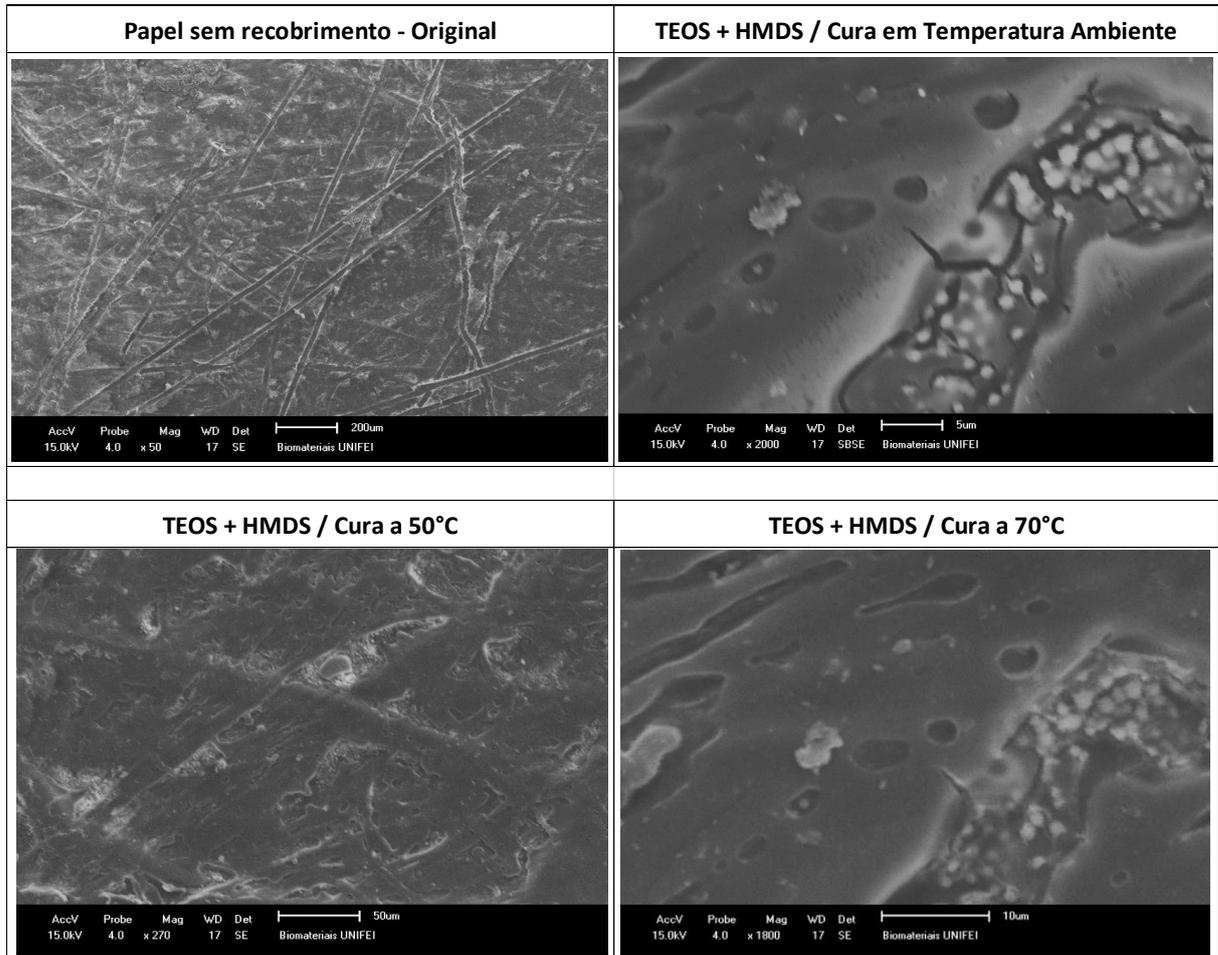
Fonte: O AUTOR

Figura 322 - Imagem da micrografia das amostras recobertas com HMDS, polimerização em temperatura ambiente, 50°C e 70°C



Fonte: O AUTOR

Figura 333 - Imagem da micrografia das amostras recobertas com TEOS + HMDS, polimerização em temperatura ambiente, 50°C e 70°C



Fonte: O AUTOR

O recobrimento é mais evidente nas amostras que receberam HMDS, pois tanto na amostra recoberta apenas com HMDS e TEOS+HMDS é possível ver a presença de placas sobre as fibras do papel. O HMDS atuou se ligando mais fortemente as fibras do papel, e isto resultou numa maior formação de uma camada de sílica, conforme evidenciado por FTIR, sobre o papel.

Com efeito, estes dados corroboram com os ângulo de contato do amostras, onde para os revestimentos contendo HMDS o ângulo de contato é apreciavelmente maior que para aqueles observados com TEOS.

Fica evidente que o TEOS não permitiu a formação de uma camada de sílica de forma significativa, pois apenas nas amostras polimerizadas a 70°C pode-se notar a formação de uma

camada depositada. Este dado está de acordo com o espectro de FTIR onde pode-se notar que a banda centrada em 1030 e ombro em 1230 cm^{-1} referente a sílica, são mais definidos para o espectro da amostra recoberta por TEOS e polimerizadas a 70°C.

Avaliando as micrografias das amostras recobertas com HMDS, observa-se que a camada depositada foi compacta, porém observa-se a formação de ilhas contendo grandes aglomerados de partículas. Este efeito está atribuído ao processo de deposição por dip coating, no qual uma espessa camada dos precursores (HMDS, HMDS +TEOS, etanol e água) foi depositada, e durante a polimerização houve formação de bolhas, as quais, ao colapsar durante a secagem produziu as ilhas contendo partículas.

5. CONCLUSÕES PARCIAIS DAS AMOSTRAS RECOBERTAS A BASE DE SiO_2

As amostras de papel Nomex[®] E56 com revestimento dielétrico utilizando HMDS, com polimerização realizada em temperatura 70°C apresentou, no conjunto, os melhores resultados nos ensaios.

A tabela 9 apresenta o resumo dos resultados obtidos nas amostras recobertas a base de SiO_2 .

Tabela 9 - Resumo dos resultados das amostras recobertas com TEOS, HMDS e TEOS + HMDS

Solução precursora	Ensaio de absorção de água (%) (média)			Ângulo de contato com água (°)			Ângulo de contato com óleo (°)		
	Temperatura de polimerização			Temperatura de polimerização			Temperatura de polimerização		
	T.A.	50°C	70 °C	T.A.	50°C	70 °C	T.A.	50°C	70 °C
TEOS	0,03	0,03	0,03	21,8	38,2	27,0	Sem formação de gota		
HMDS	0,01	0,02	0,02	81,0	81,2	89,0	Sem formação de gota		
TEOS + HMDS	0,03	0,03	0,03	81,7	82,8	84,8	Sem formação de gota		
PAPEL ORIGINAL	0,04			71,2			Sem formação de gota		

Fonte: O AUTOR.

O ensaio de absorção de água indicou que todos os recobrimentos utilizados, reduziram a característica de absorção de água, em relação ao papel sem recobrimento e a amostra de HMDS

polimerizada a 70°C apresentou o melhor resultado para o ensaio de ângulo de contato, 89°. A superfície é classificada como hidrofílica, porém próximo a 90°, condição necessária para ser classificada como hidrofóbica. A característica oleofílica manteve-se em todas as amostras.

A redução da absorção de umidade e o aumento do ângulo de contato, são características desejadas para o tipo de utilização do papel. Evitando assim, que a umidade presente no óleo isolante do transformador de potência, migre para o papel e acelerando o seu processo de degradação. Sendo a retirada de umidade do óleo isolante, um processo que não apresenta grandes dificuldades e que, muitas vezes, pode-se realizar com o transformador de potência em campo, energizado, evitando-se paradas para manutenção de custo elevado.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), indicaram a presença dos grupos funcionais contendo sílica na estrutura das amostras e, a ausência de bandas entre 1750 a 1725 cm^{-1} , indica que não houve oxidação da celulose durante o processo de recobrimento.

As imagens obtidas no ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicaram que os recobrimentos mais evidentes são nas amostras que receberam HMDS, pois tanto na amostra recoberta apenas com HMDS e TEOS+HMDS é possível ver a presença de placas sobre as fibras do papel. O HMDS atuou se ligando mais fortemente as fibras do papel, e isto resultou numa maior e mais compacta formação de uma camada de sílica, conforme evidenciado por FTIR, sobre o papel.

Observando-se o conjunto dos resultados, foi identificado que o recobrimento de papel dielétrico, utilizando-se a solução precursora de HMDS, recoberta com o processo dip coating e polimerização a 70°C, apresentou os melhores resultados para utilização em transformadores de potência.

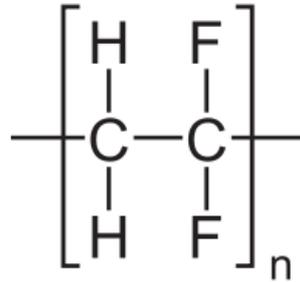
Porém, para certificar a aplicabilidade desse revestimento para utilização em transformadores de potência é necessário a realização de ensaios mecânicos e dielétricos.

Portanto, o estudo prosseguiu substituindo-se as amostras que apresentaram resultados inferiores ao com revestimento utilizando HMDS polimerização realizado a 70°C, inserindo novos revestimentos a base de fluoreto de polivinilideno (PVDF), material semi cristalino, que possui excelentes propriedades de resistência a agentes químicos, temperaturas elevadas, mecânicas e à abrasão (SANTOS, 2008) .

O Fluoreto de polivinilideno (PVDF) é um termoplástico, produzido através da polimerização de difluoreto de vinilideno.

Possui a fórmula molecular $-(C_2H_2F_2)_n-$, conforme figura 34.

Figura 344 - Imagem da fórmula molecular do PVDF



Fonte: SANTOS, 2008.

O estudo segue com a melhor amostra obtida no ensaio de caracterização, onde foi identificado que a amostra HMDS polimerização a temperatura de 70°C possui a melhor performance hidrofóbica e, as demais amostras serão com o novo revestimento a base de fluoreto de polivinilideno (PVDF), conforme tabela 10.

Tabela 10 - Relação de amostras para os novos ensaios

AMOSTRAS				
Solução precursora	Quantidade	Observação	Método de recobrimento	Temperatura de Polimerização (°C)
PVDF + DMF	7,5 g de PVDF + 50 mL de DMF		Dip Coating	24h / T.A.
PVDF + DMF	7,5 g de PVDF + 50 mL de DMF		Eletrospray	24h / T.A.
HMDS	14,7 mL de HMDS + 81,8 mL de Etanol	Correção para pH = 4 com ácido cítrico 1M	Dip Coating	24h / 70°C
Papel Original	-	-	Sem revestimento	-

Fonte: O AUTOR

6. PARTE EXPERIMENTAL PARA ENSAIO DAS AMOSTRAS RECOBERTAS A BASE DE PVDF

6.1. Materiais utilizados e recobrimento a base de PVDF

Fluoreto de polivinilideno (PVDF) e N,N-Dimetil formamida (DMF).

As amostras recobertas com HMDS foram confeccionadas utilizando o mesmo procedimento das amostras do ensaio inicial, conforme o item 3.1.

6.1.1. Preparação das soluções a base de PVDF

Em um vidro selado, conforme figura 35, foi adicionado 7,5 g de PVDF e 50 mL de solvente DMF (N,N-Dimetil formamida) e mantido em banho maria, na temperatura de 60°C, no período de 12h, até a completa dissolução do polímero no solvente. Este processo foi realizado em banho maria para permitir melhor controle de temperatura, e empregou-se um frasco selado para evitar a perda do solvente DMF devido ao período prolongado de dissolução.

Figura 355 - Imagem da preparação da solução de PVDF



Fonte: O AUTOR.

6.1.2. Recobrimento das amostras a base de PVDF

6.1.2.1. Procedimento de recobrimento das amostras de PVDF utilizando o método Dip Coating

A solução a base de PVDF foi vertida em um recipiente de vidro contendo uma lâmina de solução com profundidade mínima de 10 mm.

Imergiu-se as amostras de papel Nomex[®] tipo E56, durante 10 segundos, conforme figura 36.

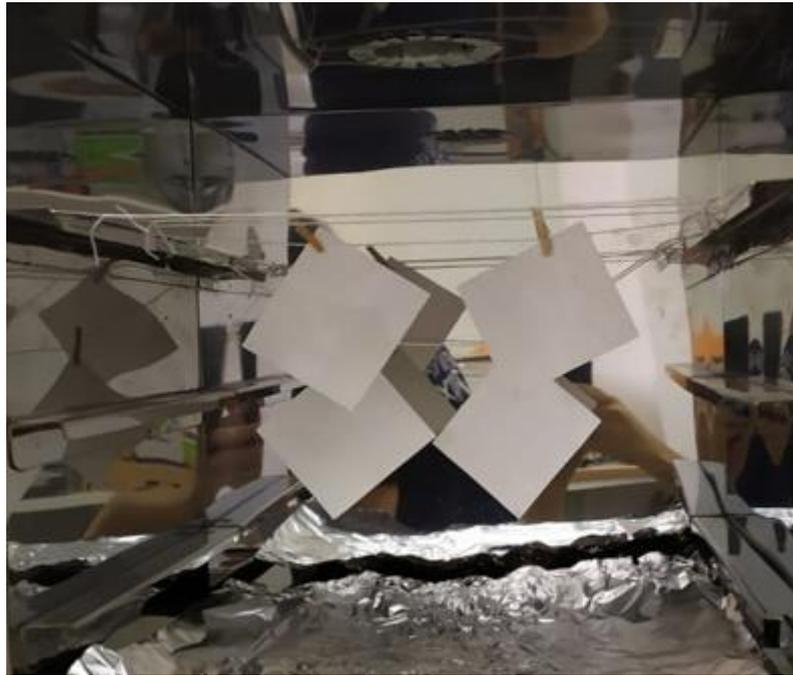
Figura 366 - Imagem da preparação da amostra por Dip Coating a base de PVDF



Fonte: O AUTOR.

Após a remoção da amostra da solução precursora, a amostra foi suspensa em um varal durante 24 horas para secagem, conforme figura 37, em temperatura ambiente, aproximadamente 25°C e umidade do ar a 39%.

Figura 377 -Imagem do posicionamento das amostras para polimerização, recobertas no método por Dip Coating



Fonte: O AUTOR.

6.1.2.2. Procedimento de recobrimento das amostras a base de PVDF utilizando o método Eletrospray

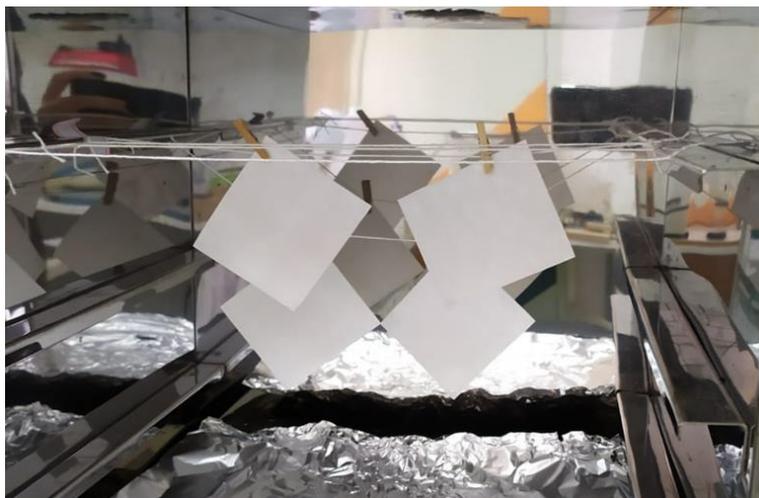
A deposição por eletrospray produz um spray eletrostático de solução de PVDF dissolvido em DMF que é bombeado através de um capilar de metal (agulha) sob um campo eletrostático empregando voltagem de 1 a 7 kV. O diâmetro interno da agulha é de 0,1mm. O capilar fica posicionado a cerca de 1 a 3 cm do contraeletrodo, o qual é aterrado.

O forte campo elétrico no final do capilar cria um acúmulo de cargas na superfície do líquido, fazendo com que ocorra a deformação da gota, que é chamada de cone de Taylor. À medida que o solvente evapora, a densidade de carga nas gotas aumenta e, se essa densidade de carga puder superar a tensão superficial do líquido, a gota ascendente colapsa e se divide em gotas menores. As gotas descendentes sofrem o mesmo processo de dessolvatação, evaporação do solvente da gotícula, que a gota ascendente, criando novas gotas progressivamente menores, com menos massa, mas com maior densidade de carga do que a gota ascendente. O processo de ionização por eletrospray consiste em três etapas principais: 1) geração de uma gota carregada na ponta do capilar, 2) dessolvatação da gota

carregada, seguida de decaimentos múltiplos para formar gotas menores e 3) formação de íons em a fase gasosa (MORAES e LAGO, 2002).

Após recobrimento da amostra com PVDF, as amostras foram penduradas em um varal e secas durante 20 horas, conforme figura 38, em temperatura ambiente de 26 °C, com umidade do ar a 39%.

Figura 388 - Imagem do posicionamento das amostras, para polimerização, recobertas no método Eletrospray



Fonte: O AUTOR.

Obtendo assim, amostras com procedimentos de coberturas diferentes com o mesmo processo de polimerização como mostra a tabela 11.

Tabela 11 - Relação das amostras de PVDF e HMDS

AMOSTRAS				
Solução precursora	Quantidade	Observação	Método de recobrimento	Temperatura de Polimerização (°C)
PVDF + DMF	7,5 g de PVDF + 50 mL de DMF		Dip Coating	24h / T.A.
PVDF + DMF	7,5 g de PVDF + 50 mL de DMF		Eletrospray	24h / T.A.
HMDS	14,7 mL de HMDS + 81,8 mL de Etanol	Correção para pH = 4 com ácido cítrico 1M	Dip Coating	24h / 70°C
Papel Original	-	-	Sem revestimento	-

Fonte: O AUTOR.

6.2. Caracterização das amostras recobertas a base de PVDF e SiO₂

6.2.1. Ensaio de Absorção de umidade das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS

As amostras identificadas, pesadas inicialmente e foram mantidas em estufa a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ até obtenção de um valor de massa constante, com variação máxima de 0,01%. Portanto, pela diferença de massas (inicial e final) foi calculado a % de umidade absorvida pelas amostras.

A figura 39 exhibe a disposição das amostras na estufa.

Figura 39 - Imagem dos corpos de prova para ensaio de umidade



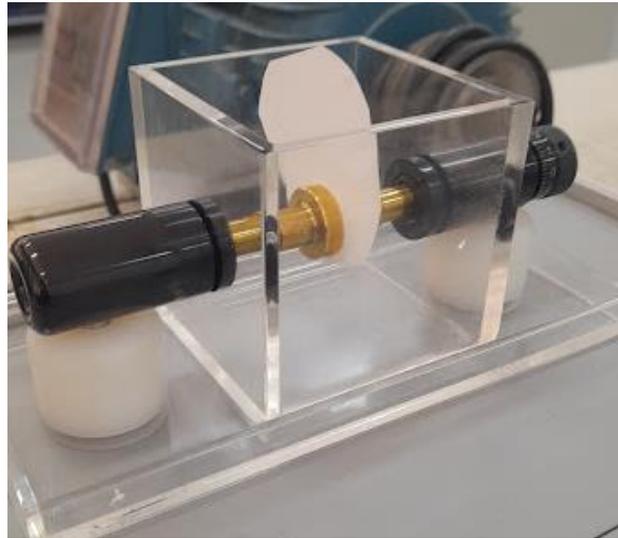
Fonte: O AUTOR.

6.2.2. Ensaio de Rigidez dielétrica das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS

O procedimento de análise foi realizado no aparelho de rigidez dielétrica Instronic Modelo OTS8oAF, que contém um enrolamento de medição do transformador variável acoplado a um picovoltímetro. Possui célula de ensaio de vidro, possui características apropriadas para o ensaio, sendo ela transparente, quimicamente inerte, construída com material isolante elétrico e com tampa de segurança, no qual, o acionamento só pode ser realizado se a célula de medição estiver fechada. Possuindo eletrodos de cobre de forma plana e diâmetro de 25 mm.

A amostra de papel é inserida entre os eletrodos, conforme figura 40, e então, aplicado uma tensão com elevação de 2 kV/s até ocorrer a ruptura. Nessa tensão de ruptura, ocorre um arco entre os eletrodos, perfurando a amostra de papel. A rigidez dielétrica do papel é a tensão máxima alcançada no momento da ruptura.

Figura 40 - Imagem do posicionamento da amostra entre os eletrodos no equipamento de rigidez dielétrica



Fonte: O AUTOR.

6.2.3. Ensaio de propriedades mecânicas das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS

O ensaio foi realizado na máquina universal de ensaios mecânicos, da marca Emic, visando determinar a resistência a tração, índice de tração, deformação, índice de tração estendido, energia absorvida na tração e índice de energia absorvida na tração, conforme descrito na norma ABNT NM ISO 1924-2:2012.

O método consiste em tracionar o corpo de prova, o qual foi fixado utilizando-se as garras do equipamento, conforme figura 41, na distância de 40 mm, aplicando uma velocidade constante de alongamento, 20 mm/min, utilizando um aparelho de tração, que registra a tensão de ruptura e deformação da amostra até o momento do rompimento. A figura 42 mostra uma visão mais detalhada do posicionamento do corpo de prova.

Figura 41 - Imagem do posicionamento da amostra no equipamento de tração



Fonte: O AUTOR.

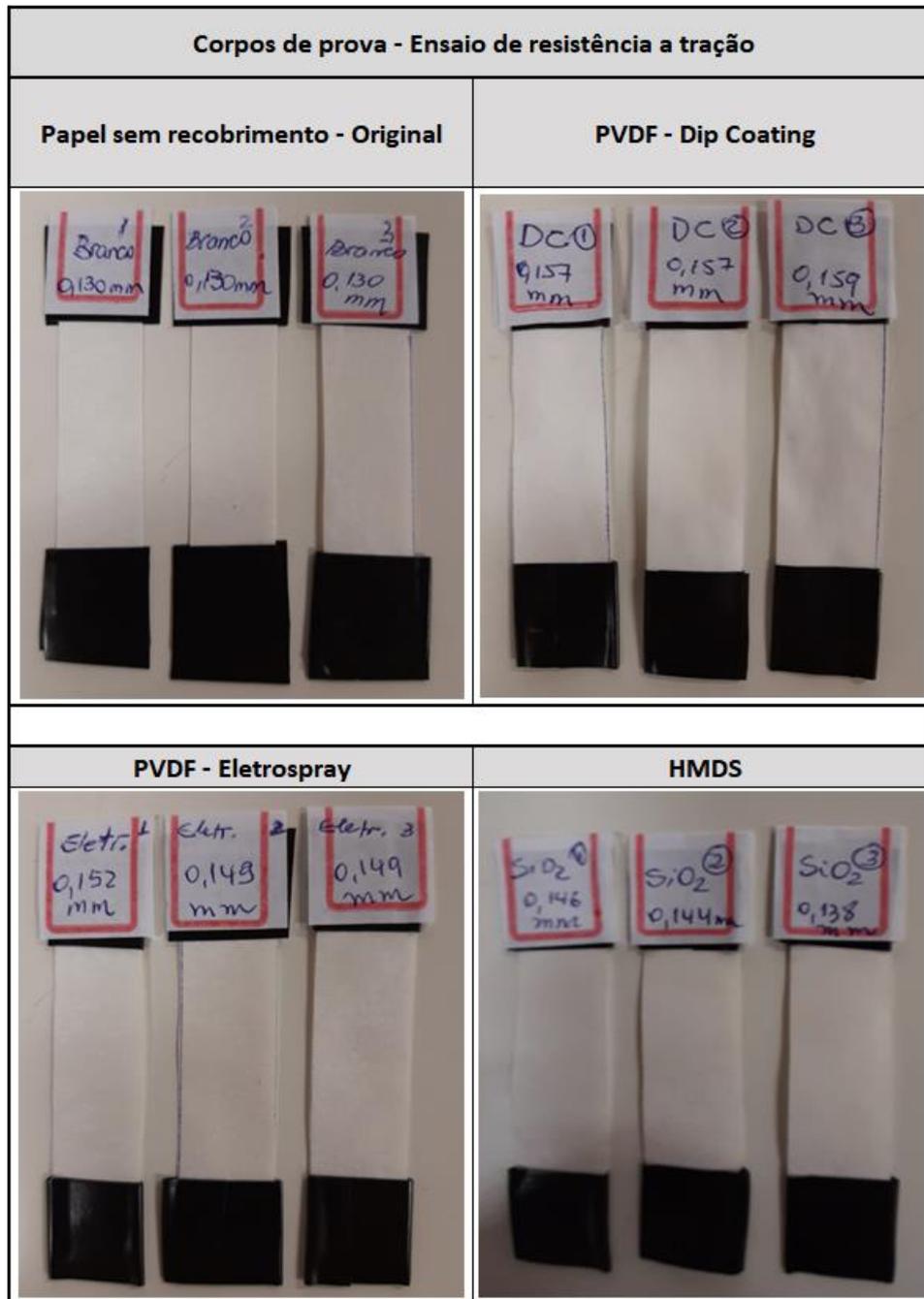
Figura 42 - Imagem do posicionamento da amostra no equipamento de tração - vista detalhada



Fonte: O AUTOR.

Os corpos de prova foram confeccionados com dimensões de 1,5 cm de largura x 4,0 cm de comprimento, conforme a imagem 43.

Figura 43 - Imagem dos corpos de prova para ensaio de tração



Fonte: O AUTOR.

Conforme a norma IEC 60554-3: 1980, a partir da força de tensão de ruptura e alongamento, possuindo as dimensões iniciais da amostra e sua gramatura, é realizado cálculos para obtenção dos valores de resistência a tração, índice de tração, deformação, índice de tração estendido, energia absorvida na tração e índice de energia absorvida na tração.

- Resistência à tração: força máxima de tração por unidade de largura que o papel suporta antes do rompimento Expressa em kN/m, é obtida pela equação 1:

$$\sigma_T^b = \frac{F_T}{b} \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo:

F_T = força média máxima de tração (expressa em Newtons)

b = largura inicial do corpo de prova (mm)

- Índice de tração: resistência à tração dividida pela gramatura do papel. Expresso em kN.m/kg, é obtido pela equação 2 :

$$\sigma_T^w = \frac{1000 \cdot \sigma_T^b}{w} \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo:

σ_T^b = resistência a tração

w = gramatura do papel (expresso em g/m²)

- Índice de tração (estendido): calculado a partir da deformação do papel até sua ruptura. Expresso em N.m/g, segundo a equação 3:

$$Y = \frac{10^3 \cdot \sigma_T^b}{w} \times \frac{100+E}{100} \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo:

σ_T^b = resistência a tração (expressa em kN/m)

E = porcentagem de alongamento da amostra até a ruptura (deformação na ruptura).

w = gramatura do papel (expresso em g/m²)

- Alongamento: aumento em comprimento de um corpo de prova. Expresso em mm.

- Deformação: Relação entre o alongamento do corpo de prova e o seu comprimento inicial de ensaio. Expresso em %

- Energia absorvida na tração: quantidade de energia por unidade de área da superfície de um corpo de prova quando tensionado até a força máxima de tração. Expresso em J/m²

- Índice de energia absorvida na tração: energia absorvida na tração dividida pela gramatura, conforme equação 4. Expresso em J/kg

$$w_T^w = \frac{1000 \cdot w_T^b}{w} \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo:

w_T^b = energia absorvida na tração (expressa em mJ) a qual é obtida pela área sob a curva Força (F_T , em N) contra alongamento da amostra (mm)

- A área foi obtida pela integral da curva, nos limites de integração estabelecidos, conforme equação 5:

$$\text{área} = \int_{l_0}^l F_T dl \quad \text{Equação (5)}$$

Sendo:

l_0 e l são respectivamente alongamento inicial (mm) e alongamento no momento da ruptura (medido em mm).

7. RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS DAS AMOSTRAS RECOBERTAS A BASE DE PVDF E HMDS

7.1. Resultados do ensaio de absorção de umidade das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS

Os resultados de umidade das amostras foram expressos na tabela 12.

Tabela 12 - Resultados do ensaio de absorção de umidade das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS

Ensaio de umidade (%)			
Amostra	Método de recobrimento	Média (%)	Desvio Padrão
PVDF + DMF	Dip Coating	3,94	0,16
PVDF + DMF	Eletrospray	7,31	0,26
HMDS	Dip Coating	5,66	0,11
PAPEL ORIGINAL	Sem recobrimento	3,88	0,26

Fonte: O AUTOR.

As amostras recobertas com PVDF empregando deposição por dip coating geraram resultados de umidade próximos ao papel original, enquanto que, quando o PVDF é depositado por eletrospray aumenta a umidade. Este comportamento pode estar associado às microfibras geradas pelo eletrospray as quais podem contribuir para absorção de umidade.

7.2. Resultados do ensaio de medida de ângulo de contato das amostras recobertas com PVDF e HMDS

Os resultados no ensaio da medida de ângulo de contato estão expressos na tabela 13.

Tabela 13 - Resultados do ensaio de medida de ângulo de contato das amostras recobertas com PVDF e HMDS

Resultados da medida de ângulo de contato				
Solução Precursora	Método de recobrimento	Ângulo de contato com água		Ângulo de contato com óleo
		Valor Médio (°)	Desvio Padrão	Valor Médio (°)
PVDF + DMF	Dip Coating	95	2,4	Sem formação de gota
PVDF + DMF	Eletrospray	76,0	2,0	Sem formação de gota
HMDS	Dip Coating	95,4	2,0	Sem formação de gota
PAPEL ORIGINAL	Sem recobrimento	75,8	2,5	Sem formação de gota

Fonte: O AUTOR.

As amostras de PVDF e de HMDS, ambas recobertas utilizando o método dip coating, obtiveram as melhores performances, $\theta > 90^\circ$, em que, após revestimento, passaram a ter superfície considerada hidrofóbica.

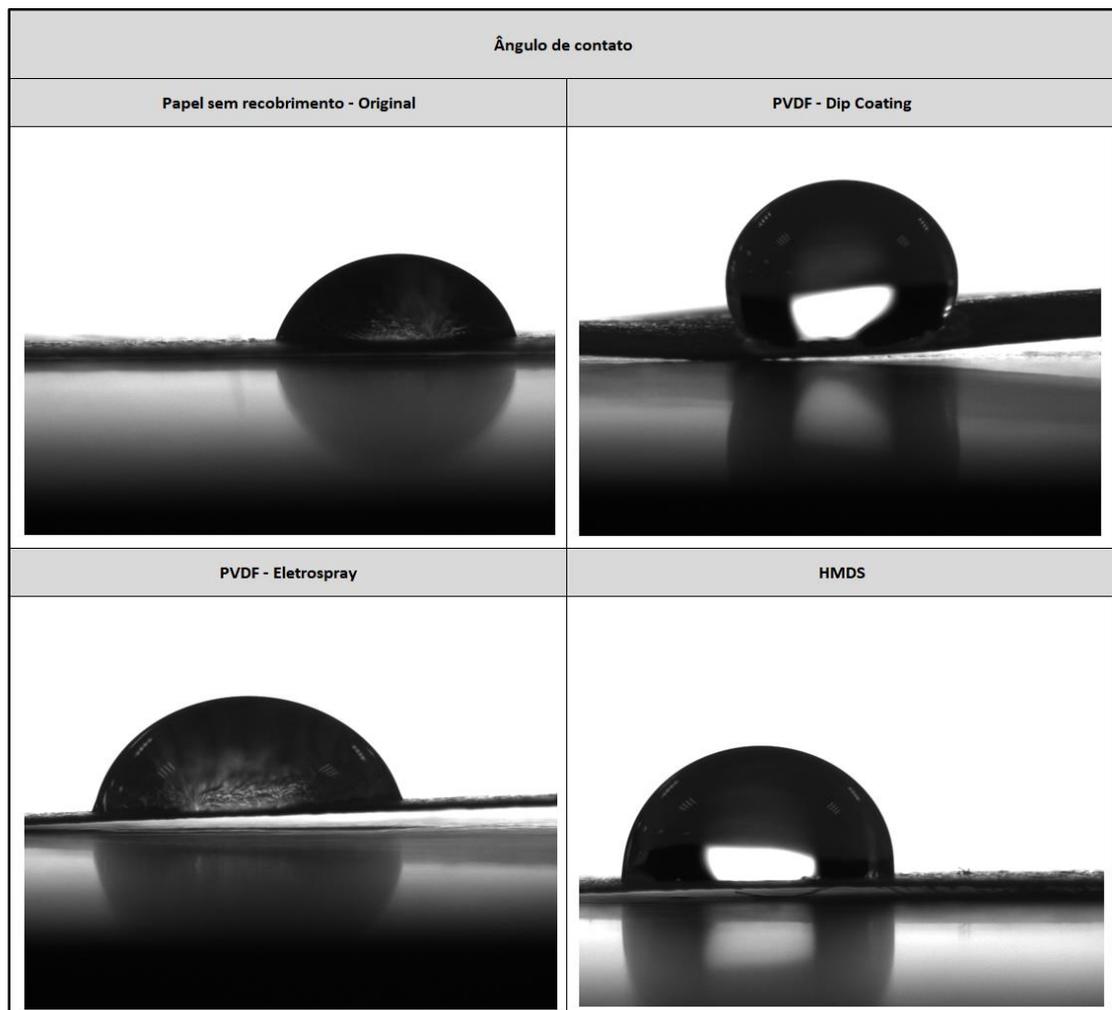
As amostras que receberam recobrimento de PVDF empregando eletrospray apresentaram ângulo de contato semelhante ao papel original. Desta forma pode-se afirmar que o recobrimento de PVDF e HMDS depositados por dip coating contribuíram tornar o papel hidrofóbico, característica desejada para um papel que será empregado em transformado.

Em todas as amostras, não foi possível realizar a leitura do ângulo de contato com óleo, devido ao papel absorver o óleo, portanto a característica oleofílico manteve-se.

Para esse ensaio, a melhor performance do papel isolante, a ser utilizado em transformador de potência, é o papel ser de superfície hidrofóbica e oleofílico. Assim, o papel não absorveria a umidade presente do transformador e com a absorção de óleo, resultaria em melhor isolamento entre as espiras.

A figura 44 apresenta as imagens obtidas no ensaio de ângulo de contato das amostras, onde visualmente é possível identificar as semelhanças no ângulo de contato entre as amostras:

Figura 444 - Imagem da gota formada no ensaio de ângulo de contato



Fonte: O AUTOR.

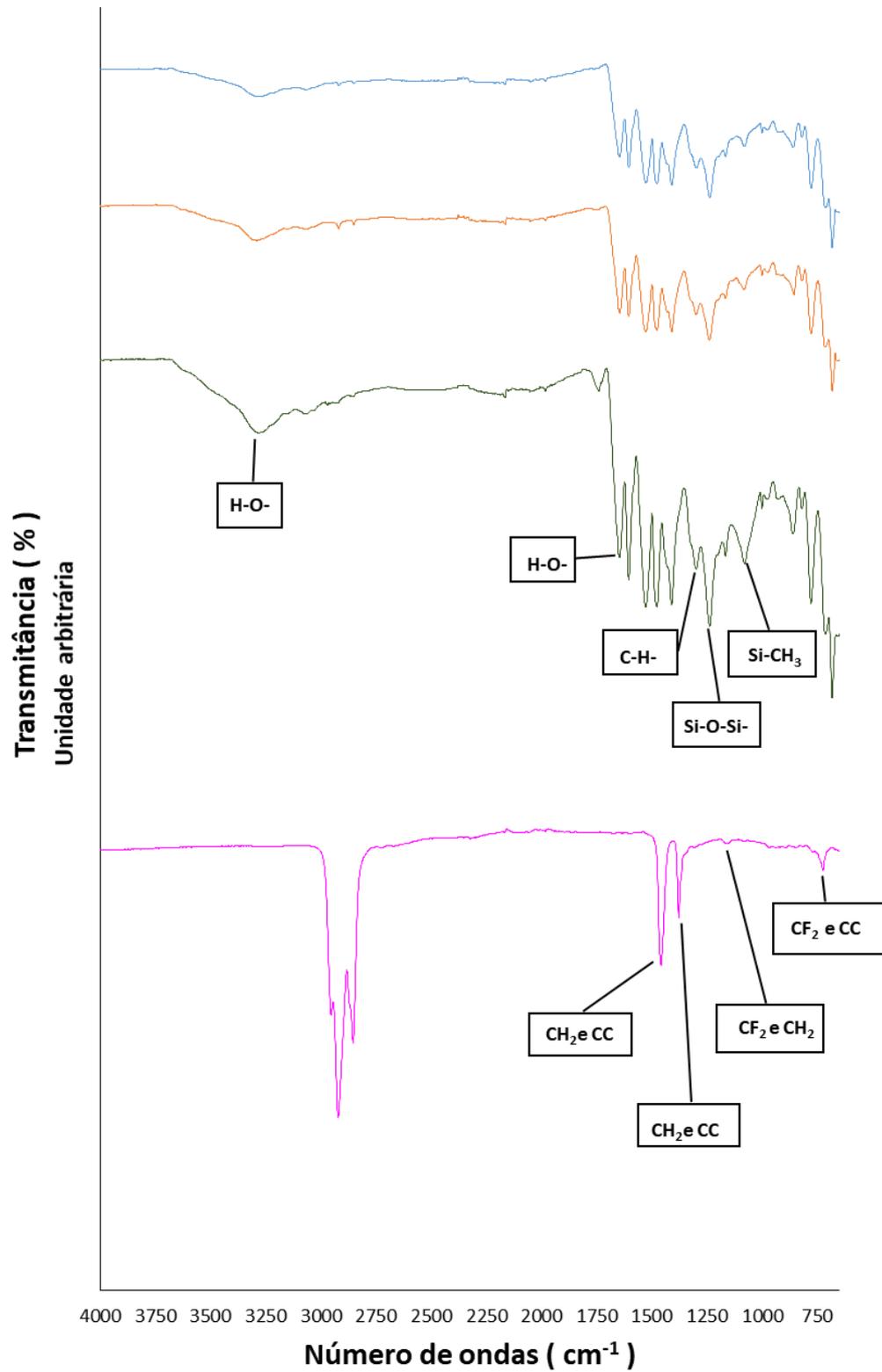
- papel sem recobrimento e a amostra de PVDF com recobrimento utilizando-se o método por eletrospray

- amostra de PVDF com recobrimento utilizando-se o método dip coating e a amostra de HMDS recoberta pela método dip coating.

7.3. Resultados do ensaio de Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS

Os espectros de FTIR das amostras sem recobrimento e recobertas estão ilustrados na figura 45.

Figura 455 - Imagem do espectro de FTIR das amostras recobertas com PVDF e HMDS



LEGENDA ■ Sem recobrimento ■ PVDF - Eletrospray
■ HDMS - Dip Coating ■ PVDF - Dip coating

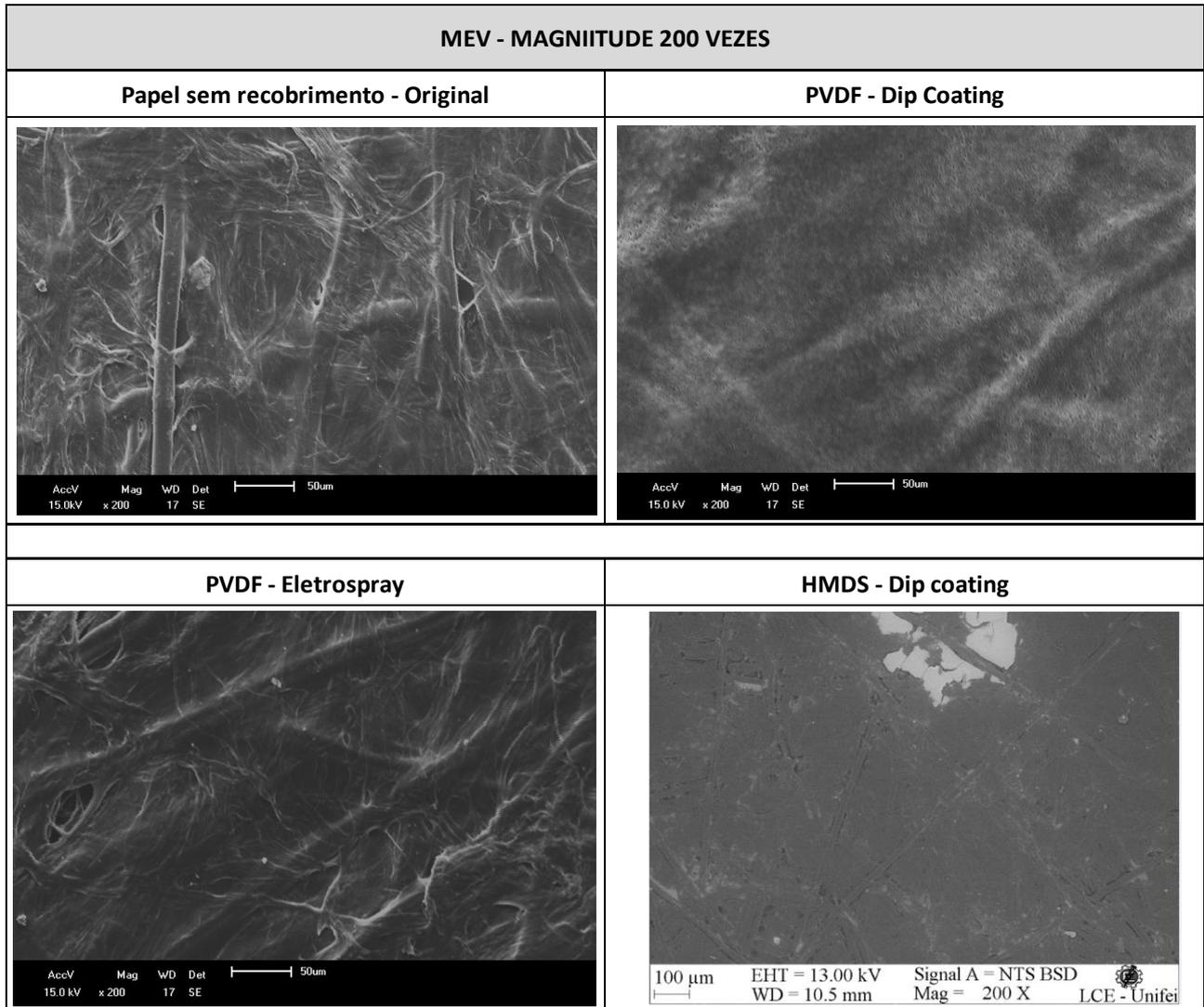
Fonte: O AUTOR.

Nota-se que os espectros da amostra recoberta com HMDS e papel sem recobrimento apresentaram os mesmos espectros verificados para as amostras descritas no item 4.3 - figura 30, página 39. Para as amostras recobertas com PVDF, nota-se as típicas vibrações do PVDF, notáveis nas bandas: em 840cm^{-1} , associada ao estiramento simétrico do grupo CF_2 e o estiramento simétrico do grupo CC ; em 1282 cm^{-1} , associada ao estiramento simétrico do grupo CH_2 , estiramento simétrico do grupo CC , deformação angular simétrica no plano (scissoring) do grupo CCC ; em 1400 cm^{-1} , associada a deformação angular simétrica fora do plano (wagging) do grupo CH_2 e ao estiramento simétrico do grupo CC .

7.4. Resultados do ensaio de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS

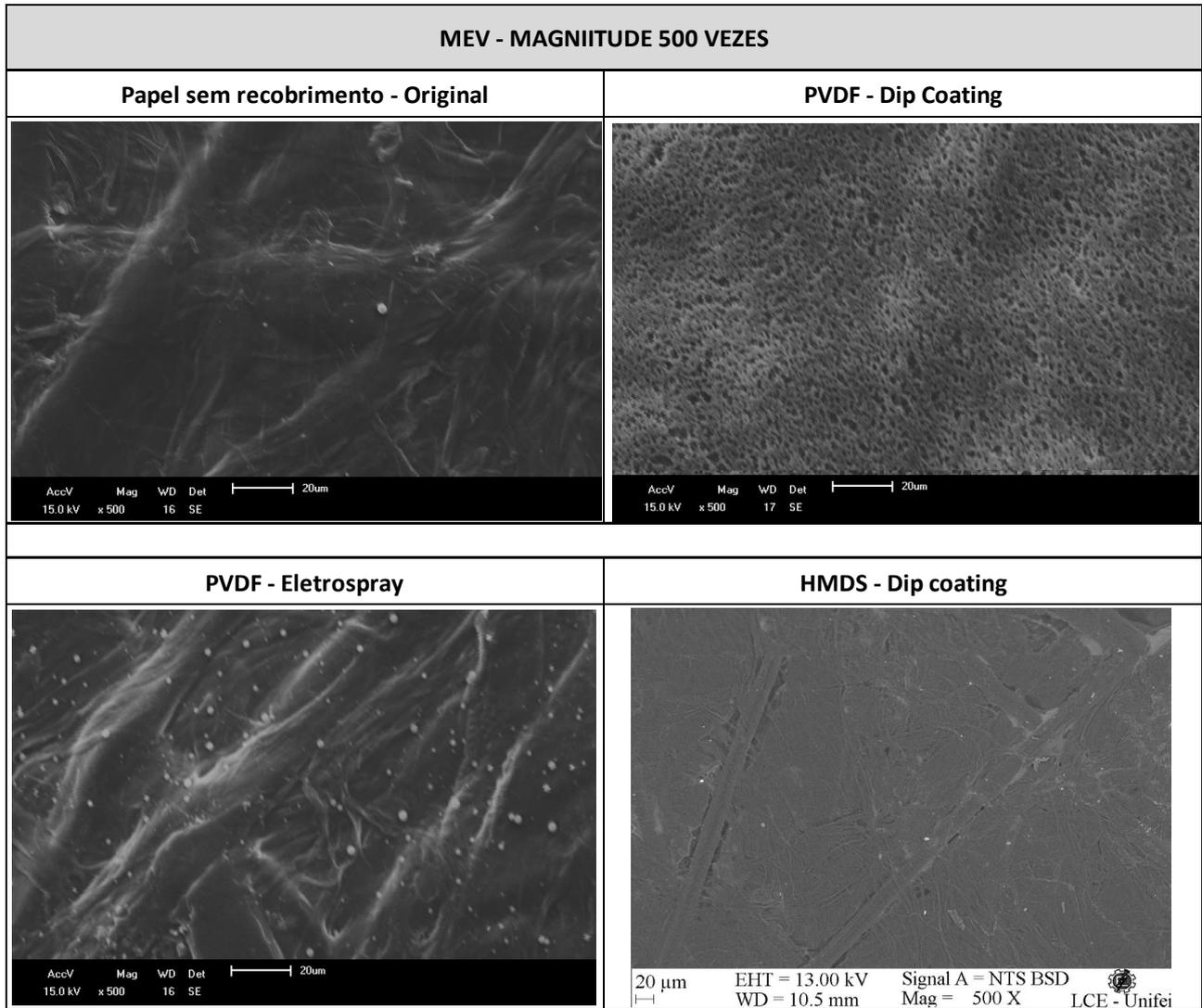
Foram obtidos resultados de MEV das amostras de PVDF e HMDS em diferentes magnitudes, conforme ilustrados nas figuras 46 a 52.

Figura 466 - Imagem do MEV na magnitude de 200 vezes



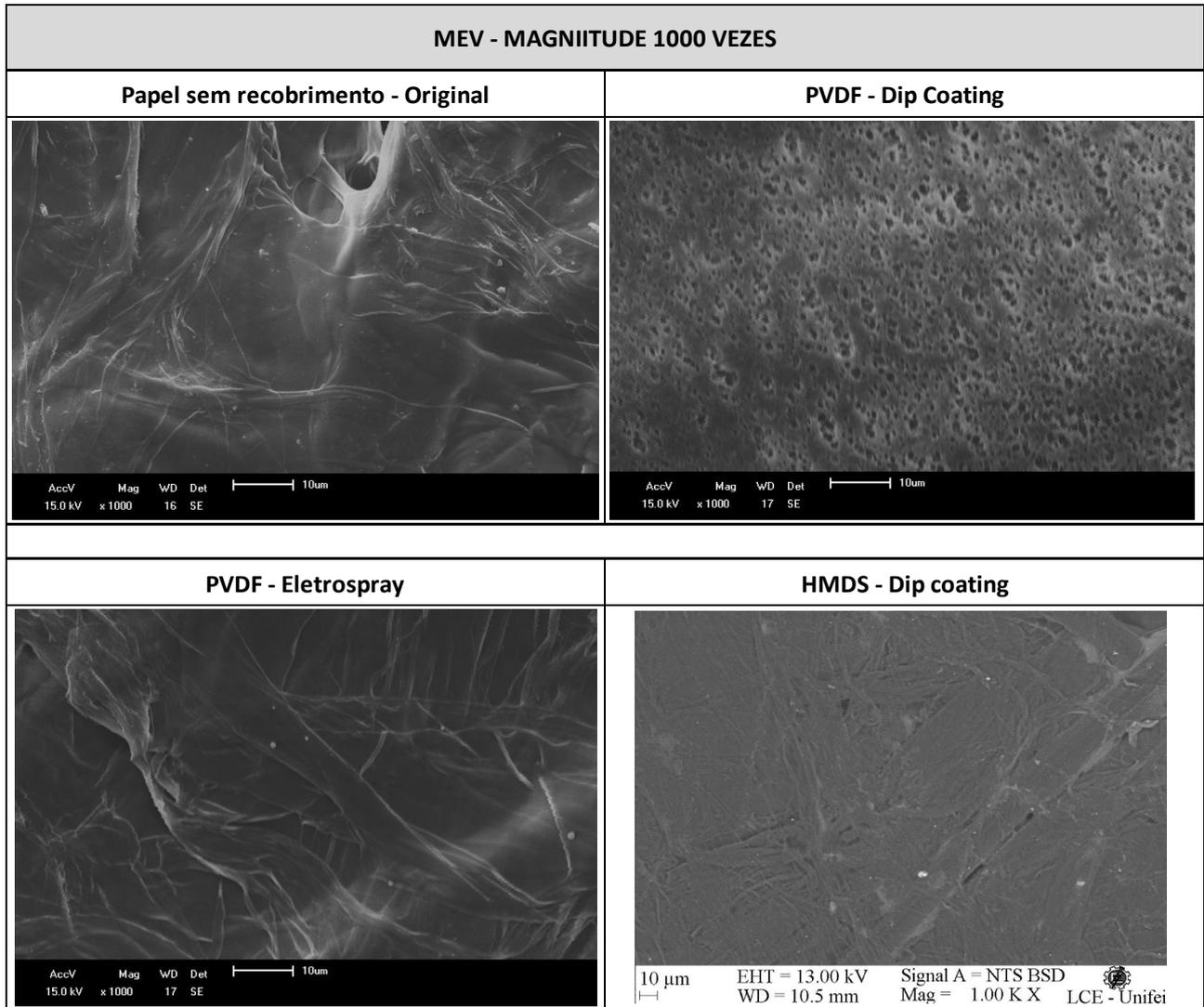
Fonte: O AUTOR.

Figura 477 - Imagem do MEV na magnitude de 500 vezes



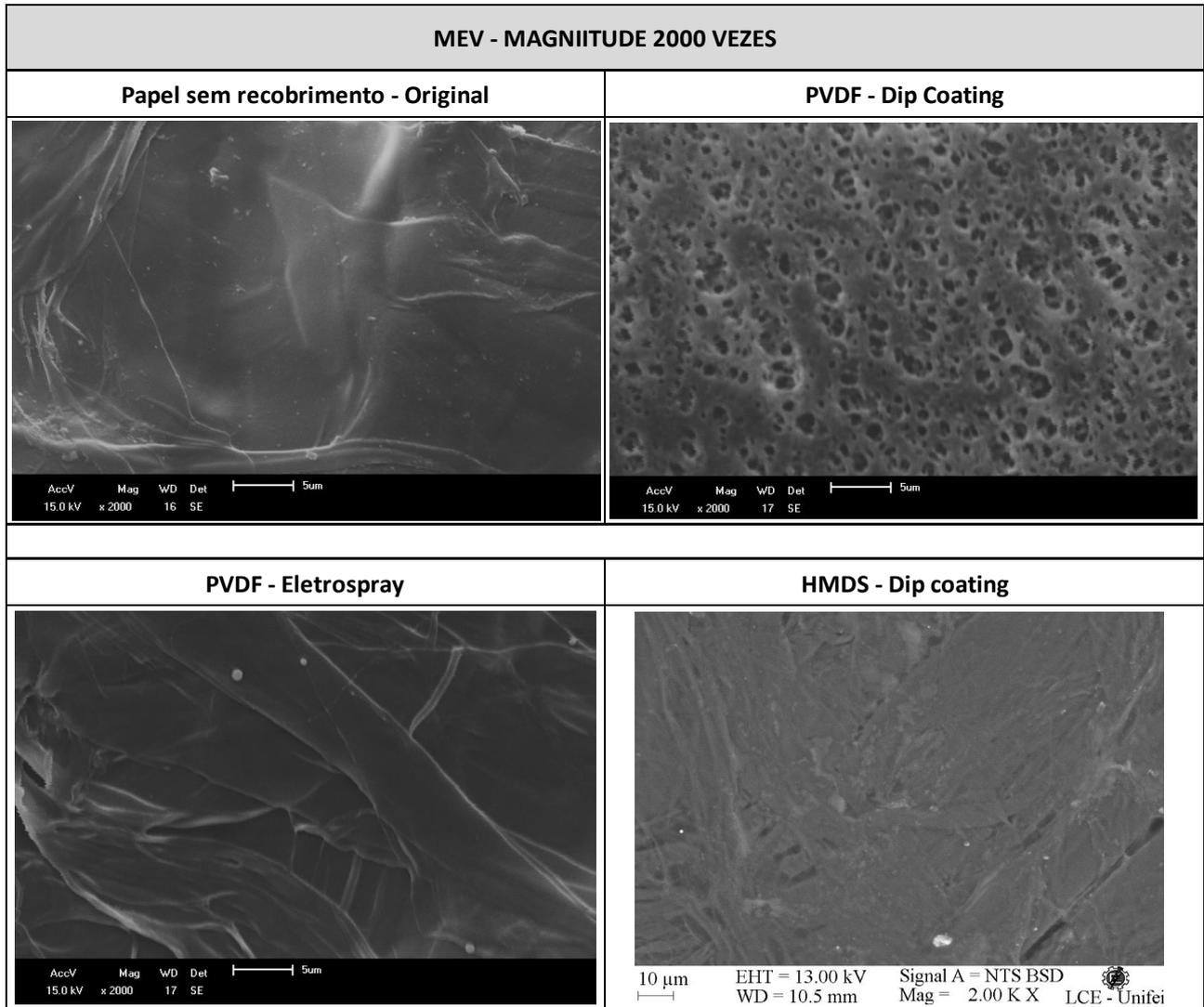
Fonte: O AUTOR.

Figura 488 - Imagem do MEV na magnitude de 1000 vezes



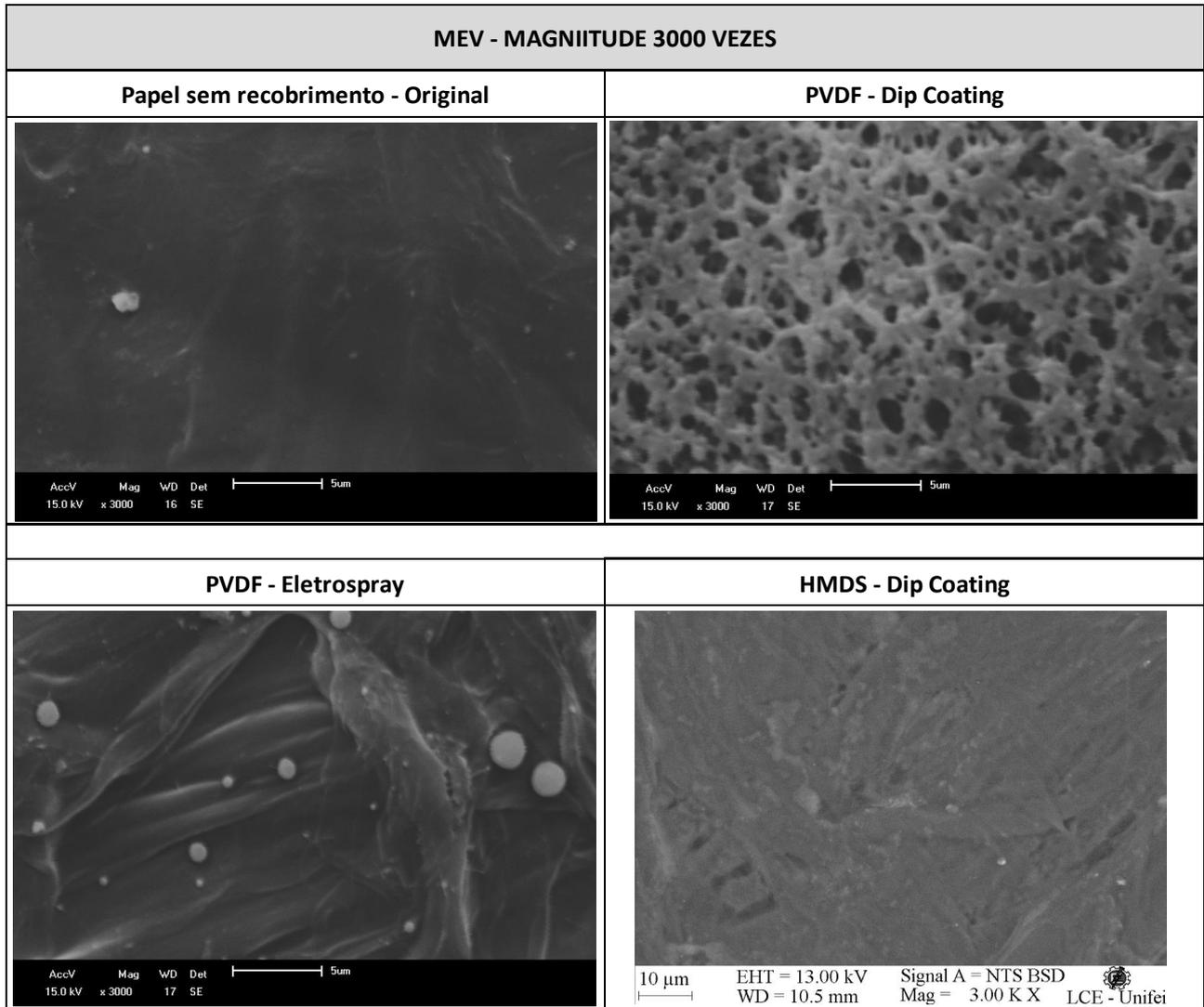
Fonte: O AUTOR.

Figura 49 - Imagem do MEV na magnitude de 2000 vezes



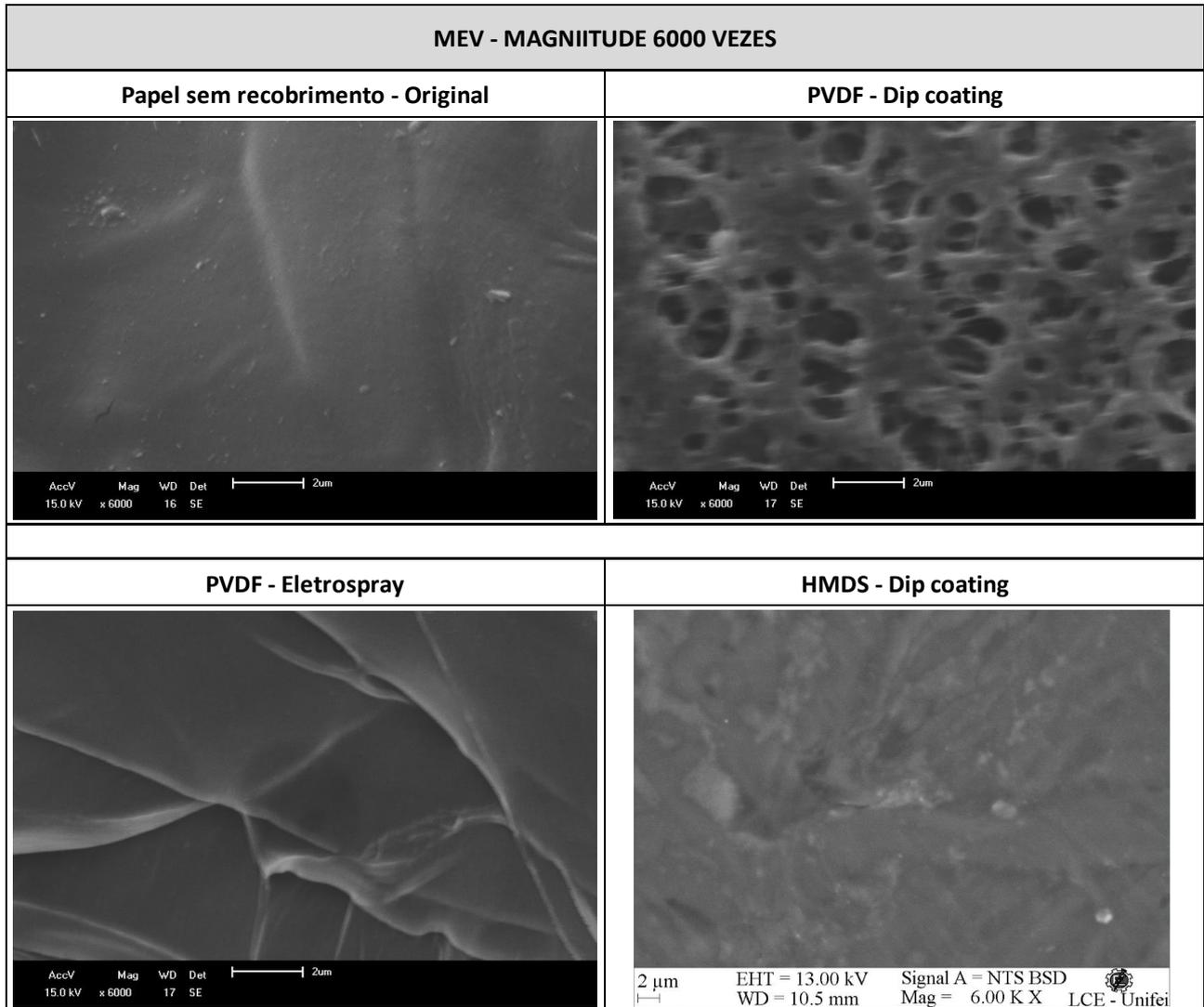
Fonte: O AUTOR.

Figura 50 - Imagem do MEV na magnitude de 3000 vezes



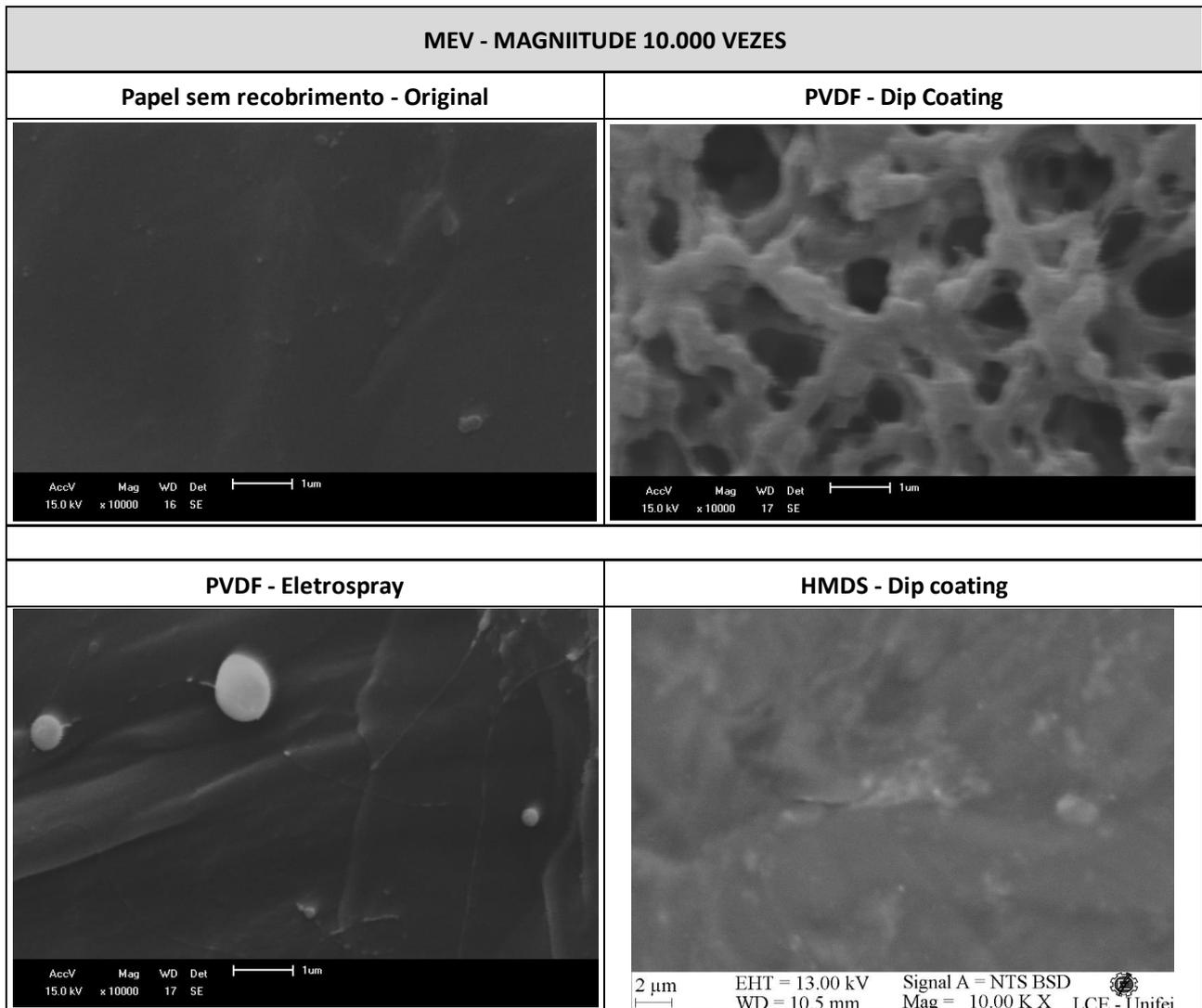
Fonte: O AUTOR.

Figura 51 - Imagem do MEV na magnitude de 6000 vezes



Fonte: O AUTOR.

Figura 52 - Imagem do MEV na magnitude de 10000 vezes



Fonte: O AUTOR.

Analisando a microestrutura da superfície das amostras, observa-se independente do aumento empregado as amostras que receberam recobrimento com PVDF por dip coating apresentaram um revestimento mais espesso pois não se evidenciou as fibras do papel. Este revestimento de PVDF obtido por dip coating apresenta-se poroso devido ao processo de evaporação do solvente. A camada depositada de PVDF por eletrospray foi muito fina, sendo detectada somente nos espectros de FTIR. Por MEV não foi possível notar qualquer alteração estrutural da superfície do papel com a deposição por eletrospray. Desta forma, a camada depositada foi fina e não observada por MEV. Com efeito, estas observações estão de acordo com o ângulo de contato observado, já que os papeis recobertos com PVDF por eletrospray apresentaram valores próximos ao papel sem recobrimento.

Analisando as micrografias obtidas para os recobrimentos de HMDS depositados por dip coating observa-se a formação de um filme compacto, porém como observa-se o no relevo as fibras do papel sugere-se que este revestimento foi menos espesso, quando comparado ao revestimento de PVDF depositado pela mesma técnica.

Observando as micrografias obtidas com aumento de 6.000 vezes, conforme a figura 51, é possível notar filamentos de PVDF depositados por eletrospray, porém estes filamentos submicrométricos não estão distribuídos por toda a superfície. Neste aumento pode-se observar com maior propriedade os poros produzidos pela saída do solvente durante a polimerização do revestimento de PVDF depositado por dip coating. Pode-se observar também as partículas de sílica formadas durante a polimerização das amostras que receberam HMDS.

Considerando as micrografias apresentadas pode-se afirmar que a deposição por dip coating permitiu um filme recoberto mais espesso que quando comparado ao eletrospray. A técnica de eletrospray necessitaria de maior tempo de aplicação para permitir a sobreposição dos filamentos de PVDF.

7.5. Resultados do ensaio de Rigidez dielétrica das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS

Uma das características mais importantes para um papel de transformador é a capacidade de suportar tensões sem apresentar rompimento dielétrico. A rigidez dielétrica, expressa por kV, expressa a tensão máxima suportada pela amostra até o rompimento da mesma. Após o rompimento o material deixa de se comportar como um dielétrico, permitindo a passagem de cargas.

Os resultados do ensaio de rigidez dielétrica estão descritos conforme tabela 14.

Tabela 14 - Resultados de rigidez dielétrica das amostras recobertas com PVDF e HMDS

Ensaio de Rigidez Dielétrica				
Amostra	Sem óleo		Com óleo	
	Média (kV)	Desvio Padrão	Média (kV)	Desvio Padrão
PVDF - Dip Coating	23,8	0,7	23,2	1,8
PVDF Eletrospray	22,3	1,1	21,8	0,2
HMDS	23,3	0,2	23,8	0,2
Sem revestimento	19,7	0,1	21,5	0,2

Fonte: O AUTOR.

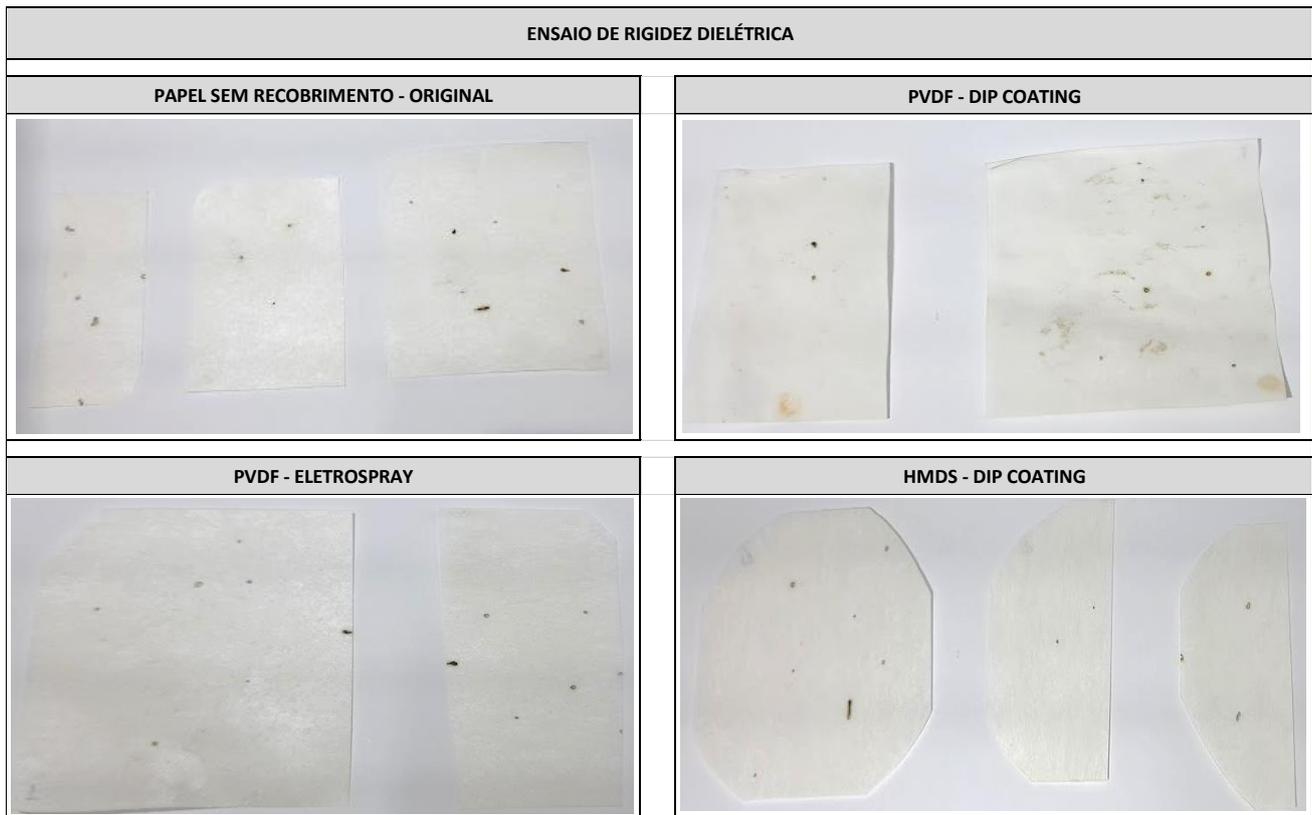
Nota-se que a impregnação com óleo isolante, do papel recoberto ou não, aumenta a rigidez dielétrica do papel, como esperado. Os recobrimentos tanto com PVDF tanto com HMDS depositados por dip coating, produziram papéis com maior rigidez dielétrica quando comparados ao papel sem revestimento.

A melhora da característica dielétrica do papel isolante, representa que o mesmo apresentará uma melhor performance na sua função isolante, proporcionando melhora na isolação elétrica nas bobinas e aumento da vida útil do papel, visto que, dentro de um transformador de potência existem várias descargas elétricas.

Portanto, quanto mais o papel isolante for resistente dielétricamente, maior será sua vida útil, e assim, proporcionando uma maior vida útil nos transformadores de potência.

Na imagem dos papeis após rompimentos, ilustrados na figura 53, pode-se observar que nos pontos de rompimento houve a carbonização do papel, sugerido pelos pontos negros ao redor dos furos provocados pela passagem do campo elétrico.

Figura 53 - Imagem dos corpos de prova após ensaio de rigidez dielétrica

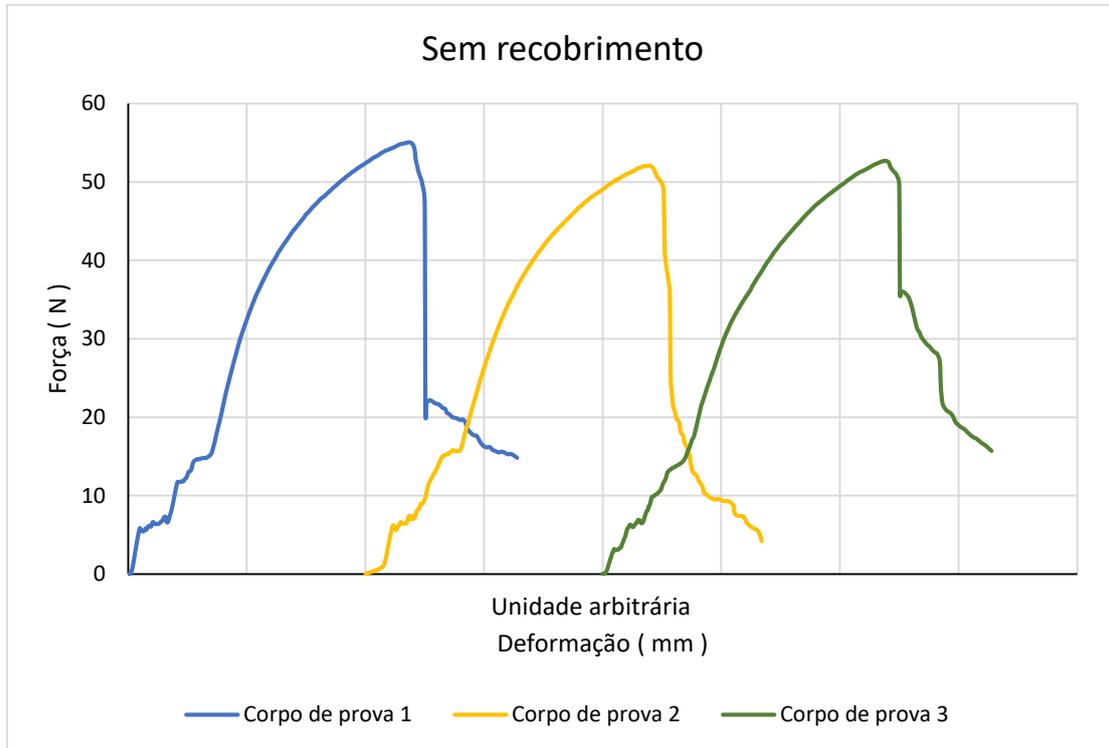


Fonte: O AUTOR.

7.6. Resultados dos ensaios de propriedades mecânicas das amostras recobertas a base de PVDF e HMDS

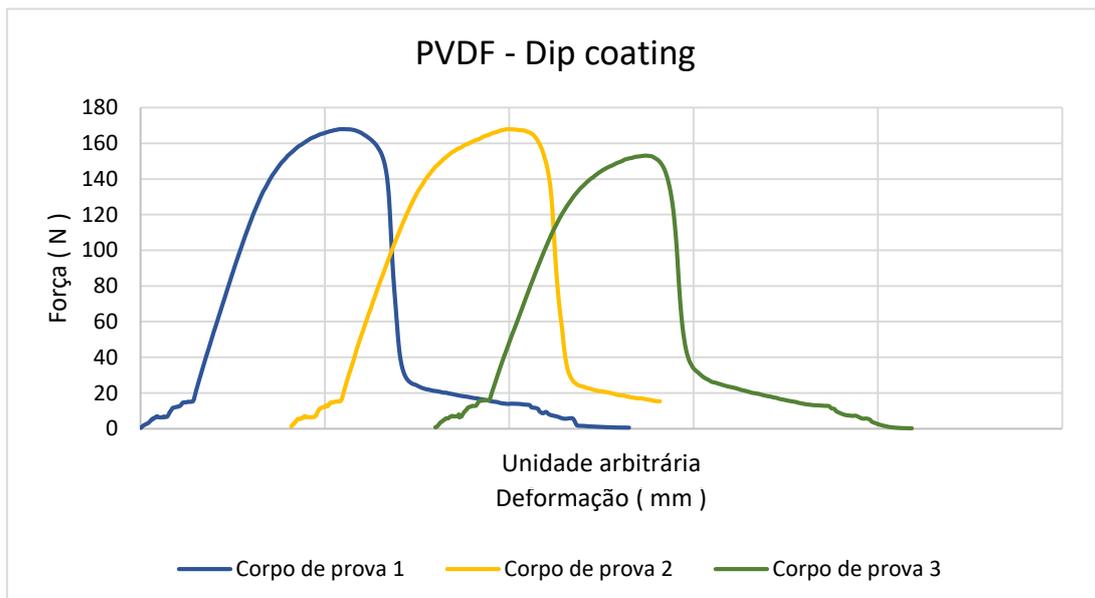
Através do ensaio de tração, obteve-se as curvas de tensão x deformação, como mostrado nas figuras 54 a 57.

Figura 54 - Curva tensão x deformação - Amostra sem recobrimento



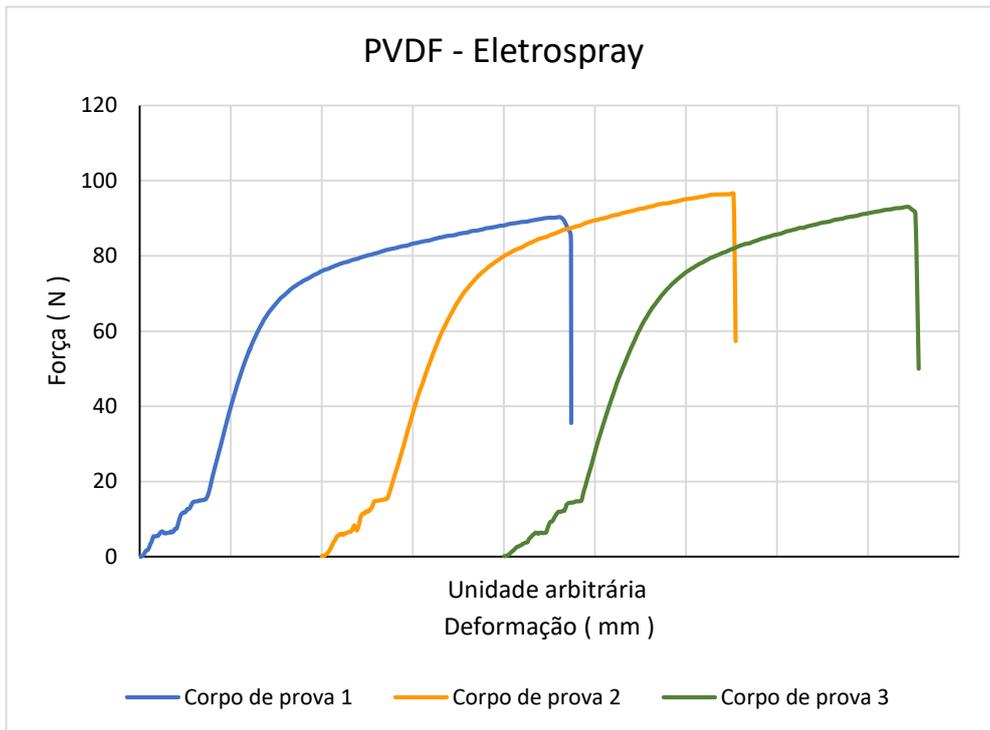
Fonte: O AUTOR.

Figura 55 - Curva tensão x deformação - Amostra de PVDF - recobrimento por Dip coating



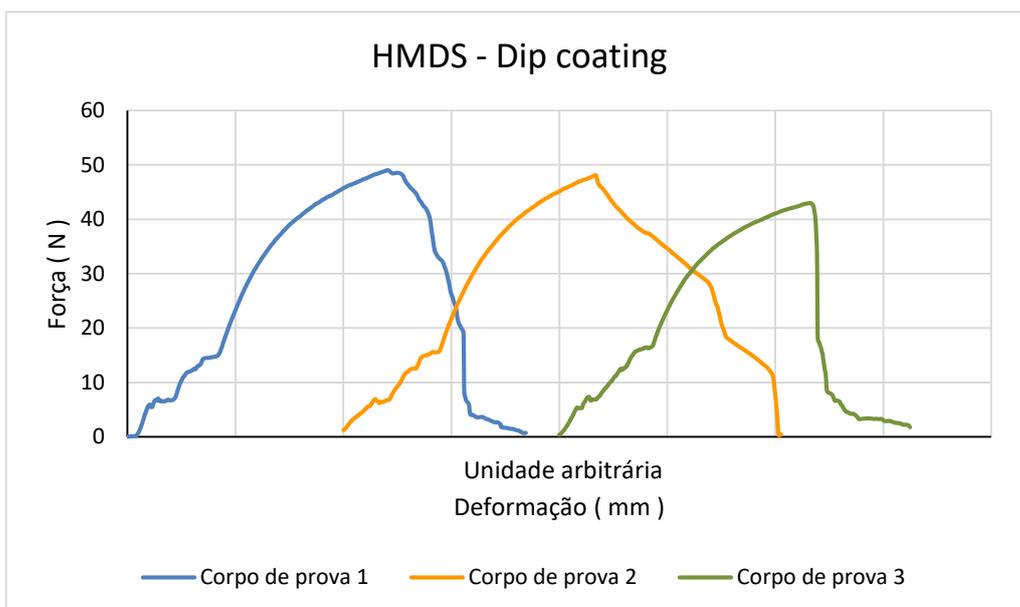
Fonte: O AUTOR.

Figura 56 - Curva tensão x deformação - Amostra de PVDF recoberto por Eletrospray



Fonte: O AUTOR.

Figura 57 - Curva tensão x deformação - Amostra de HMDS recoberto por Dip coating



Fonte: O AUTOR.

A partir dos resultados de força de tensão e deformação, obteve-se os valores de resistência a tração, índice de tração, deformação, índice de tração estendido, energia absorvida na tração e índice de energia absorvida na tração, conforme tabela 15.

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de resistência mecânica das amostras recobertas com PVDF e HMDS

Amostra	Resistência Tração kN/m	Desvio Padrão (Res.Tração)	Índice tração kNm/kg	Deformação %	Desvio Padrão (Deformação)	Índice tração estendido Nm/g	Área curva mJ	Desvio Padrão (área da curva)	Energia absorvida tração J/m ²	Índice energia absorvida tração J/kg
PVDF - Dip coating	10,87	0,27	75,8	7,20	0,30	81,20	90790,04	8020,56	75658,37	527603,66
PVDF - Eletrospray	6,22	0,19	44,4	11,30	0,36	49,50	590365,45	4320,590816	491971,21	3514080,07
HMDS - Dip coating	3,19	0,30	32,1	6,56	1,13	34,20	147243,26	46285,50	122702,72	1233193,16
Sem revestimento	3,57	0,14	41,9	31,70	0,20	55,20	144461,40	10672,81	120384,50	1412963,62

Fonte: O AUTOR.

A amostra de PVDF recoberto através do processo de dip coating, apresentou o maior valor de resistência a tração, sendo este igual a 10,87 kN/m.

A amostra recoberta com HMDS apresentou a menor resistência a ruptura (3,19 kN/m) em relação às demais amostras, inclusive do papel sem revestimento (3,57 kN/m).

Portanto, obteve-se o resultado:

PVDF (Dip Coating) > PVDF (Eletrospray) > Papel sem revestimento > HMDS (Dip Coating)

10,87 kN/m > 6,22 kN/m > 3,57 kN/m > 3,19 kN/m

Assim afirmamos que a deposição de PVDF contribui favoravelmente a resistência ao rompimento do papel, sendo esta característica importante, já que durante o bobinamento do papel sobre os condutores, a tração exercida pelo operador pode romper o papel, exigindo assim a execução de uma emenda no mesmo. Este procedimento aumenta o tempo necessário para o bobinamento, além de aumentar o risco de rompimento nesta região, já que bolhas de ar podem ficar aprisionadas.

O índice de tração está diretamente relacionado com quantidade de ligações químicas entre as fibras de celulose dos papeis e do recobrimento utilizado. Quanto maior o índice de tração, indica alta capacidade de ligação química entre as fibras e sua cobertura, e conseqüentemente maior dificuldade em romper o papel, aumentando assim a resistência do papel a tração.

O índice de tração estendido é calculado conforme proposto pela IEC 60554-3: 1980 e acompanha a mesma linha de raciocínio da resistência a tração. Sendo a amostra com maior índice de tração estendido, a amostra recoberta com PVDF utilizando o método de recobrimento por dip coating e o menor valor encontrado foi na amostra recoberta por HMDS.

Quanto maior a resistência a tração, índice de tração e índice de tração estendido, melhor será a resistência mecânica do papel isolante.

A deformação é uma importante característica a ser analisada para esse tipo de uso. Sendo sua aplicação em bobinas para transformadores de potência, é necessário que o papel apresente um boa deformação para bobinamento nos fios de cobre, formando assim, as bobinas do transformador de potência.

Quanto maior a deformação do papel, melhor será o manuseio para o bobinamento, pois o papel com pouca deformação, dificulta na bobinagem pois traciona pouco, fazendo com que a bobinagem não seja perfeita.

Obteve-se o seguinte resultado para a deformação do papel:

Papel sem recobrimento > PVDF (Eletrospray) > PVDF (Dip Coating) > HMDS (Dip Coating)

31,70% > 11,30% > 7,20% > 6,56%

Analisando as curvas tensão x deformação, a amostra sem recobrimento indica o comportamento de um material frágil, no qual após a deformação elástica, segundo a lei de Hooke, houve a ruptura do material.

Para as amostras recobertas com PVDF, o comportamento assemelha-se a um material dúctil, pois a curva apresenta a presença de uma região plástica antes do rompimento da amostra, sendo este efeito mais evidente nas amostras recobertas com PVDF depositados pelo eletrospray.

O recobrimento com HMDS, apresentou comportamento semelhante ao papel não recoberto, sendo classificado como frágil.

8. CONCLUSÃO FINAL DAS AMOSTRAS RECOBERTAS COM PVDF E HMDS

Após recobrimento do papel isolante Nomex[®] E56 utilizando-se soluções à base de PVDF e HMDS, recoberto através dos métodos de dip coating e eletrospray, obteve-se o conjunto com os melhores resultados para a amostra recoberta com PVDF pelo processo dip coating.

A tabela 16 apresenta o resumo dos resultados analisados, com valores médio.

Tabela 16 - Resumo de resultados dos ensaios com valores médio

Amostra	Ensaio de umidade (%)	Ângulo de contato com água (°)	Ângulo de contato com óleo (°)	Rigidez dielétrica (kV)	Rigidez dielétrica com óleo (kV)	Resistência Tração (kN/m)	Índice tração kNm/kg	Deformação (%)
PVDF - Dip coating	3,94	95,0	Sem formação de gota	23,8	23,2	10,87	75,8	7,20
PVDF - Eletrospray	7,31	76,0		22,3	21,8	6,22	44,4	11,30
HMDS	5,66	95,4		23,3	23,8	3,19	32,1	6,56
PAPEL ORIGINAL	3,88	75,8		19,7	21,5	3,57	41,9	31,70

Fonte: O AUTOR.

O ensaio de umidade indicou que o recobrimento com PVDF - dip coating, não afetou na absorção de umidade em relação ao papel sem recobrimento, indicativo de que uma das características importante para se ter uma boa performance do papel para uso dielétrico não foi alterada. Sendo a absorção de umidade pelo papel indesejada por contribuir no processo de degradação da celulose. Assim, a umidade é absorvida pelo óleo isolante, o qual pode ser facilmente tratado utilizando-se máquina termovacuo.

A medida do ângulo de contato da amostra recoberta com PVDF - dip coating, aumentou em relação ao papel sem recobrimento, classificado inicialmente como hidrofílico, e que após recobrimento transformou em uma superfície hidrofóbica, contribuindo para que o papel não sofra degradação. A característica oleofílica foi mantida, indicando que o óleo isolante será totalmente absorvido pelo papel recoberto, mantendo o isolamento entre as camadas dielétricas das espiras da bobina.

Avaliando as micrografias do ensaio de espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da amostra de PVDF – dip coating, evidenciou a presença de vibrações típicas do PVDF, indicando a eficiência no recobrimento.

A microestrutura da superfície das amostras (MEV) da amostra de PVDF – dip coating, apresentou um revestimento espesso pois não se evidenciou a presença das fibras do papel.

O recobrimento com PVDF – dip coating produziu uma superfície com maior rigidez dielétrica comparado ao papel sem recobrimento. A melhora da característica dielétrica do papel isolante, representa que o mesmo apresentará melhor performance na sua função isolante.

Portanto, o recobrimento à base de PVDF, utilizando o método de recobrimento por dip coating, apresentou a melhor performance dielétrica, mecânica e química, para utilização em papel isolante a ser usado em transformadores elétricos.

8.1. Trabalhos futuros

Afim de validar a eficiência do recobrimento, à base de PVDF e utilizando o método por dip coating, e verificar sua utilização quanto ao manuseio para os trabalhos de bobinagem, para trabalhos futuros, será oportuno a fabricação de um protótipo de bobina, para verificação do manuseio e suas propriedades elétricas, mecânicas e químicas. Assim, a pesquisa de um bom recobrimento dielétrico, será totalmente validada.

REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 5356. Parte 7: Guia de carregamento para transformadores imersos em líquido isolante, Rio de Janeiro, 2017.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 7274. Interpretação da análise dos gases de transformadores em serviço, Rio de Janeiro, 2012.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 10576: Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção, Rio de Janeiro, 2017.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas NBRNM-ISO 1924-2: Papel e cartão – Determinação das propriedades de tração – Parte 2: Método da velocidade constante de alongamento (20 mm/min), Brasil, 2012.

AGUIAR, E.R. Análise de Resposta em Frequência Aplicada em Transformadores de Potência. 2007. 114p. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br>. Acesso em: 26, mai. 2023.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. Scielo, 2004. DOI 10.1590/S0100-40422004000100018. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000100018>. Acesso em: 27 fev. 2023.

ANEEL. Resolução Normativa nº 674/2015. Manual de Controle Patrimonial do Setor Elétrico. 2015.

ANEEL. Resolução Normativa nº 643/2011. 2011.

Ângulo de contato – O que é e como medir. DP UNION. Disponível em: <https://www.dpunion.com.br>. Acesso em: 11, ago. 2022.

ARTGRAPHIC 3D STUDIO. Turbosquid. Power Distribution Transformer Low Diagram 3D Model 46. Luisiana: Turbosquid, 2021. Disponível em: <https://www.turbosquid.com/3d-models/power-distribution-transformer-low-diagram-3d-model-46-1784851>. Acesso em: 28, dez. 2022.

ASSIS FILHO, F. Avaliação da formação e migração do sulfeto de cobre em papel isolante utilizado em equipamentos elétricos. 2008. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro/Coppe. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <https://metalmat.ufrj.br>. Acesso em: 10, ago. 2021.

BEZERRA, C. M. S. Estimativa de custo para o tratamento de óleo mineral isolante em transformadores de energia: estudo de caso da Copel. 2009. 75 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Pós-Graduação em Tecnologia do Prodetec (IEP-Lactec). Curitiba, 2009. Disponível em: <https://silo.tips/download/claudia-maria-schiavon-bezerra-estimativa-de-custo-para-o-tratamento-de-oleo-min>. Acesso em: 23, set. 2022.

BRINKER, C. J; SCHERER, G. W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of SolGel Processing. 1. Ed. San Diego (USA): Academic Press Inc, 1990. 26-45 p.

BURRIS, Matthew. 5 aplicações de indutores que você deve conhecer. Lifewire, 2021. Disponível em: <https://www.lifewire.com/applications-of-inductors-818816>. Acesso em: 15, fev. 2023.

CARPITA, N.; McCANN, M. The Cell Wall. In: BUCHANAN, B. B.; GRUISSEM, W.; JONES, R. L. (Ed.) Biochemistry & molecular biology of plants. American Society of Plant Physiologists, Rockville, Maryland: Courier Companies, 2000. 52-89 p

EMSLEY, A. M. et al. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 3: Effects of oxygen and water on aging in oil. IEE Proceedings-Science: Measurement and Technology, 2000. 115-118 p.

ESCOBAR, C. B. Efeito de diferentes tratamentos de superfície na resistência de união, ângulo de contato, morfologia e análise da distribuição de tensão de laminados ultrafinos de cerâmica reforçada por dissilicato de lítio. 2017. 95p. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José dos Campos, 2017. Disponível em: <https://www.repositorio.unesp.br>. Acesso em: 25, mar. 2023.

IEC, International Electrotechnical Commission 60554: Celulosic papers for electrical purposes, Reino Unido, 2013.

LIAO, R. et al. Electrical and thermal properties of kraft paper reinforced with montmorillonite. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 126: E290–E295, 2012. 3-6 p.

MARTINS, M. A. G. Furfuraldeído - um indicador prático da degradação térmica do papel kraft de transformadores. 2007. v. 19. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*. 25- 33p. 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net>. Acesso em: 23, dez. 2022.

MARTINS, M. A. G. Regeneração de óleos isolantes usados. Solução ou problema? 2007. v. 19. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 88-94 p. 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net>. Acesso em: 13, ago. 2022.

MERCK: Sigma Aldrich. Alemanha, 2023. Página inicial. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com>. Acesso em: 15, out. 2022.

MESHKATODDINI, M.R. Aging study and lifetime estimation of transformer mineral oil. *American journal of engineering and applied sciences*, v.1, n.4, p.384-388, 2008.

MILASH, M. Manutenção de transformadores em líquido isolante. 2. ed. Florianópolis. Edgard Blücher Ltda, 1984 p. 12-55.

MILDEMBERGER, L. Avaliação do desempenho de indicadores de degradação de sistemas isolantes papel/óleo usados em transformadores de potência Curitiba. 2014. 99p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2014. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br>. Acesso em: 7, set. 2022.

MORAES, M. C. B.; LAGO, C. L. Espectrometria de massas com ionização por electrospray aplicada ao estudo de espécies inorgânicas e organometálicas. Scielo, 2002. DOI: 10.1590/S0100-40422003000400019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000400019>. Acesso em: 8 jan.2022

MYERS, S.D.; KELLY, J.J.; PARRISH, R. H. A guide to transformer maintenance. Transformer Maintenance Institute, Akron, Ohio, p. 821-829,1981.Maintenance Institute, 2. ed. Akron. Ohio, 1981. p. 821-829.

PREVOST, T. A. et al. Transformer insulation upgrading and loading guide equations. Panel Session: IEEE Transformer Committee, Insulation Life Subcommittee. October 25, 2005. 1-20 p.

QUADROS, A. M. Papel Nomex® utilizado em transformadores: Avaliação das características e degradação térmica. 2006. 59p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br>. Acesso em: 20, jan. 2022.

SÁ, A. L. C. R.; NEPOMUCENO, P. R. Avaliação do grau de polimerização antes e após secagem de transformadores em fábrica. In: SNPTEE – SEMINÁRIO NACIONAL DE PRODUÇÃO E TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA, 14. Belém, 1997. Disponível em: <https://cgto.org.br>. Acesso em: 13, jul. 2023.

SALVI, D.T.B. Membranas condutoras iônicas de celulose bacteriana. 2010. 127p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2010. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br>. Acesso em: 21, jul. 2023.

SANTOS, M. S. Avaliação do PVDF como material para aplicação na indústria do petróleo. 2008. 122p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <https://www.metalmat.ufrj.br>. Acesso em: 18, fev.2023.

SCHOLZE, H. Nature and structure of glass, In: SCHOLZE, H., Glass – nature, structure, and properties, 3rd ed., New York: Springer – Verlag, p. 81-87, 1991.

SHROFF D. H.; STANNET, A.W. A Review of Paper Aging in Power Transformers. IEE Proceedings C- Generation, Transmission and Distribution, v.132, n.6, p. 312-319, 1985.

SOARES, M.E et al. Super-hydrophobic coatings on cotton fabrics using sol-gel technique by spray. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020. DOI 10.1007/s10971-020-05307-x. Disponível em: <https://www.researchgate.net>. Acesso em: 8, jan.2022

SOUZA, A. M. G. P. D. Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para a reação de isomerização de n-parafinas. 2007. 247p. Tese (Doutorado em Química). Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Acesso em: <https://repositorio.ufrn.br>. Acesso em: 22, jun. 2023.

Transformador a seco x Transformador a óleo. ADEEL, 2018. Disponível em: <https://www.adeel.com.br/secovsoleo>. Acesso em: 4, abr. 2023.

WEG EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS S.A. , WEG. Disponível em: <https://www.weg.net>. Acesso em: 16, mar. 2023.

Un incendio en un transformador en Arrufó afectó al departamento San Martín. FM90,5 RADIOELTREBOL, 2018. Disponível em: <https://radioeltrebol.com.br>. Acesso em: 24, jan. 2023.

URZEDO, Lúcio. TXpert™ Ecosystem: Análise Térmica dos transformadores. Curitiba. XI Isoman. 15 mai. 2019. Power Point. 46 slides. color.

URZEDO, Lúcio. TXpert™ Ecosystem: Análise DGA: Medidores de gases dissolvidos no óleo. Curitiba. XI Isoman. 16 mai. 2019. Power Point. 74 slides. color.