

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATEUS DUARTE TEIXEIRA

**AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DO FILME DE
POLIPROPILENO ISOTÁTICO EMPREGADO EM CAPACITORES DE
POTÊNCIA**

**CURITIBA,
2016**

MATEUS DUARTE TEIXEIRA

**AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DO FILME DE
POLIPROPILENO ISOTÁTICO EMPREGADO EM CAPACITORES DE
POTÊNCIA**

Tese de Doutorado apresentado ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração em Engenharia e Ciências de Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho

Co-Orientador: Dra. Marilda Munaro

CURITIBA,

2016

Teixeira, Mateus Duarte

Avaliação dos mecanismos de degradação do filme de polipropileno isotático empregado em capacitores de potência / Mateus Duarte Teixeira. – Curitiba, 2016.

140 f. : il.; tabs.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.

Orientador: Vitoldo Swinka Filho

Coorientadora: Marilda Munaro

Bibliografia: p. 133-140

1. Capacitadores. 2. Polipropileno. 3. Distorção elétrica. I. Swinka Filho. II. Munaro, Marcia. III. Título.

CDD 621.315



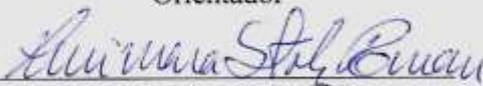
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

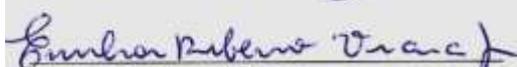
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos vinte e um dias do mês de março de 2016, no Auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a octogésima defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Vitoldo Swinka Filho (UFPR), Edemir Luis Kowalski (UFPR), Lucimara Stolz Roman (UFPR), Marcelo Honnicke (UNILA), Emilson R. Viana Junior (UTFPR). Às 08:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **MATEUS DUARTE TEIXEIRA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “**AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DO FILME DE POLIPROPILENO ISOTÁTICO EMPREGADO EM CAPACITORES DE POTÊNCIA**”. O referido trabalho teve a co-orientação do Prof. Dr. Marilda Munaro. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

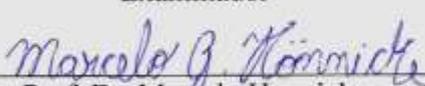
Curitiba, 21 de março de 2016.


Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho
Orientador


Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman
Examinador


Prof. Dr. Emilson R. Viana Junior
Examinador


Prof. Dr. Edemir Luis Kowalski
Examinador


Prof. Dr. Marcelo Honnicke
Examinador


Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

*Dedico este trabalho à
Ana Lúcia, Samuel e Bento*

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Ana Lúcia e meus filhos Samuel e Bento pela paciência e incentivo, nunca me deixando desanimar.

Aos meus pais José Teixeira e Maria do Rosário, e meu sogro Ney Azevedo que sempre me apoiaram nas horas mais críticas.

Ao meu orientador Dr. Vitoldo Swinka Filho que sempre esteve presente quando necessário e que me apoiou com o seu conhecimento, bom humor e amizade.

À minha co-orientadora Dra. Marilda Munaro que da mesma forma esteve sempre presente, me incentivando com suas cobranças e conhecimentos.

Ao Dr. Edemir Luis Kowalski que com suas discussões me auxiliou muito nos avanços deste trabalho.

Aos colegas do LabPol e ao aluno Ignácio Del Hoyo que sempre me auxiliaram na realização dos ensaios de caracterização.

À Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Através dos Professores Dr. Marcelo Honnicke e Dr. Rodrigo Basso, pelo uso do equipamento de difratometria de raios-X (DRX).

Aos Institutos Lactec e à Companhia Paranaense de Energia Elétrica - COPEL - que forneceram as condições e infraestrutura necessárias, através do programa de P&D (Lei nº 9.991, de 24 de julho de 2000).

À Empresa Inepar Capacitores, através do Eng. Flávio Garcia, pelo fornecimento de filmes de polipropileno e óleo isolante, fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE - pela oportunidade de cursar o Doutorado na área de Engenharia de Materiais.

Ao CNPq pelo apoio financeiro através da isenção de impostos na compra de equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

A David Gilmour, Roger Water, Jimmy Page, Robert Plant, Keith Richards, Mick Jagger, Geddy Lee, Neil Peart, Ozzy Osbourne, Chris Squire, Ritchie Blackmore e tantos outros que me fizeram companhia durante finais de semana e noites a frente do computador.

RESUMO

Capacitores de potência são amplamente utilizados por concessionárias de energia em sistemas elétricos para melhorar a qualidade de energia para seus consumidores. No entanto, problemas com a instalação física, temperatura ambiente e distúrbios elétricos podem causar alterações dos materiais alterando seu desempenho em campo. Como o filme de polipropileno isotático (iPP) é o principal material dielétrico de um capacitor, é importante conhecer como a temperatura e distorções harmônicas do campo elétrico aplicado afetam as propriedades do mesmo. Para isso, amostras de iPP usadas em capacitores de potência foram submetidas a ensaios de envelhecimento acelerado térmico e elétrico em laboratório durante diferentes períodos de tempo e condições de temperatura, atmosfera e campo elétrico. Após cada período de envelhecimento, as amostras foram levadas a ensaios de caracterização óticos, mecânicos, térmicos e elétricos, tais como: microscopia ótica por transmissão; espectroscopia de infravermelho (FTIR), resistência à tração; calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X (DRX), rigidez dielétrica e espectroscopia de impedância. Os resultados dos ensaios mostraram que a elevação da temperatura do filme iPP gera um aumento da cristalinidade devido ao aumento na dimensão das esferulitas do material polimérico. Adicionalmente, foi verificado que as amostras envelhecidas termicamente em óleo apresentam maior cristalinidade, devido ao efeito plastificante deste. Também foi observado que o aumento da componente harmônica do campo elétrico causa também aumento da cristalinidade e dimensão das esferulitas, mesmo em temperatura ambiente. Por fim, foi verificado que amostras com maior grau de cristalinidade apresentam maior probabilidade de falha elétrica, fato que está associado ao aumento das regiões interfaciais entre as fases no interior do material.

Palavras Chaves: Capacitores, Filme de Polipropileno, Alteração Morfológica, Envelhecimento Térmico, Distorção Harmônica, Ruptura Dielétrica.

ABSTRACT

Power capacitors are commonly used by utility companies to improve the quality of the electricity delivered to their consumers. However, problems with physical installation, ambient temperature and electric disturbances may modify the physico-chemical properties of its dielectric material, causing changes in capacitor performance. Because a polypropylene (PP) film is the main dielectric component of a capacitor, it is important to know how temperature and harmonic distortion of electric field affects its properties. For this purpose, iPP samples used in power capacitors were aged thermally and electrically in the laboratory for different times, temperature conditions, atmosphere and electric field. After each aging time, samples were taken to optical, mechanical, thermal and electrical characterization tests, such as transmission optical microscopy; tensile strength; differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), electrical breakdown and impedance spectroscopy. The test results showed that the elevation of iPP film temperature and electrical disturbances produces an increase in crystallinity due to increase the size of the spherulites in the polymer chain. Additionally, it was found that the samples thermally aged in oil have higher crystallinity due to the plasticizing effect. It was also observed that increasing the harmonic frequency of the electric field also causes increase in crystallinity and spherulites size, even at room temperature. Finally, it was observed that samples with a higher degree of crystallinity have an increase of the probability of electrical failure. This fact was associated with increased at interfacial areas between the phases inside the material caused by the increase in crystallinity and spherulites size.

Keywords: Capacitors: Capacitor, Polypropylene Film, Morphology Changes, Thermal Aging, Harmonic Distortion And Dielectric Breakdown.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Objetivos	3
1.2 – Estrutura da tese.....	3
1.3 – Motivação e contribuição	4
1.4 – Publicações resultantes	5
1.5 – Transferências tecnológicas	5
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 – Capacitores de potência	6
2.2 – Distorções harmônicas e as implicações para capacitores de potência	11
2.3 – Características do polipropileno (PP)	16
2.3.1 – Síntese e aplicações	16
2.3.2 – Estrutura cristalina do polipropileno Isotático	18
2.3.3 – Propriedades físico-químicas do polipropileno.....	24
A. Propriedades térmicas	24
B. Propriedades mecânicas	25
C. Propriedades elétricas.....	27
2.3.4 – Degradação do polipropileno.....	28
2.4 – Condução elétrica em materiais poliméricos	29
2.5 – Mecanismos de ruptura dielétrica dos polímeros	31
2.5.1 – Ruptura elétrica	32
2.5.2 – Ruptura eletromecânica	37
2.5.3 – Ruptura térmica	39
2.6 – Influência da morfologia na ruptura dielétrica de polímeros	40
2.6.1 – Influência da cristalinidade	41
2.6.2 – O efeito das interfaces.....	42
2.6.3 – Influência das impurezas.....	44
2.6.4 – O efeito da plastificação	46

2.6.5 – Tamanho das esferulitas	48
2.7 – Relaxação dielétrica e modelagem de materiais dielétricos.....	50
2.8 – Considerações finais.....	54
3. ESTADO DA ARTE SOBRE DEGRADAÇÃO DO FILME DE POLIPROPILENO USADO EM CAPACITORES DE POTÊNCIA	56
3.1 – Descargas Parciais	58
3.2 – Influência das distorções harmônicas.....	60
3.3 – Considerações finais.....	65
4. MATERIAIS E MÉTODOS	67
4.1 – Materiais	67
4.1.1 – Filme de polipropileno isotático	67
4.1.2 – Óleo Isolante	69
4.2 – Métodos	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.1 – Resultados das análises do envelhecimento térmico.....	80
A. Densidade de pontos fracos.....	109
B. Grau de cristalinidade e tamanho de esferulitas	110
5.2 – Resultados das análises do envelhecimento elétrico	115
6. MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	123
6.1 – Modelagem dos parâmetros elétricos.....	124
6.2 – Simulação dos ensaios de envelhecimento elétrico	127
7. CONCLUSÕES.....	130
8. TRABALHOS FUTUROS	132
REFERÊNCIAS	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

iPP – Polipropileno Isotático.

PP - Polipropileno

PE – Polietileno.

HDPE – Polietileno de Alta Densidade.

LDPE – Polietileno de Baixa Densidade.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica.

PRODIST – Procedimentos da Distribuição

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials.

IEC - International Electrotechnical Commission

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura.

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho

DMA - Análise Dinâmico Mecânica.

DRX – Difractometria de Raio-X

FTIR - Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

VAR – Volt-Ampere Reativo.

TSC – Corrente Termicamente Estimulada

Q - Potência Reativa em VAR.

ω - Frequência Angular.

C - Capacitância.

V - Tensão Elétrica

ϵ_r - Permissividade Relativa do Material Dielétrico.

ϵ_0 - Permissividade do Vácuo.

A - Área dos Eletrodos (Placas);

d - Espessura do Dielétrico.

E – Campo Elétrico.

DHT - Distorção Harmônica Total

Mh - Valores Eficaz da Componente Harmônica h.

M1 – Valor Eficaz da Componente Fundamental.

Xc - Reatância Capacitiva.

h – Constante de Plank.

B - Coeficiente de Arrhenius.

α -iPP - Fase α Monoclínica do iPP.

β -iPP - Fase β Hexagonal do iPP.

(hkl) - Índices de Miller.

C.N.R.S. - Centre National de la Recherche Scientifique.

KTH - Royal Institute of Sweden.

LIMAT - Laboratorio di Ingegneria dei Materiali e Alte Tensioni.

Tan δ – Fator de Perdas.

CA - Corrente Alternada.

CC – Corrente Contínua.

λ - Comprimento de Onda.

$W_{c,x}$ - Grau de Cristalinidade Determinado por Difractometria de Raios X.

K_x - Fator de Proporcionalidade para Determinação da Cristalinidade.

K - Coeficiente da Equação de Scherrer, que Depende da Forma do Cristalito.

S - Largura a Meia Altura do Pico de Difração de Raios X.

L - Dimensão Linear do Cristalito.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Capacitor de placas planas e paralelas	6
Figura 2 – Banco de capacitor de 3.600 kVAr em 13.800 V	8
Figura 3 – Representação esquemática do capacitor de potência e elemento capacitivo	10
Figura 4 – Esquema exemplo para capacitores com fusíveis internos	10
Figura 5 - Composição harmônica de um sinal distorcido.....	13
Figura 6 – Forma de onda da corrente da fase A de um banco de capacitor de uma instalação industrial.....	14
Figura 7 – Espectro de frequência da fase A de um banco de capacitor de uma instalação industrial.....	15
Figura 8 – Impedância em função da frequência de um capacitor de 6,8 μ F	15
Figura 9 –Representação do monômero do Polipropileno	16
Figura 10 – Representação dos tipos de polipropileno devido a taticidade	17
Figura 11 – (a) Representação da estrutura helicoidal do iPP com grupos metil com posições inferiores (esferas pretas). (b) representação da mesma estrutura em uma barra triangular.....	19
Figura 12 – Eixos e ângulos de uma célula cristalina unitária.....	19
Figura 13 – A seta horizontal indica a projeção do eixo a, a seta vertical indica o eixo b. O eixo c é perpendicular ao plano do papel.	20
Figura 14 – Representação esquemática do arranjo de iPP β . As setas indicam o eixo b.	20
Figura 15 – Análise de DRX de α -puro(a), β - (b) e γ -fase (c)	21
Figura 16 – Estrutura de cadeia dobrada.....	22
Figura 17 – Esferulitas α polipropileno observadas por microscopia de luz polarizada	23
Figura 18 – Detalhes de uma esferulita	23
Figura 19 - (a) Diagrama da lacuna de energia para uma cadeia cristalina polimérica ideal; (b) Diagrama da lacuna de energia num ponto fraco da cadeia polimérica.....	31
Figura 20. Modelo de níveis energéticos proposto por Frohlich.....	34
Figura 21 – Curvas de transferência de energia para o aumento do campo elétrico, mostrando a temperatura crítica de fuga dos elétrons.	36
Figura 22. Curvas de aquecimento calculadas para tensão aplicadas em um dielétrico infinito, mostrando a temperatura crítica de ruptura.	40
Figura 23 – Efeito da cristalinidade na rigidez dielétrica do HDPE.	41
Figura 24 – Tensão de ruptura em função do tamanho da esferulita. a) HDPE, 50 μ m; b) HDPE, 77 μ m; e c) PP, 80 μ m.	43

Figura 25 – Influência da temperatura e concentração de impurezas na tensão de ruptura do PMMA.	45
Figura 26 – Representação da plastificação de um polímero. Em azul as cadeias poliméricas e em vermelho um composto de baixo peso molecular.	46
Figura 27 – Alterações na cristalinidade em função da quantidade de plastificante.	47
Figura 28 – Canal de descarga localizado entre esferulitas de polipropileno observado por microscopia de luz polarizada.	49
Figura 29 - Fraturas formadas ao longo dos limites das esferulitas de polipropileno que haviam crescido entre lâminas de vidro.	50
Figura 30 - Representação da variação da polarização em função da frequência (Hz).	51
Figura 31 – Representação da dependência das partes real e imaginária da susceptibilidade complexa com a frequência; são mostrados dois processos de relaxação ω_{p1} e ω_{p2} e um processo de ressonância em ω_{p3}	52
Figura 32 – Curva de Dispersão dielétrica de Debye.	53
Figura 33 – Vida útil média (redução de 10% da capacitância) dos capacitores. As linhas de vida foram desenhadas de acordo com a Equação (21)	63
Figura 34 – Estruturas químicas das principais substâncias componentes do óleo Wencol II®	69
Figura 35 – Vista lateral da cuba acrílica e conjunto de eletrodos utilizados para envelhecimento elétrico de amostras de iPP	72
Figura 36 – Vista superior da cuba acrílica e conjunto de eletrodos utilizados para envelhecimento elétrico de amostras de iPP	72
Figura 37 – Arranjo laboratorial do ensaio de envelhecimento elétrico de filmes de iPP.	73
Figura 38 – Formas de onda das tensões aplicados para o ensaio de envelhecimento elétrico. (a) Ensaio Referência; (b) Ensaio 1; (c) Ensaio 2; e (d) Ensaio 3.	74
Figura 39 – Arranjo experimental para os ensaios de ruptura dielétrica	77
Figura 40 – Arranjo experimental para os ensaios de ruptura dielétrica	78
Figura 41 – Estrutura de superfície típica do filme A 14 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas em atmosfera inerte (N_2)	80
Figura 42 – Estrutura de superfície típica do filme A 14 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas no óleo.	81
Figura 43 – Estrutura de superfície típica do filme A 20 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas no óleo.	82
Figura 44 – Estrutura de superfície típica do filme B 14 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas no óleo.	82
Figura 45 – Estrutura de superfície típica do filme B 15,3 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas no óleo.	83

Figura 46 – Espectroscopia de infravermelho do filme de A 14 μm para cada período de envelhecimento em atmosfera inerte (N_2) à 100 $^\circ\text{C}$	84
Figura 47 – Espectroscopia de infravermelho do filme A 20 μm para cada período de envelhecimento em óleo à 100 $^\circ\text{C}$	84
Figura 48 – Espectroscopia de infravermelho do filme A 14 μm para cada período de envelhecimento em óleo à 100 $^\circ\text{C}$	85
Figura 49 – Espectroscopia de infravermelho do filme B 14 μm para cada período de envelhecimento em óleo à 100 $^\circ\text{C}$	85
Figura 50 – Espectroscopia de infravermelho do filme B 15,3 μm para cada período de envelhecimento em óleo à 100 $^\circ\text{C}$	86
Figura 51 – Espectroscopia de infravermelho do óleo e filme A 14 μm para cada período de envelhecimento em óleo 100 $^\circ\text{C}$	87
Figura 52 – Tensão no ponto de ruptura dos filmes A para cada período de envelhecimento.....	88
Figura 53 – Tensão no ponto de ruptura dos filmes B para cada período de envelhecimento em óleo.	89
Figura 54 – Máximo alongamento dos filmes A para cada período de envelhecimento.....	89
Figura 55 – Máximo alongamento dos filmes B para cada período de envelhecimento.....	90
Figura 56 – Energia endotérmica para diferentes tempos de envelhecimento em atmosfera inerte (N_2) a 100 $^\circ\text{C}$ para o filme A 14 μm	91
Figura 57 – Energia endotérmica para diferentes tempos de envelhecimento em óleo a 100 $^\circ\text{C}$ para o filme A 14 μm	91
Figura 58 – Energia endotérmica para diferentes tempos de envelhecimento em óleo a 100 $^\circ\text{C}$ para o filme A 20 μm	92
Figura 59 – Energia endotérmica para diferentes tempos de envelhecimento em óleo a 100 $^\circ\text{C}$ para o filme B 14 μm	92
Figura 60 – Energia endotérmica para diferentes tempos de envelhecimento em óleo a 100 $^\circ\text{C}$ para o filme B 15,3 μm	93
Figura 61 – Difractograma 2θ e os respectivos picos de intensidade referentes aos planos cristalográficos α e β para o filme iPP novo.....	95
Figura 62 – Mudança na dimensão linear(L) dos planos cristalográficos para o filme A 14 μm em diferentes tempos de envelhecimento em N_2 à 100 $^\circ\text{C}$	96
Figura 63 – Mudança na dimensão linear(L) dos planos cristalográficos para o filme A de 14 μm em diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 $^\circ\text{C}$	96
Figura 64 – Mudança na dimensão linear(L) dos planos cristalográficos para o filme A 20 μm em diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 $^\circ\text{C}$	97
Figura 65 – Mudança na dimensão linear(L) dos planos cristalográficos para o filme B 14 μm em diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 $^\circ\text{C}$	97
Figura 66 – Mudança na dimensão linear(L) dos planos cristalográficos para o filme B 15,3 μm em diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 $^\circ\text{C}$	98

Figura 67 – Grau de cristalinidade calculado para cada período de envelhecimento em atmosfera inerte (N ₂) à 100 °C para o filme A 14 µm.	99
Figura 68 – Grau de cristalinidade calculado para cada tipo de filme ao longo do tempo de envelhecimento em óleo à 100 °C.	99
Figura 69 – Probabilidade cumulativa de Weibull para a ruptura dielétrica de filmes iPP A de 14 µm para diferentes tempos de envelhecimento em atmosfera inerte à 100 °C.	101
Figura 70 - Distribuição de frequência de Weibull para a ruptura dielétrica de filme A de 14 µm para diferentes tempos de envelhecimento em atmosfera inerte à 100 °C.	101
Figura 71 – Probabilidade cumulativa de Weibull para a ruptura dielétrica do filme A 14 µm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.	102
Figura 72 – Distribuição de frequência de Weibull para a ruptura dielétrica do filme A 14 µm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.	103
Figura 73 – Probabilidade cumulativa de Weibull para a ruptura dielétrica do filme A 20 µm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.	103
Figura 74 – Distribuição de frequência de Weibull para a ruptura dielétrica do filme A de 20 µm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.	104
Figura 75 – Probabilidade cumulativa de Weibull para a ruptura dielétrica do filme B 14 µm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.	104
Figura 76 – Distribuição de frequência de Weibull para a ruptura dielétrica do filme B 14 µm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.	105
Figura 77 – Probabilidade cumulativa de Weibull para a ruptura dielétrica do B 15,3 µm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.	105
Figura 78 – Distribuição de frequência de Weibull para a ruptura dielétrica do filme B 15,3 µm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.	106
Figura 79 – Variação da vida característica e da cristalinidade do filme A de 14 µm em função do tempo	107
Figura 80 – Variação da vida característica e da cristalinidade do filme A 20 µm em função do tempo	107
Figura 81 – Variação da vida característica e da cristalinidade do filme B 14 µm em função do tempo	108
Figura 82 – Variação da vida característica e da cristalinidade do filme B 15,3 µm em função do tempo	108
Figura 83 – Probabilidade de falha por unidade de área para filmes A (densidade de pontos fracos)	110
Figura 84 – Canal de ruptura dielétrica para o filme A 20 µm envelhecido no óleo; (a) 200 horas; (b) 400 horas.	111

Figura 85 – Comportamento das perdas dielétricas ($\text{Tan } \delta$) em função da frequência.	112
Figura 86 – Comportamento da frequência do pico de relaxação e do grau de cristalinidade em função do tempo de envelhecimento.	113
Figura 87 – Comportamento da capacitância real em função da frequência.	114
Figura 88 – Comportamento da impedância real em função da frequência.	114
Figura 89 – Estrutura de superfície típica do filme A 14 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas com 3 ^a harmônica (180 Hz); (c) 5 ^a harmônica (300 Hz); (d) 7 ^a harmônica (420 Hz).	116
Figura 90 – Espectroscopia de infravermelho do filme de A 14 μm para cada período de envelhecimento em atmosfera inerte (N_2) à 100 °C.	117
Figura 91 – Mudança na dimensão linear (L) do plano cristalográfico (110) para distorções condições distintas do campo elétrico ao longo do tempo.	118
Figura 92 – Mudança na dimensão linear (L) do plano cristalográfico (300) para distorções condições distintas do campo elétrico ao longo do tempo.	118
Figura 93 – Mudança na dimensão linear (L) do plano cristalográfico (111)/(311) para distorções condições distintas do campo elétrico ao longo do tempo.	119
Figura 94 – Grau de cristalinidade para diferentes campos elétricos de envelhecimento.	120
Figura 95 – Aspecto visual de amostras de iPP. (a) filme novo; (b) filme envelhecido termicamente; e (c) filme envelhecido eletricamente.	121
Figura 96 – Processo de envelhecimento termoelétrico do filme de polipropileno isotático empregado em capacitores de potência.	122
Figura 97 – Modelo elétrico do conjunto filme iPP + eletrodos.	125
Figura 98 – Impedância real medida e simulada.	126
Figura 99 – Impedância imaginária medida e simulada.	126
Figura 100 – Perdas ($\text{Tan } \delta$) medida e simulada.	127
Figura 101 – Simulação do ensaio de envelhecimento elétrico para um conjunto eletrodos.	128
Figura 102 – Perdas ($\text{Tan } \delta$) medida para a região da frequência fundamental e harmônicas.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Índices de Miller para os três tipos de iPP	21
Tabela 2 – Características térmicas do PP	25
Tabela 3 – Características mecânicas do PP à temperatura ambiente	26
Tabela 4 – Propriedades elétricas do PP.....	27
Tabela 5 – Mecanismos de ruptura para diferentes estados moleculares dos polímeros.....	47
Tabela 6 – Características elétricas dos filmes Fabricante A de 14 μm	68
Tabela 7 – Características elétricas dos filmes Fabricante A de 20 μm	68
Tabela 8 – Características elétricas dos filmes Fabricante B de 14 μm	68
Tabela 9 – Características elétricas dos filmes Fabricante B de 15,3 μm	68
Tabela 10 – Legenda dos filmes iPP	69
Tabela 11 – Características químicas e físicas do óleo Wencol II	70
Tabela 12 – Composição dos ensaios de envelhecimento elétrico.....	73
Tabela 13 – Energia de fusão dos filmes de polipropileno.....	94
Tabela 14 – Cristalinidade calculada com base no ensaio de DSC.....	94
Tabela 15 – Parâmetro do circuito RC do modelo elétrico iPP + eletrodo	125
Tabela 16 – Energia dissipada no modelo elétrico do filme de iPP e eletrodo...	128

1. Introdução

Os sistemas elétricos de potência, responsáveis pelo suprimento de energia elétrica, possuem uma extensa malha de redes de transmissão e distribuição de energia, a qual é composta por uma série de equipamentos elétricos como cabos, transformadores, chaves e disjuntores, barramentos e bancos capacitores (FRONTIN, 2013). Estes equipamentos são projetados dentro de critérios técnicos que consideram aspectos elétricos, mecânicos e térmicos como: tensão elétrica, corrente, frequência elétrica, temperatura de operação, perdas por efeito joule, dentre outros.

Capacitores de potência são empregados extensivamente no setor elétrico, seja em indústrias ou concessionárias de energia com o objetivo de melhorar a regulação de tensão do sistema elétrico, assim como elevar o fator de potência da instalação. Também são empregados em filtros harmônicos como solução de problemas de qualidade de energia elétrica.

De forma a garantir a qualidade na operação destes equipamentos, são aplicados em fábrica uma série de ensaios normatizados conforme NBR 5282 (ABNT, 1998). Todavia, distúrbios elétricos, condições ambientais e problemas na instalação, podem levar o dispositivo a operar fora de suas características nominais (DUGAN, *et. al.*, 2012).

Defeitos e falhas que ocorrem em capacitores de potência são uma das causas principais da redução dos níveis da tensão elétrica e fator de potência de circuitos elétricos (DUGAN, 2012; GARCIA, 2001) de transmissão e distribuição de energia. Tais falhas podem contribuir para a redução da eficiência energética do sistema e degradação dos níveis de tensão regulamentados pelo PRODIST (Procedimentos de Distribuição de Energia Elétrica no Sistema Elétrico Nacional) (ANEEL, 2012).

Dentre os principais distúrbios elétricos que podem afetar o desempenho de um capacitor de potência cita-se a distorção harmônica de tensão e corrente (CAVALLINI, 1998). Tal distúrbio altera o formato senoidal da forma de onda de tensões e correntes elétricas e são produzidos por equipamentos elétricos com comportamento não lineares, como equipamentos eletrônicos, lâmpadas de

descargas, fornos a arco de siderúrgicas, mau funcionamento de transformadores de energia e motores elétricos (ARRILAGA & WATSON, 2004).

Segundo ARRILAGA & WATSON (2004), as componentes harmônicas representam solicitações adicionais térmicas e elétricas à equipamentos elétricos. No caso específico dos capacitores de potência, devido ao fato de que sua impedância ser inversamente proporcional à frequência do campo elétrico, estes efeitos tendem a ser amplificados.

Uma vez que o sistema dielétrico de um capacitor de potência é constituído por filmes de polipropileno impregnados com óleo mineral isolante (NATARAJAN, 2005), é intuitivo pensar que o desempenho de um capacitor está diretamente relacionado ao seu dielétrico. Alterações físico-químicas deste sistema implicariam em mudanças de propriedades elétricas do capacitor.

As propriedades físico-químicas do polipropileno bem como sua degradação são conhecidas e estudadas quando se trata de seu uso ao tempo na presença de O₂ (LV, 2013; HOYOS, et. al., 2006; PLUTA, BARTCZAK & GALESKI, 2000; BARANY, IZER & KARGER-KOCSIS, 2009; SU, Z., et. al, 2007). Contudo, estudos realizados (MONTANARI, G. C.; GHINELLO, I & FABIANI, 1998; DUARTE, 2000) indicam que distorções harmônicas presentes no campo elétrico aplicado a um capacitor de potência tiveram impacto considerável na probabilidade de falha e consequente redução de vida útil do filme de polipropileno bem como do capacitor em si.

Porém, os trabalhos desenvolvidos até o momento não investigaram possíveis alterações na estrutura físico-química do polipropileno isotático empregado em capacitores de potência, quanto menos a forma como estas alterações ocorrem, quando operando em condições de temperatura e campo elétrico distintas daquelas à qual foram projetadas para operar. No caso específico dos capacitores fabricados no Brasil, tensão elétrica alternada senoidal, 60 Hz e temperatura de 55 °C.

Desta maneira, verifica-se uma lacuna técnico-científica no estudo da degradação de materiais poliméricos, uma vez que existem poucos trabalhos que tratam da degradação de capacitores e filmes poliméricos sujeitos a campos elétricos harmônicos. Além disso, são ainda mais raros trabalhos sobre os mecanismos de degradação e falha de materiais dielétricos que tragam

informações acerca das alterações morfológicas provocadas por efeitos térmicos e elétricos impostos, seja pela condição de uso ou campo elétrico aplicado a estes materiais.

1.1 – Objetivos

Objetivo geral

Avaliar os mecanismos de degradação do filme de polipropileno isotático empregado em capacitores de potência submetidos a envelhecimentos térmico e elétrico.

Objetivos específicos

- Realizar ensaios de envelhecimento acelerado, térmicos e elétricos, de filmes de polipropileno usados em capacitores de potência;
- Estudar as alterações físico-químicas e morfológicas apresentadas pelo filme de polipropileno com o envelhecimento acelerado;
- Propor modelo elétrico para estudo de degradação elétrica do filme de polipropileno;
- Realizar simulações computacionais para estimar a energia dissipada no arranjo laboratorial de envelhecimento; e
- Propor uma teoria para o envelhecimento acelerado de filmes de polipropileno utilizado em capacitores de potência devido a temperaturas elevadas e campos elétricos harmônicos.

1.2 – Estrutura da tese

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre capacitores de potência e distorções harmônicas de tensão e corrente. Também, traz uma revisão sobre as principais características do polipropileno, como sua estrutura molecular e morfológica, assim como propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. Além disso, aborda os principais mecanismos de degradação deste

polímero. Por fim, foi feita uma revisão sobre a ruptura dielétrica de polímeros, abordando, sobretudo, a influência de aspectos morfológicos na rigidez dielétrica de materiais poliméricos dielétricos, como o polipropileno isotático empregado em capacitores de potência.

O Capítulo 3 apresenta o estado da arte sobre a degradação de capacitores de potência, trazendo as duas principais vertentes de estudos relacionados ao tema. Já o Capítulo 4 apresenta os materiais e métodos utilizados para os estudos experimentais, enquanto o Capítulo 5 apresenta os resultados e discussões dos ensaios de caracterização do polipropileno isotático envelhecido.

No Capítulo 6 foram desenvolvidos estudos para determinação de um modelo elétrico RC do filme de polipropileno isotático, bem como a realização de simulações computacionais para estudar a degradação do material frente a distorções harmônicas no campo elétrico

Por fim, o Capítulo 7 apresenta as principais conclusões do trabalho próximas etapas a serem cumpridas.

1.3 – Motivação e contribuição

A degradação de materiais poliméricos utilizados em sistemas de energia elétrica por condições não ideais de instalação e suprimento de energia são dependentes de fatores (temperatura ambiente, frequência da tensão elétrica, tempo de exposição, etc.) que muitas vezes não podem ser evitados ou mitigados. No caso específico do polipropileno empregado em capacitores de potência, há uma lacuna técnico-científica sobre os mecanismos de degradação e falha do filme de polipropileno isotático (iPP) que indiquem as alterações morfológicas provocadas por efeitos térmicos e elétricos que possam levar a falha elétrica do equipamento.

Desta forma, há a necessidade de se conhecer o comportamento das propriedades físico-químicas do filme de iPP, quando operando em temperaturas elevadas e condições não ideais de campo elétrico, com objetivo de obter informações dos mecanismos que conduzem às falhas dos capacitores. Esse conhecimento deverá auxiliar fabricantes, indústrias e

concessionárias de energia na melhoria de seus processos e produtos, otimizando recursos destinados à fabricação e manutenção destes equipamentos.

Assim, no presente trabalho, objetivou-se, como inovação e complementação científica, o estudo dos mecanismos de degradação do filme de polipropileno isotático utilizado em capacitores de potência, quando operando em condições não ideais de temperatura e campo elétrico. Para tanto, foi realizado o envelhecimento térmico e elétrico acelerado de amostras de iPP obtidas de um fabricante nacional de capacitores de potência, bem como uma série de ensaios de caracterização do material polimérico.

1.4 – Publicações resultantes

TEIXEIRA, M. D.; DEL HOYO, I.; WNADROWELSTI, F. L.; SWINKA-FILHO, V.; MUNARO, M. Assessment of Thermal Aging of Isotatic Polypropylene Films Used in Power Capacitors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry's*, Submetido em Janeiro de 2016.

TEIXEIRA, M. D.; SWINKA FILHO, V.; MUNARO, M.; WANDROWELSTI, F. L. Assessment of Thermal Degradation of Polypropylene Film used in Power Capacitors. In: XII Encontro da SBPMat, João Pessoa, 2014.

1.5 – Transferências tecnológicas

Este trabalho proporcionou o apoio na formação de Ignácio Del Hoyo, aluno de graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Paraná por meio de Iniciação Tecnológica (PIBITI/CNPq).

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Capacitores de potência

Capacitores são dispositivos elétricos capazes de acumular cargas através de um campo elétrico. A Figura 1 mostra a representação esquemática de um capacitor de placas planas e paralelas onde se visualiza os principais componentes e variáveis de um capacitor.

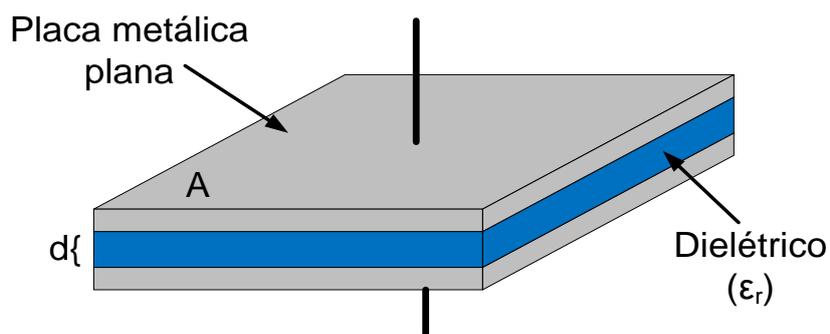


Figura 1 – Capacitor de placas planas e paralelas

Fonte: Autor

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (1)$$

Onde:

C = capacitância do capacitor (F)

ϵ_r = permissividade relativa do material dielétrico;

ϵ_0 = permissividade do vácuo; (F/m)

A = área efetiva dos eletrodos (placas) (m^2);

d = espessura do dielétrico (m);

A capacidade de um capacitor de suportar certo campo elétrico é determinada pelo material utilizado como dielétrico (tipo de material e espessura). Assim, conforme Equação (2), para um determinado material dielétrico de características uniformes, quanto maior for sua espessura, maior será sua capacidade de suportar campo elétrico. Porém, menor será a capacitância resultante.

$$E = \frac{V}{d} \quad (2)$$

Onde:

E = campo elétrico (V/m);

V = tensão elétrica aplicada a um dado dielétrico (V).

Segundo FRONTINI, S. O. (2013), a potência reativa originada de um capacitor ao se aplicar uma tensão elétrica é proporcional à capacitância que por sua vez é proporcional à área do eletrodo e ao campo elétrico aplicado, conforme a Equação (3).

$$Q = \omega \cdot C \cdot V^2 \quad (2)$$

Onde:

Q = potência reativa gerada pelo capacitor (VAr);

ω = frequência angular da tensão aplicada (Hz); e

V = tensão elétrica aplicada ao capacitor (V).

Desta forma, pode-se concluir que, quanto menor a potência nominal (ou capacitância) de um capacitor, menor será seu volume, uma vez que as dimensões relativas à área de placas (área ativa ou área de exposição ativa) determinam o volume do equipamento.

Capacitores de potência são elementos estáticos cuja inserção em circuitos de transmissão e distribuição de energia elétrica tem o intuito de racionalizar o consumo de potência reativa (kVAr) a ser fornecida pela geração de energia (NATARAJAN, 2005). Na maioria das vezes, um capacitor de potência é instalado conjuntamente com outros capacitores de mesma tensão de operação e potência reativa, formando um banco de capacitores, como pode ser visualizado na Figura 2.



Figura 2 – Banco de capacitor de 3.600 kVAr em 13.800 V

Fonte: Inepar Capacitores

Dentre as principais vantagens da instalação de capacitores de potência em sistemas elétricos de potência, pode-se citar:

- Melhora o fator de potência do sistema;
- Reduz as perdas nos sistemas elétricos;
- Evita penalidades impostas por concessionárias de energia elétrica por consumo excessivo de energia reativa;
- Reduz o custo da conta de energia para o consumidor;
- Aumenta a capacidade do sistema e reduz os custos de novas instalações, por reduzirem as perdas (kW) técnicas;
- Melhora a regulação de tensão;

Devido aos parâmetros físicos impostos pela teoria de projeto, os capacitores de potência são dimensionados a partir de duas variantes primordiais (FRONTIN, 2013):

- Tensão de Utilização: definirá a espessura do material dielétrico a ser utilizado na parte ativa do capacitor ("entre placas"), sendo, portanto, de fator preponderante para a definição das características dimensionais do equipamento;

- Potência Reativa de Serviço: definirá a área dos eletrodos que compõem a parte ativa do capacitor (placas mais dielétrico), que, associada com a espessura do dielétrico, definirá o "volume capacitivo", ou seja, as dimensões do tanque do capacitor.

A grande maioria dos capacitores possui mais de um material dielétrico, geralmente filme de polipropileno isotático e óleo isolante. Sendo assim, pode-se estabelecer que o desempenho, bem como a degradação, e consequente falha do capacitor estão diretamente relacionadas ao seu sistema dielétrico (FRONTIN, 2013).

Sobre o aspecto construtivo, os capacitores de potência são conformados por uma série de bobinas constituídas por folhas de alumínio e filmes de polipropileno isotático, montadas em grupos série e paralelo de acordo com a tensão e potência reativa especificada em projeto (ERIKSSON, 2010). A Figura 3 e Figura 4 mostram como é feito o bobinamento e montagem das unidades capacitivas (bobinas) dentro do involucro metálico, a fim de se obter o equipamento disponível comercialmente.

Desta forma, pode-se dizer que o equipamento é na verdade uma associação em série e paralelo de capacitores de menor capacitância e rigidez dielétrica, comparado ao dispositivo final. Também são associados resistores internos para a descarga do equipamento, quando o mesmo for desenergizado, garantindo segurança pessoal. Além disso, o capacitor de potência também pode conter fusíveis internos responsáveis pela proteção de elementos capacitivos individuais, permitindo que, caso ocorra uma falha deste elemento, o capacitor possa seguir operando abaixo de sua capacidade de forma segura, até que o mesmo seja substituído.

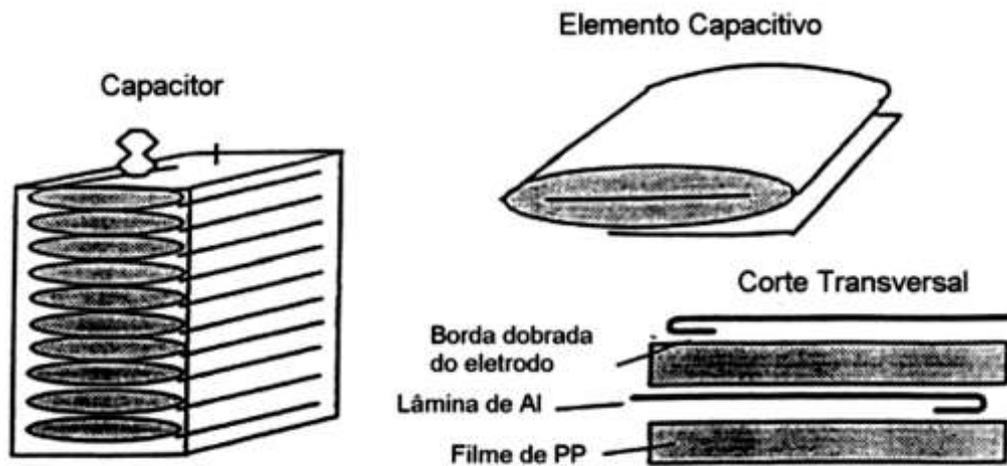


Figura 3 – Representação esquemática do capacitor de potência e elemento capacitivo

Fonte: Modificado de ERIKSSON (2010).

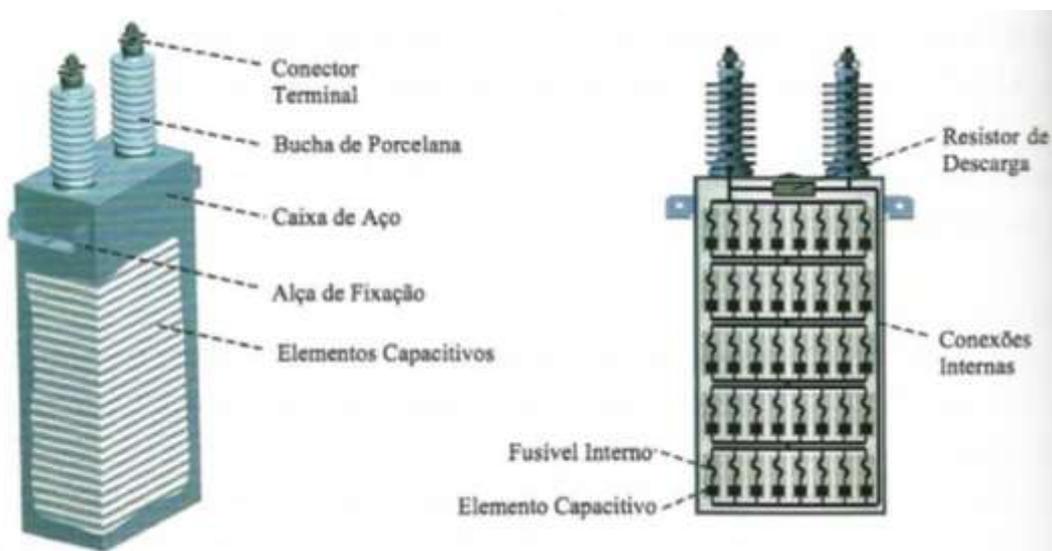


Figura 4 – Esquema exemplo para capacitores com fusíveis internos

Fonte: FRONTINI (2013).

GARCIA (2001) comenta que os projetos de capacitores de potência são elaborados pensando na operação em regime permanente, ou seja, tensão e frequência elétrica nominal da rede elétrica (que para o caso brasileiro, é de 60 Hz). Sendo assim desvios destes parâmetros poderiam comprometer as características elétricas, influenciando a vida útil, do mesmo.

Os capacitores passam por uma série de ensaios de fábrica (rotina e tipo) que devem atestar a qualidade do projeto, do processo de fabricação e

dos materiais empregados. Para o caso brasileiro, a norma NBR 5282 (ABNT, 1998), estabelece que todos capacitores fornecidos no mercado brasileiro devem atender às seguintes condições de operação por até 8 horas, sem perda de suas características técnicas:

- Operar permanentemente com até 110% da tensão nominal (incluindo-se sobretensões harmônicas);
- Operar com até 180% da corrente nominal (incluindo a fundamental e as harmônicas);
- Suportar tensão de pico de até no máximo a 120% da tensão nominal para a componente fundamental (60 Hz);
- Operar permanentemente com 135% da potência reativa nominal (desde que não exceda a 110% da tensão nominal).

Porém, em muitas ocasiões, especialmente na presença de distorções harmônicas, estas condições não são obedecidas, havendo o comprometimento do dispositivo, podendo chegar à falha elétrica.

A IEC (2014) ainda estipula a realização de ensaio especial - Ensaio de durabilidade, que objetiva verificar o projeto e a fabricação do capacitor. Devido a pouca experiência na sua execução e seu alto custo, não é considerado como ensaio normal. O ensaio de durabilidade é um ensaio especial realizado de forma a assegurar que repetidas sobretensões não causem a ruptura do dielétrico.

2.2 – Distorções harmônicas e as implicações para capacitores de potência

A composição e a amplitude das distorções harmônicas irão depender da característica de cada carga em específico. Para os sistemas trifásicos em equilíbrio, os harmônicos presentes no espectro de frequência geralmente são os componentes ímpares (funções ímpares - relacionado à simetria da forma de onda com o eixo das ordenadas). A magnitude dos componentes

harmônicos tende a diminuir com o aumento da frequência (ARRILAGA & WATSON, 2004).

Para a quantificação do grau de distorção presente na tensão e/ou corrente, é utilizada a decomposição do sinal em série de Fourier. As vantagens de se usar esta ferramenta matemática é que, cada componente harmônico pode ser analisado separadamente e, a distorção final é determinada pela superposição das várias componentes constituintes do sinal elétrico.

Assim, um sinal distorcido pode ser adequadamente representado em termos de sua frequência fundamental e componente harmônico. A frequência fundamental é usualmente assumida como sendo igual à frequência de suprimento do sistema e seus múltiplos inteiros são chamados de harmônicos.

Comumente, desvios da forma de onda na tensão são avaliados pelo indicador chamado Distorção Harmônica Total (DHT) ou *Total Harmonic Distortion (THD)*, que pode ser usado para as formas de onda de tensão e de corrente, com a Equação (4):

$$DHT = \sqrt{\frac{\sum_{h=2}^{n_{\max}} M_h^2}{M_1^2}} \quad (4)$$

Onde:

M_h e M_1 são, respectivamente, os valores eficazes do componente harmônico h e da componente fundamental nominal da grandeza M .

A Figura 5 ilustra um sinal distorcido periódico no tempo e sua composição harmônica.

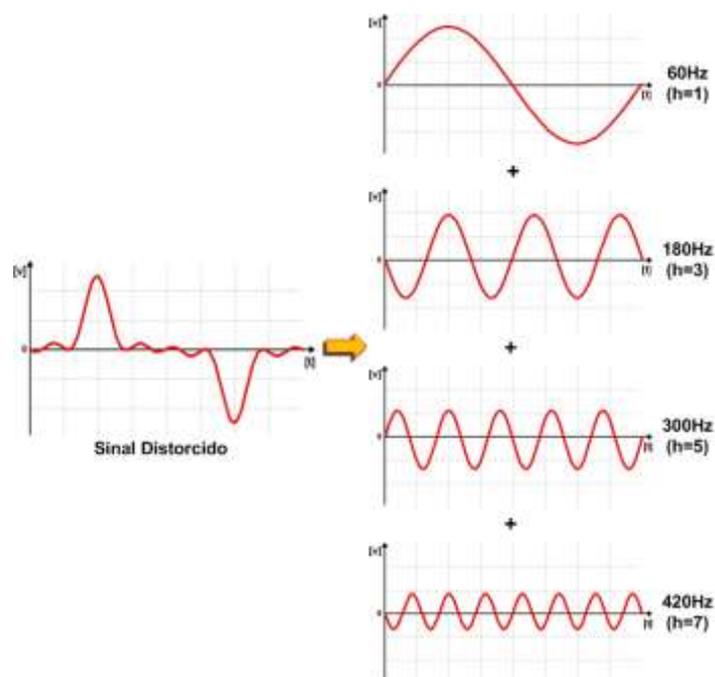


Figura 5 - Composição harmônica de um sinal distorcido

Fonte: TEIXEIRA (2003)

Níveis elevados de componentes harmônicos podem causar problemas para as redes de instalações elétricas industriais e de distribuição e transmissão de energia.

Dentre os principais efeitos, podem ser citados (DUGAN, *et. al.*, 2012):

- Má operação de equipamentos eletrônicos, de controle, de proteção, de medição e outros;
- Sobretensões gerando comprometimento do isolamento e da vida útil de equipamentos elétricos;
- Sobrecorrentes que ocasionam efeitos térmicos nocivos a dispositivos elétricos em geral;
- Interferências em sistemas de comunicação (principalmente sinais de rádio);

Sobre os efeitos da distorção harmônica em capacitores de potência, deve-se enfatizar que a impedância do capacitor é inversamente proporcional à frequência do campo elétrico entre seus eletrodos. Desta forma, ao se conectar este componente à uma rede elétrica com sinal distorcido, haverá uma maior circulação de correntes harmônicas pelo capacitor (DUGAN, *et. al.* 2012). Estas

correntes harmônicas somadas à componente fundamental da corrente elétrica poderá ter como consequência o aumento da temperatura interna do componente além de efeitos elétricos. A Equação (5) mostra o comportamento da reatância capacitiva (X_c) em função da frequência (f) do campo elétrico é:

$$X_c = \frac{1}{\omega.C} = \frac{1}{2.\pi.f.C} \quad (5)$$

Onde:

X_c = reatância capacitiva (Ω);

ω = frequência angular (rad/s);

C = capacitância (F).

Desta forma, um capacitor projetado para uma determinada corrente nominal à frequência (f) de 60 Hz (frequência industrial do sistema elétrico brasileiro), pode chegar a operar com valores acima destes previstos em projeto.

A Figura 6 mostra a forma de onda da corrente elétrica para um ciclo de 60 Hz, medida em um banco de capacitores trifásico de uma indústria automobilística (LACTEC, 2011). Já a Figura 7 mostra o espectro de frequências harmônicas da corrente medida, onde se observa a presença de componentes de frequências harmônicas, principalmente a 3º e 5º harmônicos.

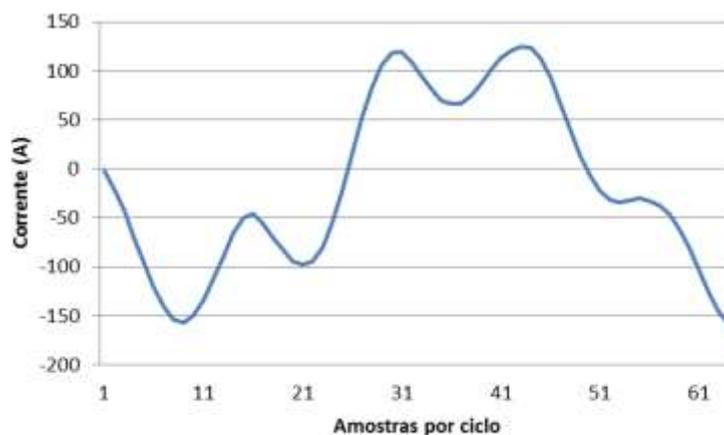


Figura 6 – Forma de onda da corrente da fase A de um banco de capacitor de uma instalação industrial.

Fonte: Relatório Técnico Institutos Lactec (2011).

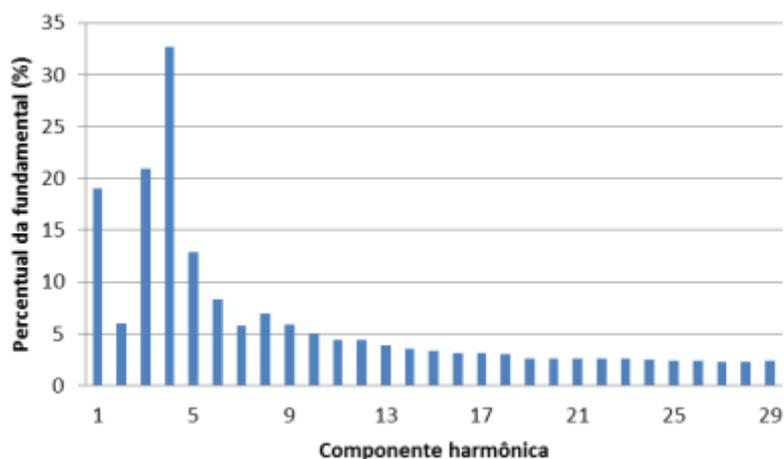


Figura 7 – Espectro de frequência da fase A de um banco de capacitor de uma instalação industrial.

Fonte: Relatório Técnico Institutos Lactec (2011).

A Figura 8 apresenta a característica de impedância medida em função da frequência de um capacitor de 6,8 μF , fabricado especialmente para ensaios laboratoriais. Pelo gráfico é possível ver que correntes harmônicas encontraram menor impedimento para circular pelo capacitor que a frequência de 60 Hz.

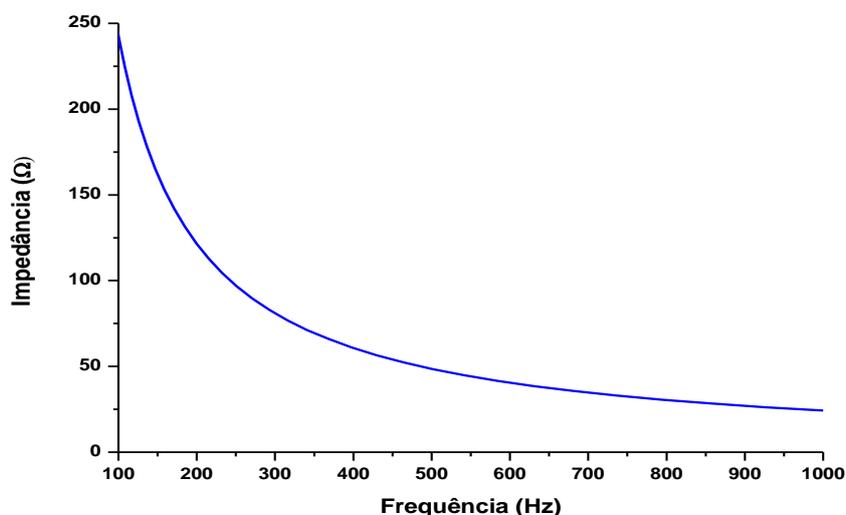


Figura 8 – Impedância em função da frequência de um capacitor de 6,8 μF

FONTE: Autor

2.3 – Características do polipropileno (PP)

2.3.1 – Síntese e aplicações

Segundo TRIPATHI (2002) o polipropileno (PP) foi produzido pela primeira vez por G. Natta em 1954, após o trabalho de K. Ziegler, por meio da polimerização do monômero de propileno, representado na figura Figura 9.

O arranjo estereoquímico dos grupos metil ligados a cada segundo átomo de carbono na cadeia pode variar conforme representado na Figura 10. Se todos os grupos metil estão no mesmo lado da molécula de cadeia espiral, o produto é referido como isotático. Já a estrutura do PP onde grupos metilenos laterais são ligados à cadeia do polímero de uma maneira alternada, este é conhecida como sindiotático. Enquanto isso, a estrutura em que grupos laterais estão localizados de uma maneira aleatória sobre a ceia polimérica do polímero, esta é chamada de atática.

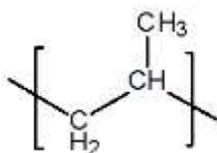


Figura 9 –Representação do monômero do Polipropileno

FONTE: Webpage do Conselho Regional de Química IV Região

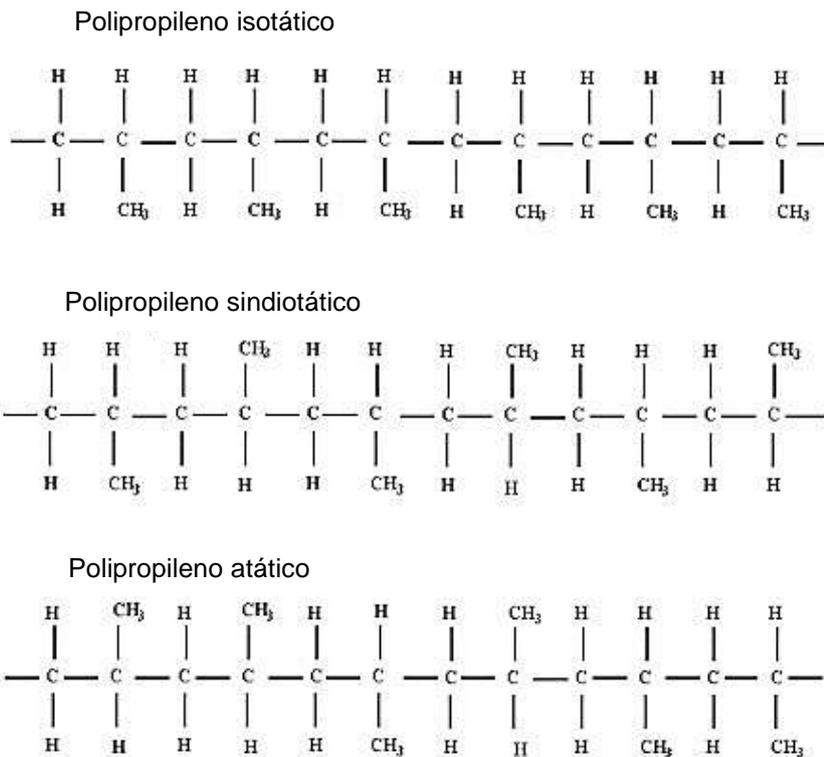


Figura 10 – Representação dos tipos de polipropileno devido a taticidade

Fonte: FRIED, 2014.

O PP é um termoplástico semicristalino cuja polimerização emprega catalizadores estereoespecíficos e Ziegler-Natta. Este sistema catalisador controla a posição do grupo lateral (metil) em cada unidade da cadeia polimérica. Um sistema catalítico típico pode ser preparado por combinação de tricloreto de titânio com alumínio de tributilo e suas variantes. Vale mencionar que segundo TRIPATHI (2002) a maior parte do PP comercial é isotático.

As propriedades físicas e características de processamento do PP são determinadas principalmente pela massa molar (número médio de unidades de propileno em uma cadeia), pela distribuição da massa molar (variação no comprimento médio das cadeias) e pelo tipo e quantidade de copolimerização do monômero.

O Polipropileno é largamente utilizado pela indústria de artigos domésticos (baldes, brinquedos, malas, potes, etc), na indústria automotiva: (tanques de expansão do radiador, para-choques, caixas de baterias, etc),

como partes e gabinetes de diversos eletrodomésticos, indústria de embalagem, encaamentos e na indústria moveleira.

Na indústria elétrica, foi extensamente empregado em cabos de alta tensão, tendo sido substituído nas décadas de 1970 e 1980 pelo polietileno (PE). Atualmente é empregado como matriz ou em compósitos com outros materiais poliméricos em acessórios de instalação elétrica (eletrodutos, caixas de passagem tomadas, interruptores, disjuntores, etc) e como dielétrico de capacitores eletrolíticos e capacitores de potência de baixa e alta tensão, sendo, nestes dois últimos casos, utilizado o homopolímero isotático.

2.3.2 – Estrutura cristalina do polipropileno Isotático

O polipropileno isotático (iPP) foi o primeiro representante dos polímeros estereo-regulares fabricados industrialmente e apresenta grande tendência à cristalização (VARGA, 1992; ROMANKIEWICZ, STERZYNSKI & BROSTOW, 2004). Também apresenta polimorfismo com modificações cristalinas tais como monoclinica (α), hexagonal (β) e triclinico (γ).

O iPP cristaliza preferencialmente em fase α monoclinica (α -iPP), podendo ocorrer também a fase β hexagonal em pequena quantidade (β -iPP). Alto teores de fase β somente são alcançados sob condições especiais, tais como o emprego do método de cristalização sob gradiente de temperatura, sob cisalhamento ou na presença de agentes β -nucleadores. Já a modificação γ pode se formar em PP em degradação química ou cristalizados sob alta pressão, sendo incomum sua ocorrência. (VAN DER MEER, 2003)

Todas as estruturas cristalinas da cadeia estão empacotadas na rede com formação helicoidal para esquerda ou para a direita, onde o grupo metil estará posicionado ou no carbono superior (*up*) ou no inferior (*down*). A Figura 11 traz uma representação tridimensional da estrutura do iPP *down*.

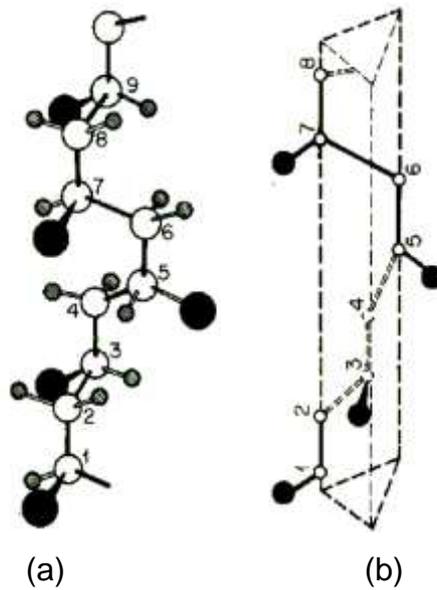


Figura 11 – (a) Representação da estrutura helicoidal do iPP com grupos metil com posições inferiores (esferas pretas). (b) representação da mesma estrutura em uma barra triangular

Fonte: VAN DER MEER (2003)

A fase α do iPP é descrita como sendo uma alternância, na direção do eixo b , de camadas paralelas ao plano ac (Figura 12) por formações helicoidais somente para esquerda (L, *left-hand*) ou somente para direita (R, *right-hand*), indicados na Figura 13 por triângulos brancos e cinzentos, respectivamente. A posição dos grupos metila, tanto na hélice para a esquerda como para direita pode ser superior (*up*) ou inferior (*down*). A célula unitária monoclinica possui os seguintes parâmetros $a = 0,66$ nm, $b = 2,1$ nm, $c = 0,65$ nm e $\beta = 99,62^\circ$ (AWAYA, 1988).

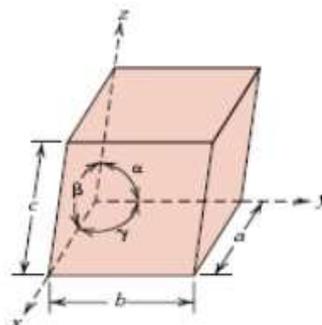


Figura 12 – Eixos e ângulos de uma célula cristalina unitária

Fonte: VAN DER MEER (2003)

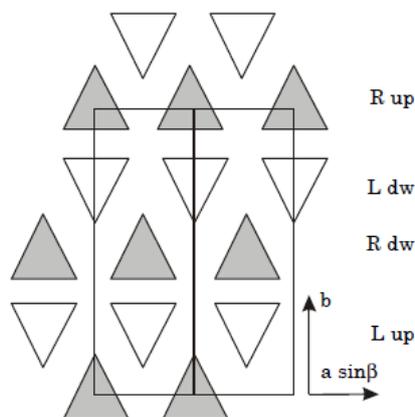


Figura 13 – A seta horizontal indica a projeção do eixo a, a seta vertical indica o eixo b. O eixo c é perpendicular ao plano do papel.

Fonte: VAN DER MEER (2003)

Com relação à fase β , esta possui célula unitária trígona com parâmetros de rede $a = b = 1,1 \text{ nm}$, $c = 0,65 \text{ nm}$, $\beta = 120^\circ$ (AWAYA, 1988). A fase β é metaestável em relação à fase α . A Figura 14 mostra o arranjo para o iPP β .

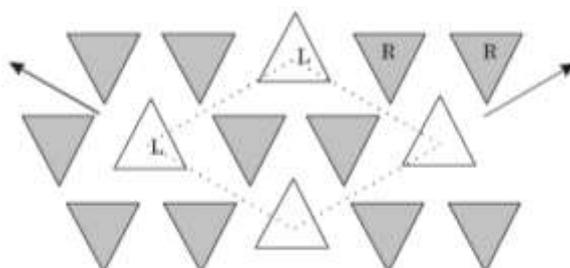


Figura 14 – Representação esquemática do arranjo de iPP β . As setas indicam o eixo b.

Fonte: VAN DER MEER (2003)

Por ser mais incomum, sobretudo no que diz respeito ao filme de polipropileno isotático empregado em capacitores de potência, a fase γ , não será explorada neste trabalho.

Os principais planos cristalográficos observados através da análise da difração de raio-X em amostras de iPP α , β e γ são apresentadas pela Tabela 1. Os planos são indexados como (hkl) (índices de Miller).

A Figura 15 mostra os difratogramas obtidos por difração de raio-X (DRX) (intensidade em função 2θ) das fases α , β e γ , respectivamente

Tabela 1 – Índices de Miller para os três tipos de iPP
 Fonte: VAN DER MEER (2003)

$(hkl)_\alpha$	$(hkl)_\beta$	$(hkl)_\gamma$	2θ ($\lambda=1\text{\AA}$)
		(111)	8,98
(110)			9,16
		(113)	9,79
	(300)		10,43
(040)		(008)	10,95
(130)			12,01
		(117)	13,11
(111)	(311)	(202)	13,77
(131)/(041)		(026)	14,18
		(206)	15,83
(150)/(060)			16,38
		(0012)	16,57
(200)			17,54

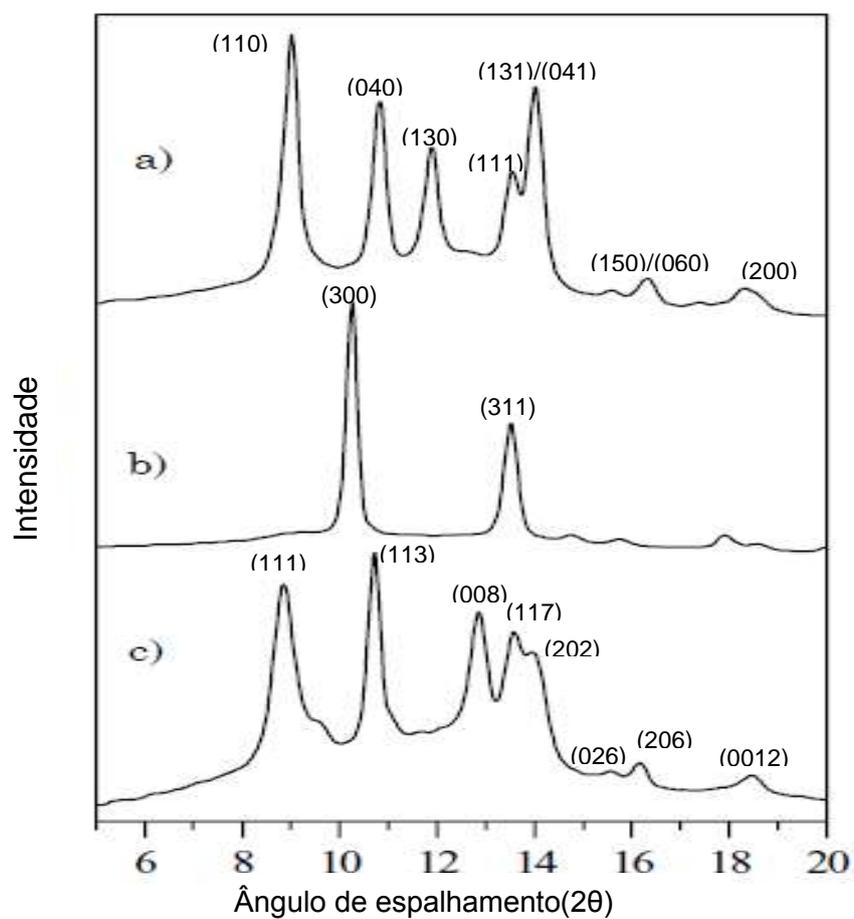


Figura 15 – Análise de DRX de α -puro(a), β - (b) e γ -fase (c)

Fonte: JONES, AIZLEWOOD & BECKETT (2003)

Da mesma forma que nos outros polímeros semicristalinos, a estrutura das regiões cristalinas, independente do tipo de cristalito (α , β ou γ), são formadas por lamelas cristalinas. Tais lamelas possuem em média espessura de 10 a 20 nm e comprimento da ordem de 10 μm . Sua característica de cadeia dobrada se dá devido ao processo de resfriamento do polímero, onde estas cadeias moleculares dobram-se para frente e para trás, com as dobras ocorrendo nas faces, de forma a facilitar seu empacotamento, como mostra a Figura 16.

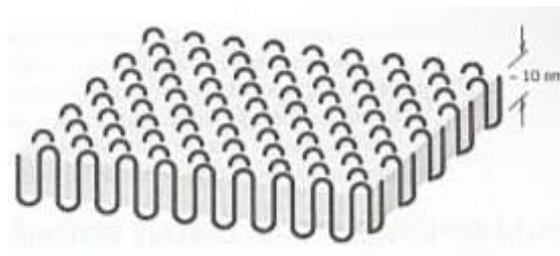


Figura 16 – Estrutura de cadeia dobrada

Fonte: CALLISTER (2012)

A esferulita é um grande agregado de cristais primários (cristalitos) dispostos como tais cadeias dobradas que estendem radialmente para fora a partir de um ponto de nucleação.

A estrutura esferulítica geralmente aparece quando a cristalização é conduzida no estado viscoso e/ou durante resfriamento rápido (VARGA, 1992). Na cristalização de uma película de polipropileno, pode-se observar, empregando a técnica microscopia de luz polarizada, o desenvolvimento de formações semelhantes a discos birefringentes sobre núcleos de cristais formados aleatoriamente, que crescem radialmente a taxa constante sob condições isotérmicas. Quando elas entram em contato umas com outras, as frentes de crescimento das esferulitas resultam em uma multiplicidade de formações poligonais limitadas de maneira distintas por outra esferulita. Um padrão de cruz-de-malta aparece no interior de cada esferulita, conforme pode ser observado pela Figura 17. Vale dizer que os contornos foram realçados por tratamento de imagem para facilitar a visualização.

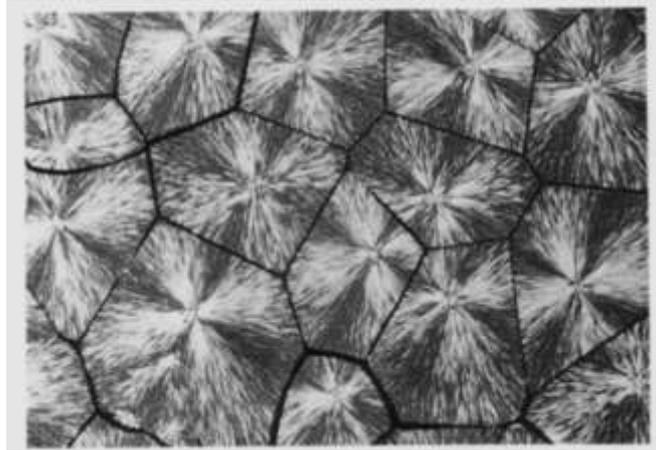


Figura 17 – Esferulitas α polipropileno observadas por microscopia de luz polarizada

Fonte: VARGA (1992)

Conforme pode ser observado na Figura 18, cada esferulita é na realidade composta por uma infinidade de cristais lamelares, podendo ser α , β e γ , envoltos por uma fase amorfa. Da mesma forma, a região de interface interesferulítico, também contém pequenas porções de material amorfo.

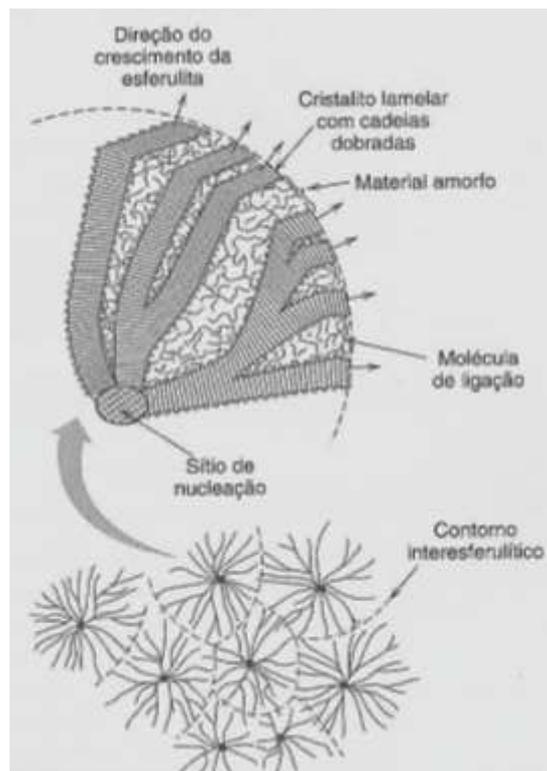


Figura 18 – Detalhes de uma esferulita

Fonte: CALLISTER (2012)

No caso de filmes finos, as extremidades das estruturas ovais (esferulitas) que se encontram na superfície, dão origem a estruturas lembrando crateras na superfície do filme, as quais são produzidas durante o processo de estiramento do filme (LAIHONENN, 2005).

Essas fraturas iniciadas nos limites das esferulitas, não se desenvolvem como espaços vazios, mas se expandem ao longo da superfície do filme e são rodeadas por anéis de material fibrosos provenientes das regiões interesferulíticas.

O intercalamento de regiões esféricas e fibrosas na superfície dos filmes de iPP são responsáveis pela rugosidade observada neste tipo de filme. Tal característica é útil durante o processo de impregnação de capacitores de potência por facilitar a penetração do óleo por entre os filmes. Essa rugosidade é construída pela transformação completa das esferulitas β em esferulitas α , durante o processo de estiramento do filme.

2.3.3 – Propriedades físico-químicas do polipropileno

As propriedades físico-químicas típicas do PP são dependentes basicamente da isotaticidade, do peso molecular e sua distribuição, da cristalinidade e do tipo e quantidade de comonômeros agrupados (TRIPATHI, 2002). Além disso, assim como outros termoplásticos, o PP é um material viscoelástico, conseqüentemente suas propriedades mecânicas são fortemente dependentes do tempo de exposição a determinado estresse, temperatura e o tipo do estresse aplicado.

A. Propriedades térmicas

A transição vítrea do PP está localizada numa faixa de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TRIPATHI, 2002) e depende da taxa de aquecimento empregada. Já a temperatura de fusão se encontra entre $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, e também depende da taxa de aquecimento, enquanto a temperatura de cristalização se encontra entre $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Uma das grandes vantagens da aplicação do polipropileno em materiais e equipamentos elétricos, como capacitores, é sua baixíssima condutividade térmica, que se encontra na faixa de $0,22\text{ W/m.K}$ medida à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Outra importante observação sobre o comportamento térmico do polipropileno, diz respeito à máxima temperatura de trabalho, a qual é definida da seguinte maneira:

- Mede-se a resistência à tração do material antes e após o envelhecimento;
- A máxima temperatura de operação será aquela em que após o envelhecimento, a resistência à tração reduzir à metade do valor inicial.

Desta forma, a máxima temperatura de utilização do PP é de 100 °C (IEC 216, 1998).

Como uma regra geral, um aumento de 10 °C na temperatura de utilização é equivalente a uma redução de uma década no tempo de utilização, sendo assim, se a temperatura de utilização máxima contínua do PP for de 110 °C, ele deverá se degradar em 10.000 horas (TRIPATHI, 2002).

A Tabela 2 apresenta um resumo das principais propriedades térmicas do polipropileno.

Tabela 2 – Características térmicas do PP
Fonte: TRIPATHI (2002)

Calor Específico à 23 °C [J/g °C]	1,68
Calor Específico à 100 °C [J/g °C]	2,10
Condutividade Térmica à 20 °C [W/m K]	0,22
Coefficiente de expansão térmica [/ °C] de 20 – 60 °C	10×10^{-5}
Coefficiente de expansão térmica [/ °C] de 60 – 100 °C	15×10^{-5}
Coefficiente de expansão térmica [/ °C] de 100 – 140 °C	21×10^{-5}

B. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do PP dependem de fatores como temperatura de operação, cristalinidade, tensão mecânica aplicada e massa molar. Resultados de ensaios (VARGA, 1992) indicam que aumento na massa molar (mantendo-se todos os demais parâmetros estruturais similares) leva à redução da máxima tensão do ponto de ruptura mecânica, rigidez, dureza e ponto frágil.

Como o PP é um material viscoelástico, as suas propriedades mecânicas são fortemente dependentes do tempo, da temperatura, da amplitude e tipo de tensão aplicada (alternada ou contínua). A rigidez ou o módulo elástico aparente de todos os plásticos, como o PP, reduz com o tempo sob carga, devido aos processos de relaxação de tensão e deformação ou com o aumento da temperatura. Em outras palavras, o efeito do tempo e da temperatura sobre as propriedades mecânicas é indissociável (BRYDSON, 1999).

A Tabela 3, traz algumas das propriedades mecânicas mais importantes do polipropileno homopolímero, como o caso do iPP.

Tabela 3 – Características mecânicas do PP à temperatura ambiente
Fonte: TRIPATHI (2002)

Gravidade Específica	0,90 – 0,91
Módulo de Tração [GPa]	1,14 – 1,55
Limite de Resistência à Tração [MPa]	31,0 – 41,4
Limite de Escoamento [MPa]	31,0 – 37,2
Alongamento na Ruptura (%)	100 – 600

Uma observação importante sobre o caso específico do iPP empregado em capacitores, é que suas propriedades mecânicas são alteradas por um processo de pré-deformação, conhecido como estiramento, o qual lhe confere melhor resistência mecânica à tração no sentido do estiramento do material. Esta resistência é importante durante o processo de bobinamento das unidades capacitivas.

Ao longo do processo de estiramento, que deve ocorrer durante o resfriamento/enrijecimento do material, as cadeias moleculares deslizam-se umas em relação às outras, ficando altamente orientadas, o que é responsável pelas características anisotrópicas do filme de iPP utilizado em capacitores de potência.

Outro ponto relevante acerca do comportamento mecânico do iPP foi avaliado por (ZHENG ET AL., 2004). Os resultados das técnicas de DSC e DRX indicaram que a morfologia do material variou de acordo com o tempo de vibração mecânica, a frequência de vibração mecânica, taxa de resfriamento e temperatura de fusão. Foi verificado que a cristalinidade reduziu com o

aumento do tempo de exposição à vibração. Por outro lado, Os resultados mostram que o tratamento por vibração melhorou a perfeição de parte dos cristais α -IPP, enquanto outras partes destes mesmos cristais permaneceram menos perfeitas.

C. Propriedades elétricas

No que tange às propriedades elétricas, por se tratar de um hidrocarboneto não polar, o PP possui excelentes características dielétricas, sendo muito empregado em diversos equipamentos como isolante elétrico.

A Tabela 4 apresenta as principais propriedades elétricas do polipropileno homopolímero.

Tabela 4 – Propriedades elétricas do PP
Fonte: TRIPATHI (2002)

Permissividade relativa a 100 Hz	2,3
Permissividade relativa a 1 MHz	2,3
Fator de perda a 100 Hz (10^{-4})	0,7
Fator de perda a 1 MHz (10^{-4})	2
Resistividade volumétrica (Ω .cm)	$> 10^{15}$
Resistividade superficial (Ω)	10^{14}
Rigidez dielétrica (kV/mm)	140

Como pode ser observado, assim como o polietileno, em geral, o PP apresenta alta resistividade volumétrica, baixa constante dielétrica e fator de potência insignificante. Todavia, todas estas propriedades são substancialmente afetadas pela temperatura, frequência do campo elétrico, impurezas, densidade de pontos fracos mecânicos (imperfeições), etc (GADOUM, GOSSE & GOSSE, 1995).

Além disso, o trabalho conduzido por KAHOU LI (2013) relata a relação entre temperatura, estrutura morfológica e propriedades dielétricas de filmes de polipropileno isotático bi orientado. As propriedades dielétricas foram avaliadas pela espectroscopia de impedância mostrando que estas estão diretamente relacionadas à morfologia cristalina do material.

Outra questão relacionada às propriedades elétricas do PP, é que elas não dependem da temperatura de fusão. No entanto, certos aditivos podem ter

um efeito adverso sobre elas. As propriedades elétricas do PP também não são afetadas por imersão prolongada na água, devido ao seu baixo coeficiente de absorção.

Por fim, observa-se que a estrutura cristalina, assim como tamanho da esferulita e plastificação também podem alterar algumas das propriedades elétricas importantes para o desempenho do PP como material dielétrico.

2.3.4 – Degradação do polipropileno

Assim como a maioria dos materiais poliméricos, o polipropileno possui grande sensibilidade à oxidação devido ao grupo lateral metil, o qual pode se decompor com a elevação da temperatura. A velocidade do processo degenerativo dependerá da presença de O₂, da temperatura e da quantidade de estabilizantes. A oxidação conduz à fragilização, fraturas na superfície, descoloração e perda de propriedades mecânicas e óticas, que, inevitavelmente, também conduzem a perda de propriedades térmicas e elétricas (TRIPATHI, 2002).

A degradação pode se iniciar já no processamento do PP, devido às altas temperaturas. Este processo de degradação pode ser acelerado por contato com certos metais. Todas as classes comerciais de PP são incorporadas com estabilizadores que dão proteção contra a oxidação durante o processamento. Estabilizadores também fornecem proteção durante condições normais de serviço.

O mecanismo de oxidação térmica do PP ocorre por meio da formação de radicais livres que reagem com o oxigênio do meio ambiente para produzir peróxidos. Pode também ocorrer devido à radiação UV ou a presença de resíduos de metal. Antioxidantes primários inibem a reação de oxidação através da combinação com os radicais livres. Compostos inibidores fenólicos impedidos [hidroxitolueno butilado (BHT)] são geralmente utilizados como antioxidantes primários.

Muito embora a oxidação seja a forma mais comum de degradação do polipropileno, esta não deveria ser grande preocupação em capacitores de potência, uma vez que o processo fabril destes equipamentos reduz

consideravelmente a presença de oxigênio junto ao filme de polipropileno. Entretanto, conforme os estudos conduzidos por GADOUM, GOSSE & GOSSE (1995, 1997), a ocorrência de descargas parciais geradas no interior dos capacitores podem acelerar a degradação do filme de polipropileno, pois, tal fenômeno produziria radicais livres a partir de substâncias presentes no óleo impregnante, em seus aditivos ou até em algumas impurezas, tais como água ou oxigênio solubilizado. De maneira geral, a degradação do PP se inicia a partir da formação destes radicais livres, R°.

Os radicais R° são originados de moléculas mais propícias à oxidação (ou redução) nos eletrodos devido à ação de um campo elétrico. Esses radicais podem reagir diretamente com o polímero ou passar por reações químicas subsequentes produzindo os radicais R° (GADOUM, GOSSE & GOSSE, 1995).

Outro ponto importante a se comentar é que mesmo substâncias não polares podem ser absorvidas pelo PP (quando submetido à temperaturas acima da ambiente) podendo causar inchamento, amolecimento e fissuras superficiais. De modo geral, temperaturas elevadas podem prejudicar consideravelmente a resistência a ataques químicos dependendo do ambiente de exposição. Até 60 °C, o PP é resistente a muitos solventes, mas hidrocarbonetos aromáticos e halogenados, gorduras, óleos e ceras causam inchamento do material. (GEBURTING & WACHTENDORF, 2010)

Quanto maior o grau de cristalinidade do PP, maior é a sua resistência a ataques químicos. Conseqüentemente, homopolímeros do PP tem mais resistência química do que material copolímero do PP.

No que diz respeito exclusivamente à degradação devido à aplicação de campos elétricos de diversas intensidades e frequências, os estudos se restringem aos trabalhos conduzidos pelo LIMAT (Universidade de Bolonha) (MONTANARI, GHINELLO AND FABIANI, 1998). Todavia, os estudos não avaliaram alterações físico-químicas do filme de polipropileno.

2.4 – Condução elétrica em materiais poliméricos

O mecanismo de ruptura dielétrica em polímeros é diretamente ligado ao processo de condução elétrica no interior do material, o qual é influenciado por

diversos fatores como geometria dos eletrodos, material, temperatura e campo elétrico (LAIHONEN, 2005; KU & LIEPINS, 1987; DISSADO & FOTHEGILL, 1992).

De maneira geral, o estabelecimento de uma corrente elétrica no interior de um material dielétrico ocorre por meio do movimento de portadores de cargas como resposta à presença de campo elétrico externo. Semelhante a outros materiais, a amplitude desta corrente ôhmica é proporcional ao valor do campo aplicado. Devido a sua amplitude ($\sim 10^{-9}$ A), estas correntes podem ser confundidas com a corrente de polarização, que possui tempos longos de decaimento e correntes superficiais.

Conforme a teoria de bandas (DISSADO AND FOTHEGILL, 1992), há uma grande lacuna (*gap*) de energia entre as bandas de valência e condução no interior da camada polimérica, da ordem de 7,0 a 10,0 eV. Estes altos valores energéticos, no entanto, são observados somente para cadeia polimérica formada por monômeros perfeitamente espaçados, onde não haja defeitos. Nestes casos, são necessários altos valores de energia (térmica ou elétrica) para que se consiga arrancar um elétron da banda de valência para a banda de condução, e haja o estabelecimento de uma corrente de condução no interior do material.

Na prática, as cadeias poliméricas, sejam na fase amorfa ou cristalina, não apresentam estruturas perfeitas, havendo irregularidades ao longo das cadeias, chamadas de defeitos estruturais, causados por falhas durante a síntese do polímero. A Figura 19 mostra o comportamento da banda de energia para o caso da cadeia perfeita e para os pontos fracos.

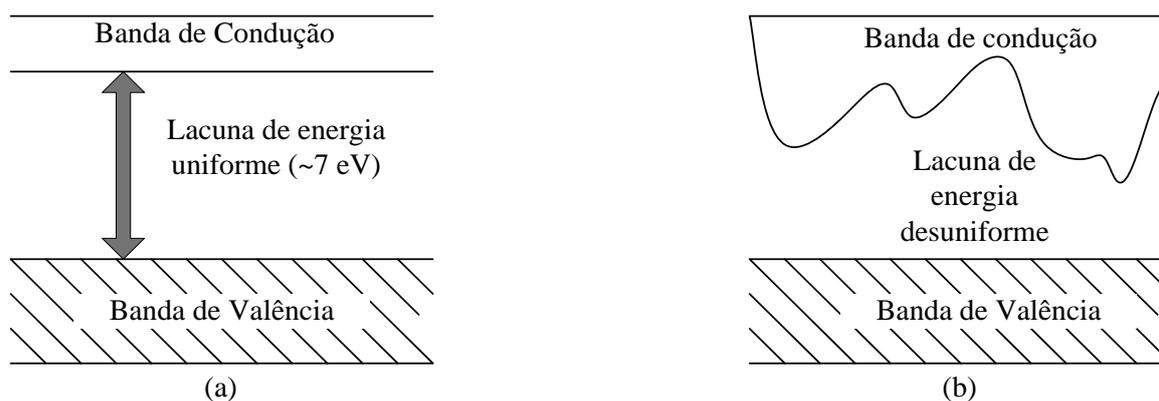


Figura 19 - (a) Diagrama da lacuna de energia para uma cadeia cristalina polimérica ideal; (b) Diagrama da lacuna de energia num ponto fraco da cadeia polimérica.

Fonte: Autor

Devido a estes defeitos estruturais, como os observados em finais de cadeias, regiões interfaciais e pontos de contaminação, é necessário menor valor de energia térmica/potencial para o estabelecimento de uma corrente de condução no interior do material (KU AND LIEPINS, 1987).

2.5 – Mecanismos de ruptura dielétrica dos polímeros

Resumidamente, a ruptura dielétrica de materiais poliméricos inicia-se com a presença de elétrons na banda de condução provenientes de pontos fracos e interfaces do material com o eletrodo. Com o aumento do campo elétrico externo, estes elétrons são acelerados, alcançando energia cinética suficiente para colidir com elétrons da banda de valência, os quais podem, assim, passar à banda de condução. Desta forma, se um número suficientemente grande de elétrons inicia este processo, o efeito se multiplica pelo material e uma avalanche de elétrons ocorre localmente, ocasionando a ruptura do material (BLYTHE AND BLOOR, 2005).

A ruptura dielétrica em materiais poliméricos vem sendo estudada ao longo das últimas décadas sem, contudo, obter respostas claras acerca dos processos que conduzem determinada amostra de polímero à ruptura dielétrica.

Além disso, da mesma forma que os processos de condução elétrica, o mecanismo de ruptura é afetado pela estrutura físico-química do material, defeitos, interfaces, impurezas, assim como quantidade de armadilhas disponíveis e portadores de carga (KU & LIEPINS, 1987) presentes no material. Além de ser um processo complexo, que não envolve somente transferência de carga dentro do polímero, mas também a injeção de portadores pelo eletrodo, o processo é estocástico, ou seja, depende estatisticamente da condição de cada amostra individual (BLYTHE & BLOOR, 2005).

Assim, não obstante a estas observações, os principais mecanismos de ruptura dielétrica observados em materiais poliméricos são:

- Ruptura elétrica;
- Ruptura térmica;
- Ruptura eletromecânica; e
- Ruptura por descargas em gases.

Desta forma, na sequência, será feita uma abordagem em torno de cada um dos mecanismos listados, com exceção da ruptura por descargas em gases, por não se tratar de mecanismo comum observado em filmes poliméricos, uma vez que estes, raramente apresentam vazios gasosos em seu interior.

2.5.1 – Ruptura elétrica

A ruptura elétrica ou eletrônica está associada basicamente à determinação de um campo elétrico crítico responsável por iniciar um processo de avalanche ou tunelamento de elétrons num dado material. No caso, específico de polímeros, ainda há uma grande dificuldade (BLYTHE & BLOOR, 2005; KU & LIEPINS, 1987; DISSADO & FOTHEGILL, 1992) em se explicar física e matematicamente os mecanismos responsáveis pela ocorrência do fenômeno elétrico.

Entretanto, os estudos realizados até o momento indicam dois tipos principais de ruptura elétrica: a Ruptura Zener e a ruptura por avalanche de elétrons. A Ruptura Zener ocorre em junções de materiais semicondutores, onde elétrons são retirados da banda de valência pelo processo de

tunelamento ao se aplicar um valor de campo elétrico grande suficiente para iniciar o processo. Todavia, em materiais poliméricos, cujo “gap” de energia entre a banda de valência e a banda de condução é de valores superiores a 7 eV, seria necessário à aplicação de campos elétricos superiores a 10^{10} V/m para que houvesse uma ruptura do tipo Zener. Entretanto, na prática, se observa que a ruptura do material ocorre por outros processos antes que esses valores de campo elétrico sejam atingidos.

Já a ruptura elétrica por avalanche de elétrons ocorre ao se aplicar um determinado campo elétrico capaz de acelerar elétrons da banda de condução até adquirirem energia cinética suficiente que, por colisão, é transferida para a matriz, arrancando elétrons de valência que não conseguem se recombinarem imediatamente. Este processo leva ao aparecimento de uma corrente elétrica que pode crescer rapidamente com a multiplicação das colisões entre elétrons, causando danos irreversíveis (DISSADO & FOTHEGILL, 1992).

Contudo, em condições ideais, devido à sua configuração eletrônica, não há elétrons livres presentes na estrutura de um dado material polimérico para se iniciar um processo de avalanche (DISSADO & FOTHEGILL, 1992). Todavia, em altas temperaturas ou em polímeros contendo pontos fracos, o número de elétrons em estados excitados e na banda de condução pode ser acelerado por um campo elétrico externo, levando-os a adquirirem energia suficiente para passarem a banda de condução, conforme identificou Fröhlich (BLYTHE AND BLOOR, 2005). Além disso, mecanismos extrínsecos, como a injeção de elétrons pelos eletrodos, contribuirão para o processo.

Em seus estudos, Fröhlich considerou a hipótese de haver um nível energético baixo (~ 1 eV) intermediário entre a banda de valência e a banda de condução, chamados de níveis de impurezas, responsáveis pela doação de elétrons para a banda de condução. Além disso, ele avaliou também a existência de um conjunto de armadilhas de elétrons espalhados logo abaixo da banda de condução, conforme mostrado pela Figura 20.

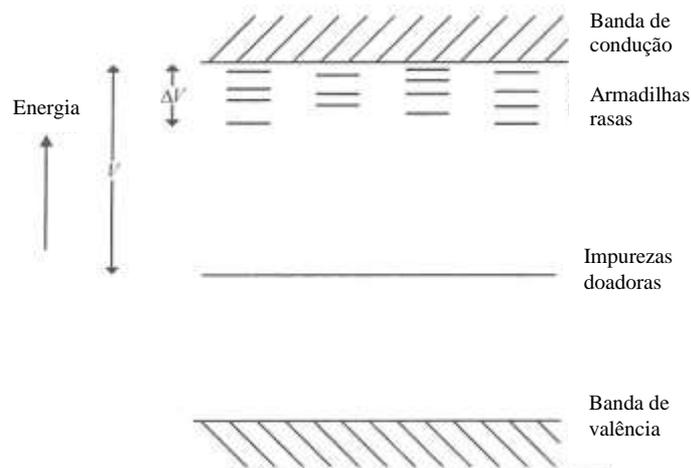


Figura 20. Modelo de níveis energéticos proposto por Frohlich.

Fonte: BLYTHE AND BLOOR (2005).

Assim, aplicando-se um campo elétrico E , a energia é transferida diretamente aos elétrons de condução a uma taxa de variação de energia por volume definida pela Equação (6).

$$W = jE \quad (6)$$

Onde j é a densidade de corrente

Supondo que cada elétron (carga e , massa m) é acelerado na direção do campo elétrico por um tempo médio de τ entre colisões, em que os valores da energia são completamente aleatórios, então a velocidade de deriva média dos elétrons será:

$$v_d = -(eE/m)\tau. \quad (7)$$

Neste caso, a densidade de corrente devido ao movimento de todos os elétrons de condução será $ne^2E\tau/m$, e conseqüentemente:

$$W = \frac{e^2\tau nE^2}{m} \quad (8)$$

Além disso, Fröhlich tomou emprestado da teoria de semicondutores, a concentração de elétrons de condução (n), a ser considerada, uma vez que este dado não está facilmente disponível para materiais poliméricos.

$$n = C(T)e^{-U_b/2kT} \quad (9)$$

Onde U_b é o valor da energia de banda.

$C(T)$ é um fator que depende da densidade efetiva de estados na banda de condução e que varia lentamente com a temperatura. Assim, substituindo n na Equação 8:

$$W = \frac{e^2 \tau E^2}{m} C(T) e^{-U_b/2kT} \quad (10)$$

Desta forma, a energia obtida do campo elétrico será rapidamente dividida entre os elétrons de condução e armadilhas através de colisões elétron-elétron.

Considerando-se que parte da energia dos elétrons será perdida para a estrutura molecular através da captura destes pelas armadilhas, torna-se necessário também obter a concentração destas, a qual será dada por:

$$n_t = C_t(T) e^{(-U_b - \Delta U_b)/2kT} \quad (11)$$

Onde $C_t(T)$ é a densidade de estados de armadilhas de elétrons que também varia lentamente com a temperatura.

Conseqüentemente, se for assumida uma alta densidade de armadilhas, a concentração de elétrons aprisionados excederá a concentração de elétrons de condução, e neste caso, os elétrons perderão energia para a rede a uma taxa de:

$$B = hvP(e^{\frac{hu}{kT}} - 1)^{-1} C_t(T) e^{(-U_b - \Delta U_b)/2kT} (e^{\frac{hu}{kT_0}} - \frac{hu}{kT} - 1) \quad (12)$$

Onde hu é a energia emitida por um phonon na frequência u , P é a probabilidade de ocorrência de uma transição de elétron e T_0 é a temperatura de inicial.

Desta maneira, considerando que τ e P dependem muito pouco da temperatura, as equações (10) e (12) propostas por Fröhlich indicam que as taxas de ganho e perda de energia por elétrons capturados por armadilhas, dadas, respectivamente por W/n_T e B/n_T , variam com a temperatura como indicado pela Figura 21 (n_T é a concentração de elétrons para cada temperatura de análise).

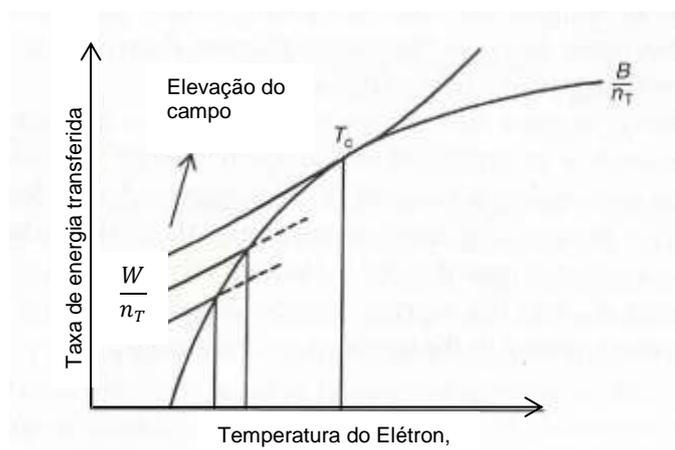


Figura 21 – Curvas de transferência de energia para o aumento do campo elétrico, mostrando a temperatura crítica de fuga dos elétrons.

Fonte: BLYTHE & BLOOR (2005)

A Figura 21 indica que para baixos valores de campo elétrico, haverá uma temperatura de equilíbrio, em que a energia provinda do campo elétrico será balanceada pela energia perdida para a rede. Todavia, há um valor de campo elétrico crítico (E_c) acima do qual não é possível mais este balanceamento, onde se iniciará o processo de condução e ruptura dielétrica.

Este valor do campo é estimado pela Equação (13), a qual prevê um decréscimo do campo crítico com a elevação da temperatura, fato que é explicado fisicamente pelo aumento de elétrons de condução em comparação com o número de armadilhas.

$$E_c \sim e^{\Delta U_b / 4kT_0} \quad (13)$$

Muito embora a teoria proposta por Fröhlich possa ser comprovada, particularmente para polímeros amorfos (VON HIPPEL & MAUER, 1941), a anisotropia em polímeros semicristalinos confere a estes, comportamentos de ruptura elétrica específicos não contabilizados pela teoria de ruptura elétrica proposta.

Além disso, estudos mostram que há diferenças na rigidez dielétrica de um material, de acordo com a direção cristalográfica considerada (COOPER, R., GOSSART, D. T. & WALLACE, A. A., 1941; DAVISSON, 1961). Outro trabalho (WAGNER, 1975) mostrou também que o caminho preferencial para a descarga elétrica segue regiões de contornos das esferulitas. Neste estudo foram feitas uma série de observações utilizando a microscopia de luz polarizada para mostrar os locais de ocorrência da ruptura dielétrica para o polietileno e o polipropileno.

2.5.2 – Ruptura eletromecânica

Segundo DISSADO & FOTHEGILL (1992), a ruptura eletromecânica ocorre devido à atração eletrostática entre os eletrodos, os quais, por compressão, causam uma redução na espessura do dielétrico. Esta compressão é dependente do módulo de Young do material polimérico, que por sua vez está associada com a viscosidade do polímero.

Esta força de atração Coulombiana entre os eletrodos é imposta pela tensão elétrica. Se a deformação causada for suficientemente grande, ou seja, a distância entre os eletrodos for reduzida, o campo elétrico local pode aumentar a ponto de ultrapassar o máximo suportado pelo material, ocorrendo a ruptura (BLYTHE & BLOOR, 2005; KU & LIEPINS, 1987)

A força de atração F entre os eletrodos é dada pelo diferencial da energia U armazenada no sistema em relação à espessura d do dielétrico à uma diferença de potencial V constante, conforme Equação (14):

$$F = \left(\frac{\partial U}{\partial d} \right)_V = \frac{\partial}{\partial d} \left(\frac{1}{2} CV^2 \right)_V \quad (14)$$

Considerando uma capacitância C de um capacitor de placas paralelas (área da seção S e permissividade relativa ϵ_r), tem-se que a força de compressão por unidade de área será dada pela Equação (15):

$$\frac{F}{S} = -\frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_r\left(\frac{V}{d}\right)^2 \quad (15)$$

No equilíbrio, a força de atração é balanceada pela força de restauração elástica, conforme representado pela Equação (16):

$$\frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon_r\left(\frac{V}{d}\right)^2 = Y\ln\frac{d_0}{d} \quad (16)$$

Y é o módulo de Young para o material dielétrico e d_0 é a espessura inicial do material. Resolvendo esta Equação para “ d ”, é possível obter a espessura de equilíbrio do dielétrico para uma dada tensão elétrica.

Assim, para um determinado valor de V (*diferença de potencial*), $d^2\ln\frac{d_0}{d}$ apresenta seu valor máximo em $d/d_0 = \exp(-1/2) \approx 0,6$, ou seja, nenhum valor real de V produz uma situação estável para valores de d/d_0 inferiores a 0,6. Desta maneira, para uma determinada espessura de equilíbrio, qualquer elevação da diferença de potencial produzirá um colapso eletromecânico. Assim resolvendo a equação 16, o campo elétrico crítico calculado por:

$$E_c = \left(\frac{Y}{\epsilon_0\epsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Isto quer dizer que o maior campo elétrico a ser aplicado será:

$$E_a = \frac{V_c}{d_0} = \frac{d}{d_0}E_c \approx 0,6\left(\frac{Y}{\epsilon_0\epsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Assim, a ruptura eletromecânica pode ser considerada como uma intervenção mecânica na falha elétrica em polímeros. Contudo o efeito

mecânico desempenha um papel secundário, pois a falha, em si, ocorre eletricamente.

STARK & GARTON (1955) comprovaram que a Equação (18) tem sucesso na explicação da baixa rigidez dielétrica para muitos materiais borrachosos e diversos materiais plásticos em alta temperatura. Por outro lado, BUDENSTEIN (1980) mostrou que para materiais como o polietileno reticulado (XLPE), onde não há variação significativa do módulo de Young com o aumento da temperatura, a rigidez dielétrica permanece praticamente inalterada.

2.5.3 – Ruptura térmica

Da mesma forma como ocorre na ruptura eletromecânica, aonde o efeito mecânico conduz a uma falha elétrica, a ruptura térmica segue comportamento semelhante.

Ao se fornecer energia térmica a uma determinada amostra, o aquecimento produzido leva ao aumento exponencial da condutividade elétrica, uma vez que um número maior de portadores de carga estará disponível para condução (DISSADO & FOTHEGILL, 1992). Se haverá ou não o processo de ruptura elétrica, dependerá da taxa de dissipação térmica do material. Desta forma, o balanço térmico pode ser expresso para um campo elétrico em corrente contínua pela Equação (19)

$$\sigma E^2 = C_v \frac{dT}{dt} + \text{div}(k \text{ grad } T) \quad (19)$$

Onde as condutividades elétrica e térmica são dadas por σ e k , respectivamente, e C_v é o calor específico a volume constante do material.

Entretanto, a solução desta equação não é possível, pois σ , C_v e k são todos dependentes da temperatura. Soluções aproximadas podem ser obtidas considerando-se a temperatura constante para um dielétrico semi-infinito. Nestes casos, observa-se que a temperatura do ponto mais quente do dielétrico varia com o tempo para diferentes tensões elétricas aplicadas, conforme Figura 22. Pode-se notar que existe uma tensão V_c acima da qual a temperatura cresce indefinidamente. Este fato irá reduzir a rigidez dielétrica

intrínseca até a ocorrência da ruptura elétrica, a menos que a fusão ou decomposição química ocorra anteriormente.

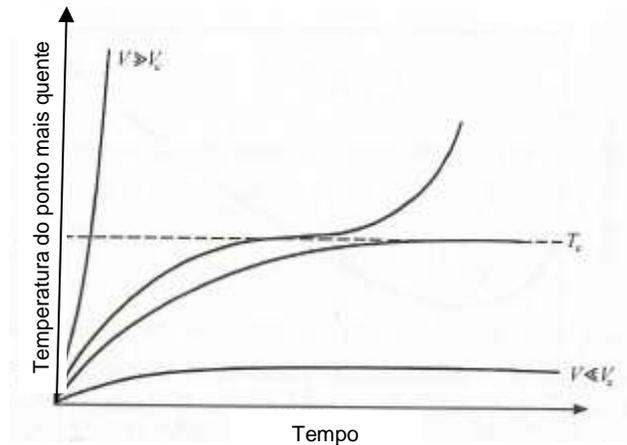


Figura 22. Curvas de aquecimento calculadas para tensão aplicada em um dielétrico infinito, mostrando a temperatura crítica de ruptura.

Fonte: KU & LIEPINS (1987)

Verifica-se também que V_c é independente da espessura do material, pois, muito embora o aumento da espessura reduza o campo elétrico, ao mesmo tempo dificultará a dissipação do calor interno por condução térmica.

Assim, constata-se que a ruptura térmica em polímeros está mais sujeita a ocorrer em ambientes de alta temperatura onde a condutividade elétrica do material é crítica, como o caso do Nylon-6,6 acima de 90 °C, ou em materiais sujeitos a campos elétricos de alta frequência onde a taxa de dissipação térmica, devido a processos de relaxação dipolar podem ser elevadas.

2.6 – Influência da morfologia na ruptura dielétrica de polímeros

A natureza complexa dos polímeros semicristalinos, compostos parcialmente por regiões cristalinas e amorfas, faz com que cada material apresente comportamento distinto do outro. Aspectos como o comprimento da cadeia polimérica, ordem, orientação, presença de impurezas, blendas, etc, são responsáveis por alteração das propriedades mecânicas e óticas. Da mesma forma, aspectos como a cristalinidade, interface, impurezas, plastificação e tamanho das esferulitas; afetam o comportamento da ruptura

dielétrica (LAIHONEN, 2005; HUI, HENGKUN AND ZIYU, 1991; KAWAHIGASHI, MIYASHITA AND KATO, 1991).

2.6.1 – Influência da cristalinidade

O efeito da cristalinidade no comportamento dielétrico dos polímeros é bastante controverso. Pesquisadores de diferentes partes do mundo têm encontrado resultados distintos, indicando a necessidade de se aprofundar nas investigações sobre o efeito da cristalinidade sobre a rigidez dielétrica.

Para o caso do polietileno de alta densidade (HDPE) a tensão de ruptura dielétrica reduz conforme se eleva o grau de cristalinidade do polímero (KU & LIEPINS, 1987). Este efeito foi visualizado para temperaturas abaixo de 80 °C (Figura 23). Os resultados foram correlacionados à teoria proposta por Fröhlich, em que a redução da cristalinidade beneficia o balanço energético entre energia dissipada por colisões entre elétrons e a “profundidade” das armadilhas, as quais estão mais presentes na fase amorfa.

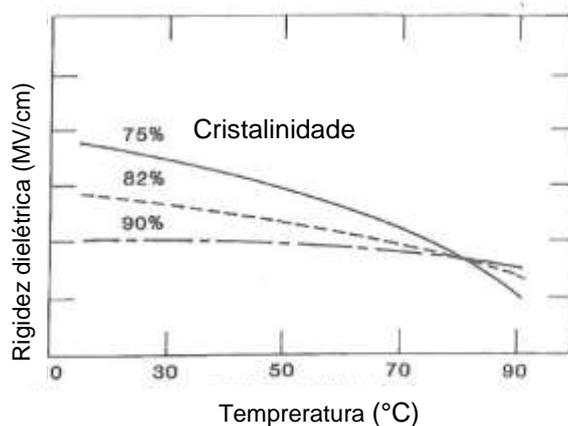


Figura 23 – Efeito da cristalinidade na rigidez dielétrica do HDPE.

Fonte: KU & LIEPINS (1987)

Além disso, estudos com o copolímero acetato de vinil-etileno (EVA) e suas blends mostram que o tamanho dos cristalitos pode influenciar mais que o grau de cristalinidade (KU & LIEPINS, 1987).

Na contramão aos resultados anteriores, as investigações de HUI, HENGKUN & ZIYU (1991), sobre o impacto da temperatura de recozimento na tensão de ruptura dielétrica do PP, indicaram que a cristalinidade pouco

influencia na tensão de ruptura dielétrica. Os resultados mostraram que a tensão elétrica de ruptura está relacionada ao tamanho e distribuição dos microvazios, os quais são dependentes do tratamento térmico.

Já os estudos desenvolvidos por KAWAHIGASHI, MIYASHITA & KATO (1991) indicam que o tempo de impregnação no óleo do PPLP (Papel laminado com Polipropileno) usado em cabos isolados, pode aumentar a cristalinidade do material em até 16%. Os resultados dos ensaios apontaram que para o envelhecimento em óleo isolante a 100 °C por 30 dias, o PPLP teve sua tensão elétrica de ruptura reduzida para a metade. Além disso, foi observado que a tensão de ruptura é ligeiramente menor para o filme novo de 50% de cristalinidade em relação ao filme novo com 36% de cristalinidade. O trabalho também pontua que a orientação dos cristais do PP exerce influência na rigidez dielétrica do material.

Por fim, DISSADO & FOTHEGILL (1992) mostram resultados que comprovam que, ao se aumentar a cristalinidade do PE de 49% para 53% há uma redução da rigidez dielétrica conforme comportamento da probabilidade de falha em função da cristalinidade.

2.6.2 – O efeito das interfaces

De maneira geral há um consenso da comunidade científica (LAIHONEN, 2005; KU & LIEPINS, 1987; DISSADO & FOTHEGILL, 1992) de que quanto maior o tamanho das esferulitas de um dado polímero, menor deverá ser a rigidez dielétrica do mesmo.

DISSADO & FOTHEGILL (1992) mostram que mudanças morfológicas causadas pelo tratamento térmico tornam os contornos das esferulitas do polietileno melhor definidos, determinando com maior precisão as interfaces com outras esferulitas e com a fase amorfa.

Já LAIHONEN (2005) verificou que a melhor definição das regiões interfaciais leva a redução da tensão de ruptura do material polimérico. Em seus ensaios laboratoriais, ela notou que a ruptura ocorre quase exclusivamente pela região interfacial. Sendo que regiões de interface de impurezas e defeitos estruturais apresentariam o mesmo efeito.

Da mesma forma, KOLESOV (1980) mostrou que os canais de ruptura dielétrica ocorrem preferencialmente nas regiões interfaciais das esferulitas. Neste estudo, pôde ser verificado que mesmo com a redução do campo elétrico pelo aumento da espessura do filme, o aumento do tamanho das esferulitas e consequente aumento da região de interface, reduzem a rigidez dielétrica do material. Este efeito encontra sustentação pela teoria de bandas, onde é visto que regiões interfaciais atuam como pontos fracos, em que a lacuna de energia entre as bandas de condução e valência é desuniforme, podendo haver pontos de baixo valor energético. A Figura 24 mostra o efeito do tamanho da esferulita no comportamento da rigidez dielétrica de filmes de HDPE e PP. Este mesmo efeito foi relatado por GUSTAVINO, (2011)

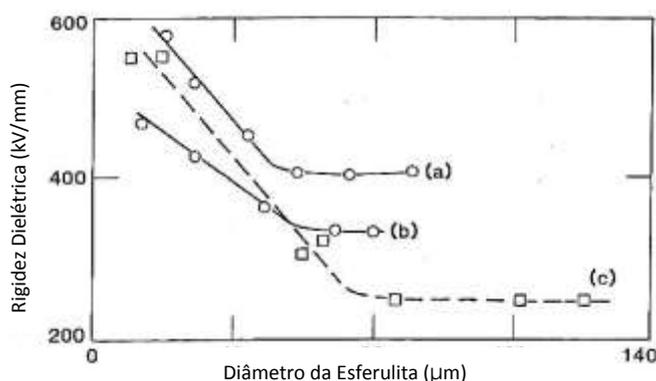


Figura 24 – Tensão de ruptura em função do tamanho da esferulita. a) HDPE, 50 µm; b) HDPE, 77 µm; e c) PP, 80 µm.

Fonte: KOLESOV (1980)

Outro trabalho relevante sobre a influência das interfaces na condução eletrônica nos polímeros, especialmente sobre a corrente de pré-ruptura dielétrica (*pre-breakdown current*) foi realizado por IEDA & MIZUTANI (1986). Neste trabalho foi avaliado tanto o efeito da interface metal-polímero quanto polímero-polímero. Foi verificado que a condutividade do polietileno e o tipo de portador de carga dominante podem ser controlados pela camada do polímero de revestimento. Dependendo do polímero utilizado no revestimento, a condução pode se dar somente por cargas positivas, negativas ou ambas. Desta forma os pesquisadores concluíram que a condução em um isolante é afetada diretamente pelo isolante vizinho.

O trabalho conduzido por OCHIAI, IWASAKI, IEDA & MIZUTANI (1988) empregou a técnica de corrente termicamente estimulada (TSC) para avaliar a condução elétrica de um sistema óleo/polímero, como é o caso dos capacitores de potência. Uma importante observação deste trabalho (OCHIAI, IWASAKI, IEDA & MIZUTANI, 1988) foi de que a maior cristalinidade do HDPE, em relação ao LDPE, leva a menor interação entre o polímero e o óleo. Esta interação óleo-polímero causa o aumento da corrente de carregamento do sistema devido à maior injeção de carga proporcionada por esta interface. Assim, a partir dos resultados dos ensaios desenvolvidos mostrou-se haver uma maior densidade de corrente, J , no sistema óleo/LDPE (polietileno de baixa densidade), comparativamente ao sistema óleo/HDPE (polietileno de alta densidade), mostrando que o grau de cristalinidade atua, neste caso, como inibidor da injeção de cargas pelo óleo.

Importante ponderar também que o efeito das interfaces em polímeros semicristalinos, a diferença entre a condução elétrica da fase cristalina e amorfa leva ao surgimento do efeito Maxwell-Wagner, associado à polarização interfacial que ocorre em sistemas eletricamente não homogêneos.

Quando uma corrente elétrica passa através de interfaces entre dois meios dielétricos diferentes, por causa de suas diferentes condutividades, cargas superficiais se acumulam nas interfaces, e dão origem a uma relaxação de Debye, processo de relaxação sob tensão alternada externa. Este efeito pode ser convenientemente descrito por um circuito equivalente e tem sido amplamente usado para contabilizar as relaxações dielétricas em muitos materiais heterogêneos.

2.6.3 – Influência das impurezas

A presença de impurezas num dado material polimérico se deve, na maioria das vezes, à presença de resíduos e fragmentos de catalisadores ou aditivos normalmente usados durante a síntese. Tais impurezas causam distorção no campo elétrico local no interior de materiais dielétricos reduzindo a rigidez dielétrica naquele ponto.

Tal mudança no campo elétrico é responsável pelo aumento da condutividade elétrica local do material, a qual é proporcional à concentração e distribuição das impurezas pelo material.

Estudos que avaliam a presença de impurezas em polietileno empregado em cabos isolados (CHEN, *Et. al.*, 2009) mostram que o canal de descarga que acontece durante o processo de ruptura elétrica é iniciado a partir das impurezas mais próximas aos eletrodos, sendo na sequência expandido para se formar um cone de descarga elétrica.

No caso de filmes dielétricos, pesquisas desenvolvidas com filmes finos de polimetilmetacrilato (PMMA) (MIYAIRI & ITOH, 2004) indicam, também, que a concentração de impurezas iônicas reduz a rigidez do material em função da temperatura, como pode ser visto na Figura 25, onde “wt%” é a concentração da impureza

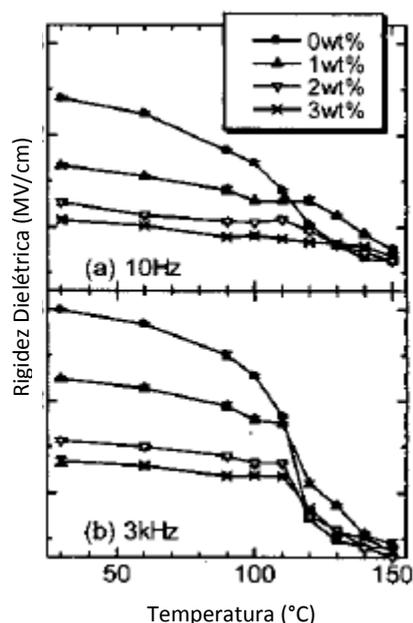


Figura 25 – Influência da temperatura e concentração de impurezas na tensão de ruptura do PMMA.

Fonte: MIYAIRI & ITOH (2004)

Os estudos conduzidos por OCHIAI, IWASAKI, IEDA & MIZUTANI (1988) também avaliaram a influência de impurezas na corrente de carregamento de sistemas óleo/polímero. Foi verificado que portadores de

carga presentes no sistema óleo/polímero são originados na região da superfície do polímero, e estão associados a agentes antioxidantes.

A pesquisa utilizou ácido sulfúrico para extrair antioxidantes do polipropileno. O tratamento químico reduziu a corrente e alterou o espectro do ensaio de TSC.

2.6.4 – O efeito da plastificação

A plastificação, em geral, refere-se a alterações nas propriedades térmicas, mecânicas e mesmo elétricas de um determinado polímero (IMMERGUT & MARK, 1965) causadas por um agente plastificante.

A plastificação geralmente envolve:

- Redução de rigidez dielétrica à temperatura ambiente;
- Redução da transição vítrea;
- Aumento do alongamento à ruptura à temperatura ambiente;
- Aumento da resistência ao impacto para baixas temperaturas de serviço.

A plastificação pode ser realizada de duas formas:

1. Por meio da composição do polímero com um dado composto de baixo peso molecular ou com outro polímero;
2. Através da introdução no polímero original de um co-monômero que reduz a cristalinidade e aumenta a flexibilidade da cadeia.

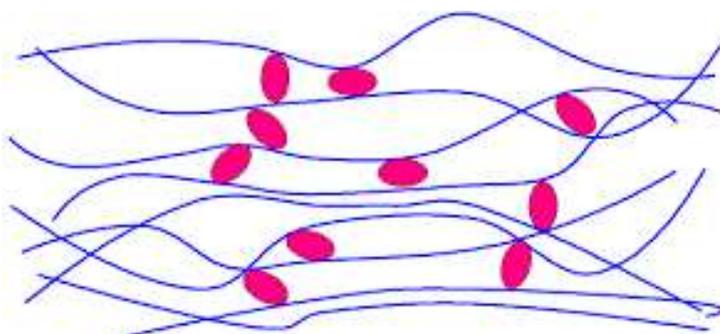


Figura 26 – Representação da plastificação de um polímero. Em azul as cadeias poliméricas e em vermelho um composto de baixo peso molecular.

Fonte: <http://www.gcsescience.com/o59.htm>

Estudos tem demonstrado que a plastificação pode contribuir significativamente para o aumento da cristalinidade em polímeros, conforme se pode observar pela Figura 27 (SHINYAMA & FUJITA, 2008) .

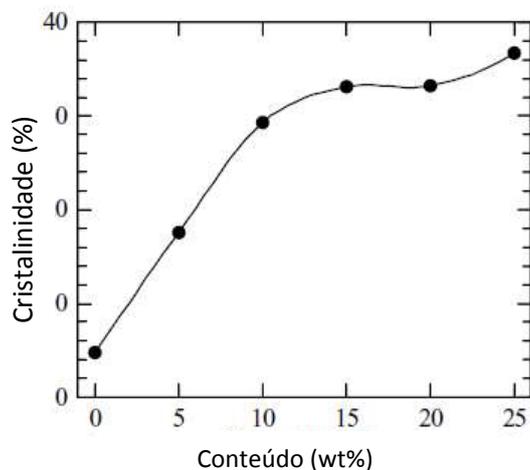


Figura 27 – Alterações na cristalinidade em função da quantidade de plastificante.

Fonte: SHINYAMA & FUJITA (2008)

A respeito da influência da plastificação para as propriedades elétricas, IEDA, SAWA & NAGAO (1975) relatam que devido à redução da temperatura de transição vítrea (T_g) causada pela plastificação, não somente a rigidez dielétrica é afetada. Há também uma mudança nos mecanismos de ruptura dielétrica. Sendo assim, polímeros que, em seu estado natural tinham a ruptura dielétrica caracterizada pelos mecanismos de avalanche de elétrons, com a plastificação, os mecanismos de ruptura térmica e eletromecânica passam a ser dominantes, conforme indica a Tabela 5.

Tabela 5 – Mecanismos de ruptura para diferentes estados moleculares dos polímeros.

Fonte: IEDA, SAWA & NAGAO (1975)

Estado Molecular	Mecanismo de ruptura
Vítreo	Ruptura por avalanche de elétrons
Borrachoso	(a) Ruptura coletiva em dielétricos amorfos;
	(b) Ruptura térmica;
	(c) Ruptura por descargas parciais;
Fluxo plástico	(a) Ruptura térmica;
	(b) Ruptura eletromecânica.

Para o caso do polimetilmetacrilato, foi verificado que a rigidez dielétrica reduz com o aumento da quantidade de plastificante (ARTBAUER, 1995). As investigações também demonstraram que a redução na tensão de ruptura dielétrica pode ser associada à redução na T_g do material conforme este é plastificado. Estes resultados também podem ser observados para a borracha imersa em água por 24 horas onde ocorreu redução de 12 a 29% do valor da tensão de ruptura dielétrica (KU & LIEPINS, 1987).

Já as investigações realizadas com poliestireno utilizado em capacitores, trouxeram constatações importantes sobre os tipos de plastificação, estrutural ou molecular, e seus efeitos sobre a rigidez dielétrica (PRADHAN, et. al, 2007).

Foi observado que a plastificação estrutural, onde o plastificante não consegue penetrar profundamente no material, causa uma redução inicial na rigidez dielétrica, com o aumento da concentração. Entretanto, a partir de uma dada concentração, esta condição se inverte, aumentando a rigidez dielétrica do material.

Já a plastificação molecular, onde o agente plastificante enfraquece as ligações intermoleculares, preenchendo os espaços entre as macromoléculas, há redução quase linear da rigidez dielétrica até certa concentração de plastificante, a partir da qual se mantém constante. Esta ação do plastificante pode estar relacionada ao enfraquecimento da estrutura polimérica, facilitando a concentração e mobilidade de portadores de carga, que levaria ao aumento na condução eletrônica e conseqüente ruptura dielétrica.

2.6.5 – Tamanho das esferulitas

O tipo, formato e tamanho das esferulitas dependem de diversos fatores que vão desde a estrutura molecular primária do polímero, tratamento térmico, presença de agentes nucleantes, peso molecular, plastificação, dentre outros. No caso do HDPE o tamanho das esferulitas pode variar de 5 a 80 μm , enquanto no PP estas podem atingir até 145 μm de diâmetro (KU & LIEPINS, 1987).

De maneira geral, o campo elétrico de ruptura decresce com o aumento no diâmetro das esferulitas, até o ponto em que o diâmetro seja igual à

espessura da amostra. Neste caso, o canal de ruptura é formado nos espaços inter-esferulitas.

No caso específico do PP, há grande diferença nos campos de ruptura para as esferulitas e para as regiões inter-esferulíticas. Para as primeiras o campo médio de ruptura para 90% das amostras é de 540 kV/mm, enquanto que para as regiões de interface não ultrapassa 300 kV/mm. Utilizando técnicas de microscopia eletrônica do XLPE e do PP foi possível verificar que os canais de descargas são iniciados nestas regiões (WAGNER, 1978; MUCCIGROSSO & PHILLIPS, 1978), conforme mostra Figura 28.

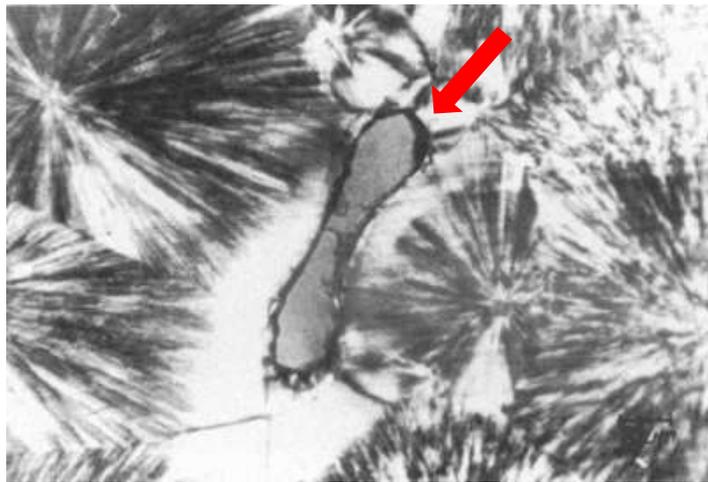


Figura 28 – Canal de descarga localizado entre esferulitas de polipropileno observado por microscopia de luz polarizada.

Fonte: WAGNER (1978)

Os estudos conduzidos por WAGNER (1978) observaram a evidência da formação de fraturas coincidentes com as regiões de interface das esferulitas. Estas fraturas seriam produzidas por processos mecânicos de estiramento e não seriam naturais da microestrutura cristalina. Por acompanharem os contornos das esferulitas, estes pontos de fragilidade mecânica causam também redução da rigidez dielétrica do material à medida que aumentam os tamanhos das formações cristalinas. A Figura 29 mostra estas fraturas em uma amostra de PP.

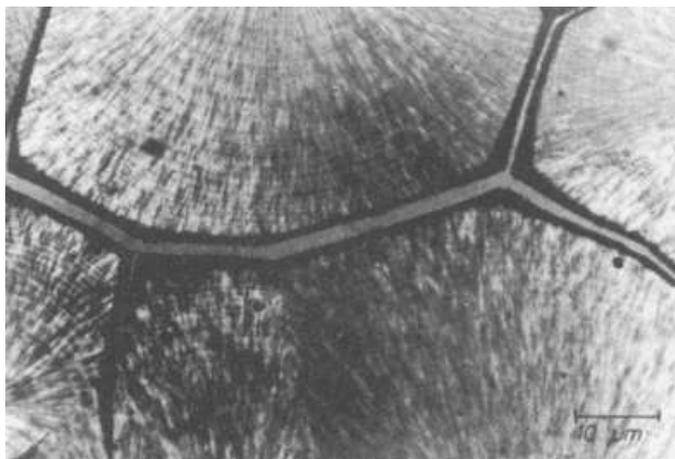


Figura 29 - Fraturas formadas ao longo dos limites das esferulitas de polipropileno que haviam crescido entre lâminas de vidro.

Fonte: (WAGNER, 1978)

2.7 – Relaxação dielétrica e modelagem de materiais dielétricos

Processos de relaxação dielétrica estão associados à polarização/despolarização de diferentes mecanismos de dipolos (elétrons, átomos, moléculas, íons, etc) presentes em dado material dielétrico que deverão ocorrer ao se aplicar um campo elétrico variável no tempo (DANIEL, 1967). Assim, ao se aplicar uma tensão elétrica alternada através de eletrodos, a distribuição de cargas no interior do material também se comportará em função do tempo, dependente dos mecanismos presentes neste material. Como resposta a este comportamento, uma corrente elétrica passa a fluir pelo material durante os processos de polarização/despolarização relacionado a cada mecanismo de dipolo.

A Figura 30 mostra o comportamento geral dos principais mecanismos de dipolos em função da frequência do campo elétrico aplicado.

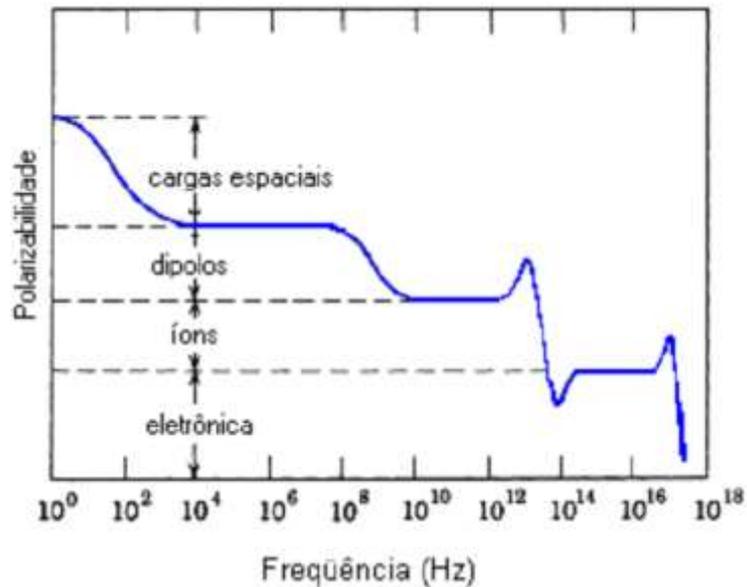


Figura 30 - Representação da variação da polarização em função da frequência (Hz).

Fonte: (KOWALSKI, 2006)

Para o caso de um material dielétrico contendo diversos mecanismos de polarização coexistindo e sem haver interação significativa entre eles, a permissividade do material então é dada como a soma das contribuições individuais de cada mecanismo (JONSCHER, 1996), conforme Equação (20), a qual é dada no domínio da frequência.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \{1 + \sum_l \chi'(\omega) - i \sum_l \chi''(\omega)\} \equiv \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (20)$$

Onde a parte real da susceptibilidade $\chi'(\omega)$ fornece a amplitude da polarização, a parte imaginária $\chi''(\omega)$ está relacionada com as perdas (dissipação de energia) para cada mecanismo l de polarização (LEGUENZA, 2003).

A Figura 31 mostra as curvas da susceptibilidade real e imaginária para alguns processos de relaxação.

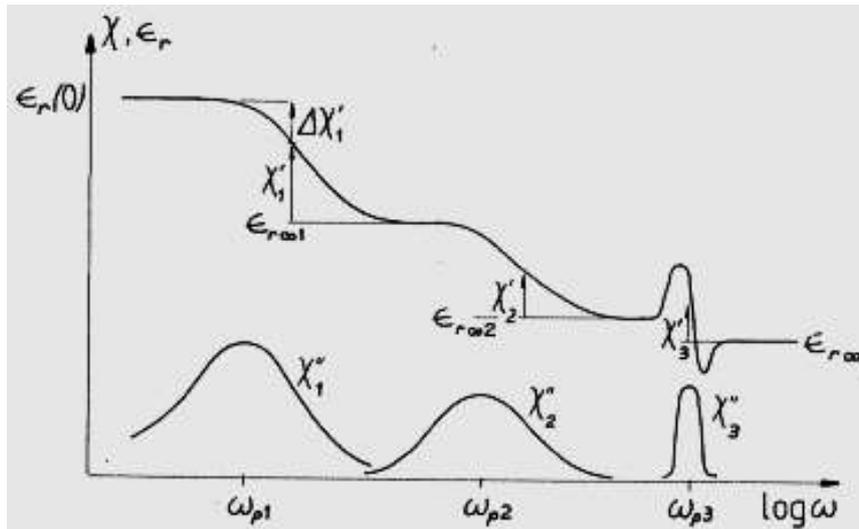


Figura 31 – Representação da dependência das partes real e imaginária da susceptibilidade complexa com a frequência; são mostrados dois processos de relaxação ω_{p1} e ω_{p2} e um processo de ressonância em ω_{p3} .

Fonte: (JONSCHER, 1996)

Da teoria de dielétricos (JONSCHER, 1996 e DANIEL, 1967), a capacitância de um capacitor pode ser calculada em função de sua capacitância geométrica C_0 e a permissividade absoluta do meio. Desta forma, a capacitância será também uma grandeza complexa, composta de uma parte real e uma parte imaginária, correspondentes diretamente às partes real e imaginária da permissividade complexa, conforme Equações (21) e (22).

$$C(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) \quad (21)$$

$$C(\omega) = \frac{\varepsilon_0 A}{d} [\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)] \quad (22)$$

$C'(\omega)$ é a parte real da capacitância que representa o armazenamento e $C''(\omega)$ é a parte imaginária e representa as perdas dielétricas. A razão entre $C''(\omega)$ e $C'(\omega)$ é definida como fator de perdas e calculada como a Equação (23)

$$\text{Tan}\delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (23)$$

De posse de dados de medidas realizadas com a técnica de Espectroscopia de Impedância, podemos estimar os parâmetros elétricos de um circuito RC série que representa o pico de relaxação dielétrica, conforme modelo de Debye (KUMAR & MAHAJAN, 2011).

$$C'(\omega) = \frac{C(\omega)}{1 + [\omega R(\omega)C(\omega)]} \quad (24)$$

$$C''(\omega) = \frac{1}{\omega R_0} + \frac{\omega R(\omega)C(\omega)^2}{1 + \omega R(\omega)C(\omega)^2} \quad (25)$$

Onde R é a resistência elétrica do material.

A Figura 32 mostra o comportamento da parte real e imaginária da susceptibilidade em função da frequência para o modelo de relaxação dielétrica de Debye.

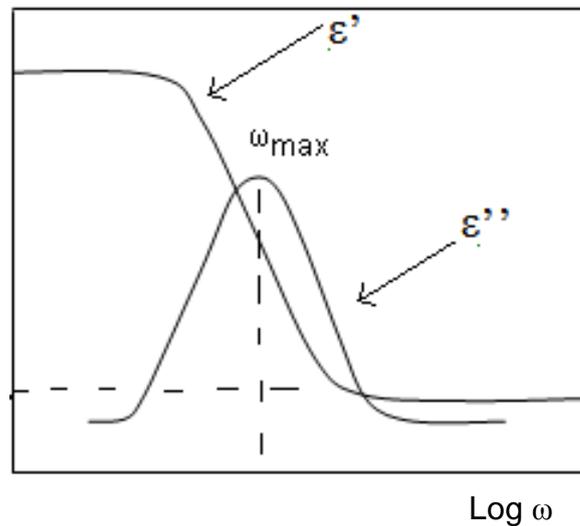


Figura 32 – Curva de Dispersão dielétrica de Debye.

Fonte: AHMAD (2012)

Para o caso de materiais poliméricos, como o iPP, onde é possível observar mais de um pico de relaxação dielétrica, até um por década, devem-se adotar modelos elétricos mais complexos como a associação de circuitos

RC série, em paralelo, bem como resistores que representem as perdas em corrente contínua bem como efeitos de eletrodos e conexões.

2.8 – Considerações finais

Como visto ao longo desta revisão bibliográfica, o principal elemento de um capacitor é o seu sistema dielétrico, que, no caso de um componente empregado em média tensão, se trata do filme de polipropileno isotático impregnado com óleo mineral isolante. Assim, é intuitivo pensar que a degradação de um capacitor está diretamente relacionada à degradação de seu sistema dielétrico. Uma vez que determinadas condições de instalação, meio ambiente ou de tensão elétrica podem alterar as propriedades físico-químicas do material polimérico, conseqüentemente haverá também mudanças no desempenho do equipamento.

Além disso, pode ser observado que a síntese e processamento do polipropileno conferem a este material características físico-químicas que o levaram a aplicações industriais diversas. Para o caso dos filmes de polipropileno empregados em capacitores de potência, pode ser visto que características morfológicas adquiridas durante a síntese e formação do filme podem alterar características elétricas importantes.

Da mesma forma, foi mostrado que a ruptura dielétrica de materiais poliméricos pode ocorrer de formas distintas dependendo do tipo de situação ao qual cada material está exposto. Solicitações mecânicas e térmicas podem contribuir decisivamente para falhas elétricas do material.

Também foi verificado que inúmeros fatores podem contribuir para a falha do material. Aspectos como cristalinidade, tamanho das esferulitas, impurezas e plastificação são decisivos para o aumento de interfaces no interior do material. Estas interfaces, segundo a literatura, seriam pontos preferenciais para o estabelecimento de canais de condução elétrica devido a processos de avalanche eletrônica, levando o material à ruptura dielétrica.

Por fim, foram abordados aspectos ligados à relaxação dielétrica e modelagem elétrica de materiais dielétricos, que são importantes para análises

do comportamento de dielétricos em função da variação da frequência do campo elétrico aplicado.

Desta forma, uma vez que o filme de polipropileno isotático empregado como dielétrico juntamente com óleo isolante em capacitores de potência, estaria sujeito a alterações físico-químicas devido a condições de campo elétrico e temperatura distintas das que foram projetados para operar. Logo, percebe-se uma necessidade de se compreender os mecanismos de ruptura elétrica que leva este dispositivo à falhas prematuras. Aspectos como a morfologia, grau de impurezas e grau de plastificação, podem interferir decisivamente da rigidez dielétrica do iPP bem como no comportamento do mesmo frente a campos elétricos distintos daquele ao qual um capacitor foi projetado, qual seja, senoidal, 60 Hz.

3. Estado da arte sobre degradação do filme de polipropileno usado em capacitores de potência

O estudo da degradação de capacitores teve início na década de 1960 (ENDICOTT, HATCH & SOHMER, 1965) com a utilização do modelo de Eyring e distribuição de Weibull para a determinação da vida útil destes componentes.

Porém, somente na década de 1980 é que a degradação de capacitores de potência e o filme de polipropileno utilizado como dielétrico passaram a ser foco de estudos mais contundentes.

WHITE & GALPERIN (1985) mostraram os resultados de testes onde se notou o decaimento da capacitância e elevação do fator de perdas com o aumento da frequência do campo elétrico. Neste mesmo trabalho, WHITE & GALPERIN (1985) analisaram o desempenho elétrico de diversos filmes poliméricos. Foram feitas análises com e sem a presença de óleo impregnante. Os resultados mostraram que a capacitância do filme de polipropileno a seco (presença de O₂) decresce com o aumento da temperatura.

Os estudos conduzidos UMEMURA & AKIYAMA (1987) utilizaram a medição do fator de perda e a tensão de ruptura CC para avaliarem protótipos de capacitores montados com três tipos distintos de dielétricos: somente papel kraft, papel kraft associado com filme de polipropileno, e somente filme de polipropileno. De maneira geral, os resultados mostraram que a $\tan \delta$ aumentou e a resistência à ruptura foi reduzida com o passar do tempo. Os capacitores que incluíam papel como dielétrico tiveram as piores performances. No que diz respeito somente aos capacitores confeccionados com PP e envelhecidos à 75 kV/mm, as perdas aumentaram em dez vezes após 2.670 horas. Da mesma forma, capacitores envelhecidos à 90 °C por 370 dias apresentaram maior probabilidade de ruptura elétrica a baixos campos elétricos

Na década de 1990, GAO, TU, ZHOU & ZHANG (1990) analisaram diversos aspectos ligados à morfologia do polipropileno impregnado empregado em cabos isolados de alta tensão. Dentre os resultados mais relevantes está o fato de que após trinta dias imersos em óleo, à temperatura de 100 °C, a rigidez dielétrica do PP foi reduzida em 29%, e a resistência à tração foi reduzida em 19%. Os autores atribuem estes fatos à uma parcela da fase amorfa do filme PP que teria sido dissolvida no óleo após a impregnação.

Para comprovar esse fato, as amostras dos filmes PP foram pesadas antes e depois dos ensaios de envelhecimento térmico. Os autores ainda sugerem que uma forma de melhorar o desempenho do filme PP, seria aumentar a cristalinidade, orientação e o peso molecular do material.

CYGAN & LAHAGARI (1991) estudaram o efeito do envelhecimento multi-estresse sobre propriedades elétricas, mecânicas e físico-químicas da película de polipropileno, de modo a caracterizar a natureza das mudanças e identificar os mecanismos de degradação e falhas. Dentre os resultados, pode-se notar um decréscimo da tensão de ruptura dielétrica tanto para o envelhecimento térmico quanto elétrico.

Contudo, as alterações mais pronunciadas puderam ser observadas nas propriedades mecânicas da película com a redução no alongamento à ruptura e resistência à tração, para o caso do filme polimérico sob efeito de radiação neutro-gamma combinada. Esta degradação foi atribuída à cisão e intercruzamento da cadeia poliméricas. Já o envelhecimento térmico teve um efeito oposto, provocando um aumento nas propriedades acima mencionadas e compensando, por conseguinte, o efeito negativo de radiação. O trabalho conclui que o mecanismo de falha do dielétrico sob condições multistress poderia ser uma falha mecânica do material ou ruptura termoelétrica do polímero ao invés de decaimento na rigidez dielétrica do mesmo.

PAUL (1991) relatou o mecanismo de falha do elemento capacitivo e de capacitores de potência durante testes realizados em fábrica em capacitores defeituosos que operavam no sistema elétrico. Ainda, foram propostas algumas medidas corretivas para minimizar as falhas. Dentre os principais mecanismos de falha observados nos capacitores em campo, pode-se citar a ruptura elétrica; a degradação química ou eletroquímica; erosão por ionização gasosa em bolsões de gás e partículas condutoras (impurezas) presentes no filme dielétrico.

Um dos trabalhos mais significativos a respeito da degradação de capacitores que utilizam filmes poliméricos foi desenvolvido por REED & CICHANOWSKI (1994). Nesse trabalho, os autores avaliaram diversos aspectos da degradação de capacitores construídos com filmes PP e PE. Foram avaliados capacitores impregnados e metalizados, utilizados tanto na eletrônica quanto em sistemas elétricos de potência. Foram avaliados aspectos

sobre a morfologia, quantidade de impurezas, descargas parciais e degradação por radiação UV durante o processamento do polímero. Dentre as observações de maior relevância feita pelos autores, para o caso de capacitores de potência impregnados está o fato de que o filme de polipropileno pode perder de 6 a 7% da sua massa para o líquido impregnante. Neste caso particular, não foram informadas pelos autores as características do óleo. As informações dão conta somente de que se trata de fluido aromático e sintético. Também foram feitas medições de condutividade com o óleo após a dissolução que indicaram espécies iônicas atribuídas à impurezas lixiviadas para fora do filme polimérico. Isto significa que o óleo provoca a dissolução de porções não-cristalinas do polipropileno. Gráficos de probabilidade de falha de filmes impregnados não envelhecidos comparados com filmes com idade de 370 dias envelhecidos à 1,4 vezes a tensão elétrica nominal mostram que o filme envelhecido tem sua rigidez dielétrica reduzida consideravelmente.

GULLY (1996) observou que a grande variedade de falhas encontradas em capacitores de potência tanto secos quanto impregnados estava associada com problemas de fabricação.

Não obstante ao fato de haverem poucos trabalhos científicos e grupos de pesquisa estudando sobre a falha de capacitores de potência, observam-se duas linhas de pesquisa de destaque sobre degradação de capacitores de potência ao longo das últimas décadas:

3.1 – Descargas Parciais

A primeira linha de pesquisa foi conduzida tanto pelo C.N.R.S. (*Centre National de la Recherche Scientifique*), através do Laboratório de Eletrostática e de Materiais Dielétricos da Universidade Joseph Fourier em Grenoble, França, e da Universidade Estadual de Nova York, em Buffalo, Estados Unidos.

Os estudos desenvolvidos pelo C.N.R.S. [GOSSE, et al, 1992; GADOUM, GOSSE & GOSSE, 1995; NEMANCHA, GOSSE, & GOSSE, 1994; GADOUM, GOSSE & GOSSE, 1997; CYGAN, KRISHNAKUMAR & LAGHARI, 1989; CYGAN & LAGHARI, 1991], trataram dos aspectos intrínsecos da degradação dos capacitores de potência. Os resultados mostram que, devido à

geometria dos elementos capacitivos contidos dentro de cada capacitor, este dispositivo está sujeito à ocorrência de descargas parciais (DP). Este fenômeno, na presença de microbolhas de oxigênio, pode catalisar reações químicas de formação de grupos peróxidos que reagem com pontos quimicamente fracos do polipropileno, degradando o material polimérico. As

Nas pesquisas desenvolvidas por KHACHEN, LAGHARI & SARJEANT (1992) foi observado que o aumento da frequência da tensão elétrica aplicada contribuiu para o aumento da incidência de descargas parciais e aumento das perdas de capacitores, levando, em o material à ruptura dielétrica.

As investigações conduzidas por GADOUM, GOSSE & GOSSE (1995) indicaram que a atividade de DP em capacitores de potência ocorre somente quando a TIDP (Tensão de início de descarga parcial) atinge cerca de 200 % da tensão nominal, com DP da ordem de centenas de pC. Alguns pulsos esporádicos ocorreram com uma TIDP da ordem de 160 %, com DP de dezenas de pC. Deve-se mencionar que a medições de DP em capacitores são bastante prejudicadas devido aos elevados valores de capacitância. Portanto, é necessárias a adoção de técnicas aprimoradas empregando sensores acústicos para melhor precisão das medições.

Sobre os trabalhos desenvolvidos tanto pelo C.N.R.S. quanto pela Universidade Estadual de Nova York, apesar de terem produzido excelentes resultados científicos, consideram que a degradação provocada por descargas parciais e cargas espaciais depende do processo fabril, da geometria dos eletrodos e de altos valores de campo elétrico terminal para sua ocorrência. Os valores de TIDP observados dificilmente são encontrados no sistema elétrico de potência, tornando difícil a ocorrência de DP's em equipamentos instalados em campo. Contudo, LEVY (2001) mostrou, por meio de medições acústicas, provas técnicas de que as mesmas podem efetivamente ocorrer em bancos de capacitores de 13,8 kV instalados numa concessionária de energia elétrica.

Além disso, DUARTE (2001) extrapolou os resultados obtidos por GADOUM, GOSSE & GOSSE (1997) para o caso da rede elétrica conter distorções harmônicas. Foi observado que as distorções harmônicas poderiam contribuir para a ativação das descargas, mas não seria a causa principal de uma possível falha. Deve ser mencionado que os estudos contemplaram

somente simulações computacionais, não havendo a extrapolação prática destas conclusões, tampouco avaliação do efeito das descargas parciais.

3.2 – Influência das distorções harmônicas

A segunda linha de pesquisa merecedora de destaque sobre a degradação de capacitores de potência foi conduzida pelo LIMAT (*Laboratory of Materials Engineering and High Voltages*) da Universidade de Bolonha, Itália.

Estas investigações (SIMONI, 1994, CAVALLINI, *et. al.*, 1996; CAVALLINI, *et. al.*, 1998; MONTANARI, GHINELLO, & FABIANI, 1998; MONTANARI & MAZZANTI, 2002) foram focadas na estimação da vida útil de capacitores de potência submetidos a tensões distorcidas. Foram empregadas análises estatísticas e probabilísticas para determinação da taxa de falha do material polimérico (PP). Além disso, foi desenvolvido um modelo de vida que considera, além da temperatura e amplitude do campo elétrico fundamental, a influência das componentes harmônicas. Os resultados apresentados indicaram que a taxa de falha aumenta com a elevação da frequência harmônica bem como a amplitude da mesma.

Para a realização dos experimentos, foram utilizados filmes de polipropileno de 15 μm , os quais foram pré-envelhecidos termicamente por 90 horas à 80 °C. Também foram utilizados capacitores de baixa tensão (220 V), que empregam eletrodos metalizados em ambos os lados do filme de PP, ou seja, não passam por impregnação com óleo isolante.

Para acelerar o envelhecimento elétrico dos filmes de PP foram utilizadas frequências harmônicas como a 3^a, 5^a e 11^a ordens harmônicas sobrepostas à tensão fundamental, bem como composições entre elas. Estas variaram em amplitude desde 153 % da tensão fundamental até 560 %. As amostras foram condicionadas em eletrodos de 5 cm de diâmetro para aplicação de um campo elétrico rms de $E_1 = 82,2 \text{ kV/mm}$ (E_1 é campo elétrico na frequência fundamental de 60 Hz).

As amostras foram envelhecidas até a ruptura elétrica, medindo-se o tempo total do ensaio. A amostra que rompeu mais rapidamente levou 2,9 horas. Esta estava sujeita à combinação de tensão nominal e harmônica de

$2,28E_1 + 3,42E_{11}$ ($E_{11} \rightarrow$ Campo elétrico da 11ª harmônica). Já a amostra que alcançou o maior tempo de envelhecimento sem rompimento, demorou 628 horas e foi submetida ao campo elétrico fundamental com amplitude de 350 % ($3,5E_1$).

Para os capacitores de baixa tensão, por serem do tipo autocura (*self-healing*), o critério considerado para o fim de vida foi a redução na capacitância de 10 %. Para estes casos o menor tempo de envelhecimento foi de 0,26 horas, observado para combinação da tensão imposta entre terminais de $V_1 + 3V_3$, enquanto que o capacitor submetido à $2,24V_1$, teve um tempo de vida de 115 horas. Vale mencionar que $V_1 = 220$ V.

Não obstante os resultados alcançados, os estudos conduzidos pelo LIMAT tiveram como foco principal o estabelecimento de um modelo de vida probabilístico. Não foram feitos quaisquer ensaios de caracterização físico-química do material dielétrico que permitisse concluir sobre os processos de degradação ocorridos no material frente às condições distintas de distorções harmônicas. Outro ponto diz respeito às estratégias de envelhecimento utilizadas, as quais estão distantes da realidade encontrada nos sistemas elétricos de potência, uma vez que foram utilizados valores de amplitude de 3 a 5 vezes maiores que os valores nominais do campo elétrico nominal. Tampouco foram considerados possíveis efeitos do óleo impregnante nas amostras de filmes PP.

Desta maneira, CAVALLINI (1998) propôs um modelo de vida útil termoelétrico derivado do modelo termodinâmico de Eyring, o qual é representado na Equação (26):

$$L = L_0 e^{(-h\dot{E} - BT' + b\dot{E}T')} \quad (26)$$

Onde:

L é a expectativa de vida do capacitor sob multistress;

L_0 é a expectativa de vida do capacitor operando em condições nominais;

\dot{E} e T' são definidos para E_0 e T_0 , que são o campo elétrico e a temperatura de referência;

h é a constante de Plank;

B é o coeficiente de Arrhenius; e

b considera a sinergia entre o stress térmico e elétrico.

Assim, segundo os trabalhos do LIMAT, quando há uma distorção harmônica significativa, o estresse termoelétrico deve ser redefinido de modo a explicar a aceleração do envelhecimento devido aos campos elétricos harmônicos presentes no sinal e observados em campo e nos experimentos. A abordagem proposta pelos autores é baseada na suposição de que o campo equivalente senoidal a ser considerado pela Equação (20), deve ser dado pela Equação (27):

$$\vec{E} = \sqrt{E^T H E} \quad (27)$$

Onde:

\vec{E} é o vetor campo harmônico r.m.s.; e

H é uma matriz que contém a ordem harmônica presente no sinal, as magnitudes e ângulos de fase de cada uma destas ordens que compõe o sinal.

Resultados obtidos com o modelo proposto foram comparados com dados de ensaios laboratoriais e obtiveram relativa coerência conforme se verifica na Figura 33. Na figura, K são múltiplos da amplitude inicial.

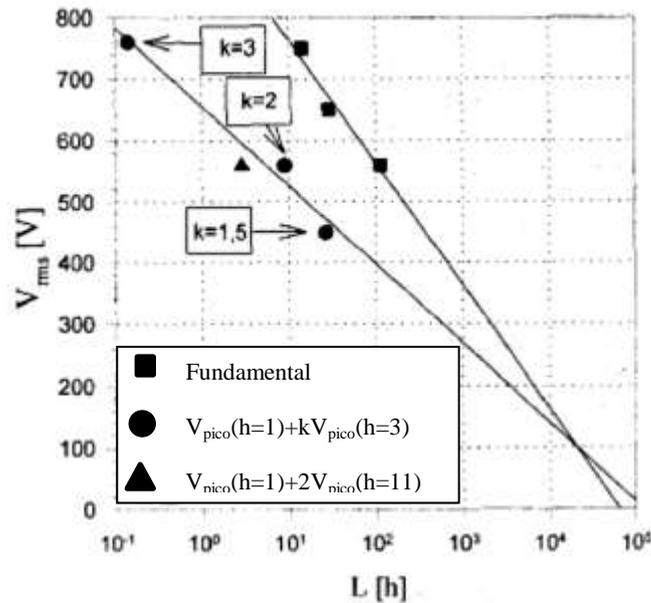


Figura 33 – Vida útil média (redução de 10% da capacitância) dos capacitores. As linhas de vida foram desenhadas de acordo com a Equação (21)

FONTE: CAVALLINI (1998)

Muito embora os estudos conduzidos pelo LIMAT mostrem a influência da distorção harmônica sobre a vida útil dos capacitores, os mesmos são pouco conclusivos sobre de que forma se dá este envelhecimento no que concerne aos aspectos físico-químicos do material dielétrico. Ou seja, não explicam, de que forma essas componentes harmônicas alteram o filme de polipropileno empregado em capacitores.

Mais recentemente, FUCHANG, *et. al.* (2000) avaliou a contribuição das descargas parciais, da temperatura e da presença de cargas espaciais provenientes de falhas no processo fabril para degradação dos capacitores. Foi verificado que as cargas espaciais contribuem diretamente na degradação de materiais poliméricos pela formação de compostos polares.

Já GARCIA (2001) observou que capacitores instalados em determinada indústria eletro-intensiva tiveram sua vida útil média encerrada após 2 anos, devido ao fato de não possuírem qualquer proteção ou preocupação de projeto com relação ao conteúdo harmônico existente na tensão e corrente elétrica de uma determinada instalação. Entretanto, esta análise se baseou somente em observações de campo e a vida útil do equipamento foi formulada por meio da

adaptação do modelo de Arrhenius considerando-se a somatória das amplitudes harmônicas presentes na tensão elétrica.

OSHI, et. al (2003) estudaram a composição química do óleo isolante utilizado em capacitores de potência e a sua deterioração química sob altos campos elétricos. Para tanto foram utilizados capacitores em miniatura, confeccionados para os testes. Os capacitores são do tipo que utilizam papel como dielétrico juntamente com filme polimérico. Foram testados três tipos distintos de óleos isolantes produzidos no Japão. Foi constatando que o teor de parafina no óleo é decisivo para sua degradação, por gerarem subprodutos como o wax (parafina oxidada) quando se aplica altos campos elétricos. Foi visto que a $\tan \delta$ cresce com a presença da parafina e que descargas parciais levam a parafina a aderir aos eletrodos dos capacitores. Além disso, foi verificado que o papel isolante é danificado por descargas parciais levando o capacitor à ruptura dielétrica.

Outro trabalho relevante foi desenvolvido no KTH (Royal Institute of Sweden) por LAIHONEN (2005) onde foi analisada a morfologia e a resistência à ruptura dielétrica de diferentes blendas de polipropileno isotático (iPP) e polietileno (PE) utilizados como dielétricos de capacitores de potência. Os resultados mostraram a influência do percentual de PE na temperatura de cristalização dos filmes e do tamanho do eletrodo no comportamento da resistência à ruptura dielétrica. Uma das constatações mais importantes foi que o aumento dos planos cristalográficos influenciam na tensão de ruptura dielétrica.

Da mesma forma, VAN DER MEER (2003) demonstrou a influência da morfologia do polipropileno isotático empregado em capacitores no comportamento das propriedades térmicas e mecânicas, como temperatura de cristalização e temperatura de fusão, bem como resistência ao impacto e à tração. Todavia, não foram analisados quaisquer aspectos do envelhecimento do iPP e as implicações nas propriedades termomecânicas e, principalmente, elétricas.

Algumas das falhas típicas associadas aos capacitores, reportadas por técnicos e engenheiros de concessionárias de energia elétrica foram relatadas por WU, et. al. (2010). Dentre as mais relevantes pode-se citar:

- Falha devido à sobretensão;
- Harmônicos;
- Queima do fusível interno;
- Falha por sobretemperatura;
- Defeitos de fabricação e;
- Problemas de instalação.

Este trabalho (WU, *et. al.*, 2010) foi focado em levantamento de campo e aponta que devido à falta de rastreabilidade, é difícil conhecer as reais causas das falhas dos componentes instalados em campo. De maneira geral, concluiu-se que não são realizadas investigações mais profundas nos dispositivos defeituosos, os quais, na maioria das vezes, são descartados como sucata.

Por fim, vale citar que HUNG, *et. al.* (2007) observou que em níveis elevados de campo elétrico, a capacitância aumenta logaritmicamente devido à injeção de portadores até a ruptura dielétrica. Porém, em condições de baixo campo elétrico, a velocidade de degradação é proporcional à densidade de corrente.

3.3 – Considerações finais

Conforme visto ao longo deste capítulo, a aplicação de capacitores de potência como medida técnica para aumento do nível de tensão e eficiência energética de um determinado sistema elétrico pode ser comprometida por aspectos da instalação elétrica, como altas temperaturas e esforços mecânicos, assim como distúrbios elétricos presentes no sinal de tensão elétrica.

Da mesma forma, trabalhos científicos mostram que os capacitores de potência podem se degradar tanto por descargas parciais, quanto por efeitos termoelétricos. Todavia, verificou-se que a degradação por descargas parciais necessita de condições especiais de sinal elétrico, bem como falhas no processo fabril. Já a degradação por efeitos termoelétricos pode ser acelerada por distorções harmônicas. Também pôde ser constatado que o coeficiente de perdas ($\tan \delta$) aumenta com a temperatura de envelhecimento e a frequência

do campo elétrico aplicado ao material polimérico. Deve-se mencionar que tanto os estudos conduzidos pela Universidade de Buffalo, C.N.R.S. e LIMAT, quanto os demais trabalhos científicos sobre a degradação de capacitores de potência, não trazem resultados acerca dos mecanismos físico-químicos que conduziram os capacitores à degradação, limitando-se a observar a degradação do capacitor e seu material dielétrico frente às condições não ideais de temperatura e campo elétrico.

Assim, nota-se que o estado da arte sobre a degradação de capacitores de potência por distorções harmônicas, apesar de apresentar resultados relevantes é restrito e ainda carece de investigações, além de ter apresentado pouco avanço desde o início dos anos 2000. Ademais, a degradação elétrica deste material foi pouco explorada pela literatura. Possíveis alterações morfológicas devido a aplicações de campos elétricos com frequências distintas devem ser estudadas uma vez que tal material é cada vez mais utilizado em situações extremas envolvendo solicitações elétricas.

Desta forma, é fundamental o avanço científico na direção de se encontrar respostas sobre como distúrbios elétricos, como as distorções harmônicas, bem como sobre aquecimento afetam as propriedades físico-químicas dos materiais dielétricos de capacitores de potência, mais especificamente, o filme de polipropileno, alterando suas propriedades dielétricas.

4. Materiais e métodos

Este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados para a determinação dos mecanismos de degradação térmica e elétrica do filme de polipropileno utilizado em capacitores de potência.

4.1 – Materiais

4.1.1 – Filme de polipropileno isotático

Para a condução das análises propostas foram utilizados filmes de polipropileno isotático (iPP) comerciais fornecidos por um fabricante nacional de capacitores (Inepar Capacitores). Estes filmes são fabricados por dois dos maiores fornecedores mundiais de filmes dielétricos para impregnação e metalização. Para esta tese estes fabricantes serão identificados como A e B respectivamente. Ambos fabricantes utilizam o processo de extrusão balão. A rugosidade da superfície em ambos os lados do filme é controlada para facilitar o processo de impregnação com óleo.

Foram utilizadas espessuras médias distintas com intuito de se avaliar a performance de cada fabricante para uma mesma espessura e; espessuras distintas para o mesmo fabricante. As espessuras utilizadas foram:

- Fabricante A → de 14 μm e 20 μm .
- Fabricante B → 14 μm e 15,3 μm

As Tabelas 6, 7, 8 e 9 mostram os resultados dos ensaios elétricos de fábrica para os filmes em questão.

Tabela 6 – Características elétricas dos filmes Fabricante A de 14 µm

Fonte: Inepar Capacitores

	75 °C, 1 minuto	75 °C, 10 minutos	25 °C, 1 minuto
Fator de Dissipação, 10 ⁻⁴	0,7	0,6	0,5
	Média	95%	
Rigidez Dielétrica, MV/m	448	397	
	Contra extrusão	Sentido extrusão	
Encolhimento, %	-0,1	1,8	

Tabela 7 – Características elétricas dos filmes Fabricante A de 20 µm

Fonte: Inepar Capacitores

	75 °C, 1 minuto	75 °C, 10 minutos	25 °C, 1 minuto
Fator de Dissipação, 10 ⁻⁴	0,8	0,7	0,7
	Média	95%	
Rigidez Dielétrica, MV/m	481	426	
	Contra extrusão	Sentido extrusão	
Encolhimento, %	-0,1	1,6	

Tabela 8 – Características elétricas dos filmes Fabricante B de 14 µm

Fonte: Inepar Capacitores

	75 °C, 1 minuto	75 °C, 10 minutos	25 °C, 1 minuto
Fator de Dissipação, 10 ⁻⁴	0,8	0,7	0,7
	Média	95%	
Rigidez Dielétrica, MV/m	461	422	
	Contra extrusão	Sentido extrusão	
Encolhimento, %	-0,1	1,6	

Tabela 9 – Características elétricas dos filmes Fabricante B de 15,3 µm

Fonte: Inepar Capacitores

	75 °C, 1 minuto	75 °C, 10 minutos	25 °C, 1 minuto
Fator de Dissipação, 10 ⁻⁴	0,8	0,7	0,7
	Média	95%	
Rigidez Dielétrica, MV/m	475	419	
	Contra extrusão	Sentido extrusão	
Encolhimento, %	-0,1	1,6	

Para a apresentação dos resultados será adotado as seguintes denotação para cada um dos filmes estudados, contidos na Tabela 10:

Tabela 10 – Legenda dos filmes iPP
 Fonte: Autor

Fabricante	Espessura
Fabricante A	Filme A 14 µm
	Filme A 20 µm
Fabricante B	Filme B 14 µm
	Filme B 15,3 µm

4.1.2 – Óleo Isolante

Para simular o ambiente interno de um capacitor, foi utilizado o óleo isolante sintético (Wencol II[®]). O Wencol II[®] é um fluido não polar, isento de qualquer composto clorado, biodegradável e não poluente. Sua formulação química contém compostos aromáticos, sendo a sua maioria formada por benziltolueno (40%) e difeniletano (55%).

A Tabela 11 traz os resultados dos ensaios elétricos de fábrica para o óleo Wencol II[®] enquanto a Figura 34 traz as estruturas químicas básicas que formam o óleo.

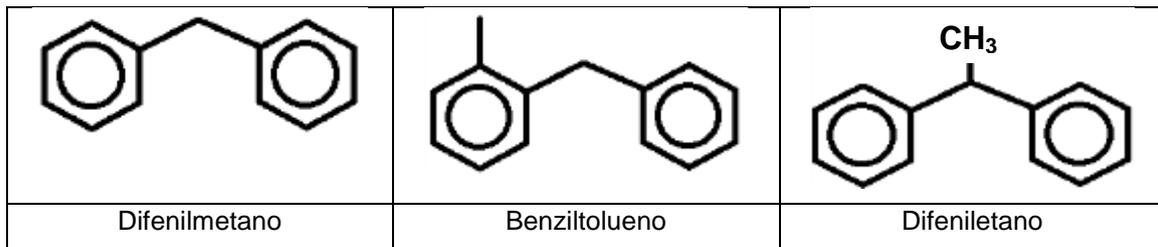


Figura 34 – Estruturas químicas das principais substâncias componentes do óleo Wencol II[®]

Fonte: Autor

Tabela 11 – Características químicas e físicas do óleo Wencol II
 Fonte: Inepar Capacitores

Item	Método	Unidade	Especificação	Típico
Propriedades Químicas				
Composição	GC	Wt%		
C12 & Ligther			0,1 max	< 0,1
Difenilmetano			4 max	1,5
Benziltolueno			36 – 50	40
Difeniletano			50 - 60	55
Propriedades Físicas				
Cloreto Total	ASTM D4929	ppm	3 max	< 1
Água	ASTM D1533	ppm	100 max	50
Acidez	ASTM D947	mg KOH / g	0,01 max	< 0,1
Propriedades Elétricas				
Gravidade Específica	ASTM D1810	15/4 °C	0,99 – 1,01	1,00
Índice de Refração	ASTM D1807		1,566 – 1,571	1,569
Viscosidade	ASTM D445	cSt, 40 °C	2,4 – 2,9	2,7
Ponto de Fluidez	ASTM D97	°C	-50 max	< -63
Ponto de fulgor	ASTM D92	COC, °C	130 min	139
Propriedades Elétricas				
Rigidez Dielétrica	IEC 156	kV	55 min.	75
Permissividade a 100 °C	ASTM D924		2,4 – 2.52	2,4
Fator de Dissipação à 100 °C, 60 Hz	ASTM D924	%	0,4 max	0,1

4.2 – Métodos

4.2.1 – Ensaio de envelhecimento térmico acelerado

Para envelhecimento térmico dos filmes de polipropileno foram utilizadas amostras de 200,0±0,1 cm x 6,0±0,1 cm cada, enroladas com folhas de alumínio e depositadas em recipientes de vidro juntamente com 300 ml de óleo. Estes foram borbulhados com nitrogênio durante dez minutos para reduzir a concentração de oxigênio, a fim de evitar processos de oxidação do óleo e filme. Em seguida, os recipientes foram levados a uma estufa da marca

Marconi. A temperatura de envelhecimento foi de 100 °C. Utilizou-se um termômetro digital para monitoramento da temperatura. Os tempos de envelhecimento foram estabelecidos em 100, 200, 400 e 600 horas.

Após cada período de envelhecimento, as amostras foram secas com papel toalha e deixadas em câmara à vácuo à 0,35 atm por 72 horas, de forma a se retirar o máximo de óleo impregnado no filme, e dessa forma reduzir seu efeito sobre os parâmetros dos ensaios de caracterização termomecânicos e elétricos.

Também foram realizados ensaios de envelhecimento térmico do filme A 14 µm em atmosfera inerte (N₂) à temperatura de 100 °C. Para este caso, foram utilizadas 4 amostras de filme iPP de 200,0±0,1 cm x 6,0±0,1 cm cada, enroladas com folhas de alumínio e depositadas em recipiente de aço inoxidável com 2 válvulas para realizar a injeção de N₂ por 10 minutos. Os tempos de envelhecimento foram estabelecidos em 100, 200, 400 e 600 horas.

O envelhecimento térmico em atmosfera inerte teve como objetivo principal a obtenção de amostras envelhecidas para o ensaio de espectroscopia de impedância, uma vez que amostras de iPP envelhecidas em óleo, mesmo após 48 horas em câmara de vácuo, não permitiram a metalização de eletrodos para a realização do ensaio, seja por vaporização, seja por *sputtering*.

4.2.2 – Ensaio de envelhecimento elétrico acelerado

Para a realização do envelhecimento elétrico foi necessário a confecção de uma cuba de acrílico onde foram dispostos 10 pares de eletrodos de aço galvanizado de 4,0 cm de diâmetro, interligados eletricamente entre si para aplicação de sinais de tensão elétrica, conforme Figura 35 e Figura 36

Foram confeccionados corpos de prova de 10 x 10 cm do somente do filme A 14 µm devido ao fato de não haver quantidade suficiente dos demais para este tipo de ensaio.

Os corpos de prova foram colocados entre cada par de eletrodos e a cuba foi preenchida com óleo isolante até cobrir totalmente as amostras. A Tabela 12 mostra os valores de amplitude e composição harmônica empregados no envelhecimento elétrico.

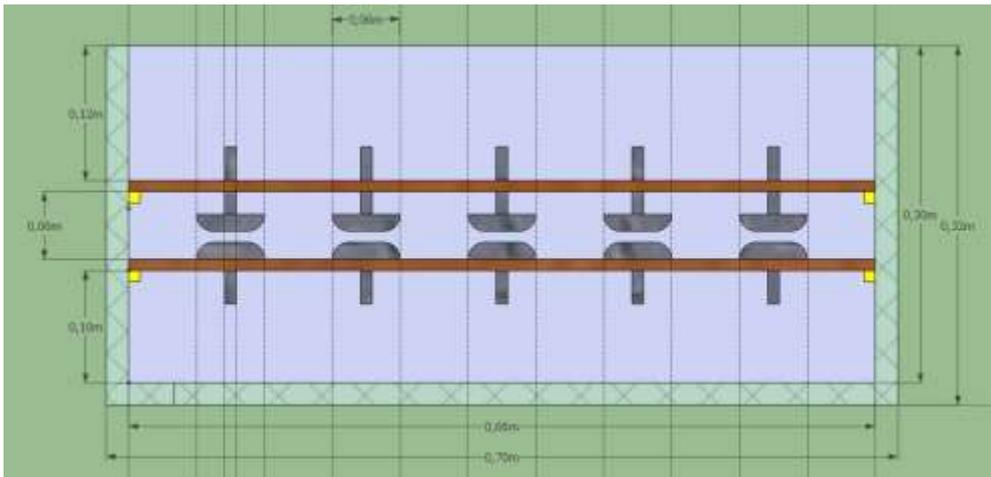


Figura 35 – Vista lateral da cuba acrílica e conjunto de eletrodos utilizados para envelhecimento elétrico de amostras de IPP

Fonte: Autor

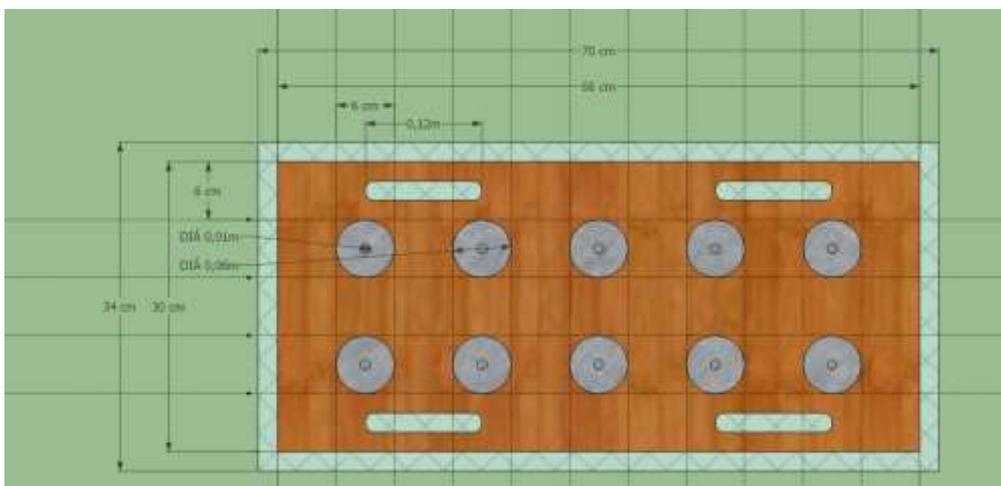


Figura 36 – Vista superior da cuba acrílica e conjunto de eletrodos utilizados para envelhecimento elétrico de amostras de IPP

Fonte: Autor

A Figura 37 mostra o ensaio, conforme ocorrido na prática. Na imagem pode-se notar a utilização de um osciloscópio digital para monitoramento da tensão elétrica aplicada entre os terminais dos eletrodos.



Figura 37 – Arranjo laboratorial do ensaio de envelhecimento elétrico de filmes de iPP.

Fonte: Autor

Tabela 12 – Composição dos ensaios de envelhecimento elétrico

Fonte: Autor

Características dos ensaios	Valores Propostos
	Ensaio Referência:
	<ul style="list-style-type: none"> • Frequência fundamental de 60 Hz • Amplitude do valor RMS = 100 V;
	Ensaio 1:
	<ul style="list-style-type: none"> • Frequência fundamental de 60 Hz; • Frequência harmônica de 180 Hz; • Amplitude rms da fundamental = 100 V; • Amplitude rms da harmônica = 20 V
<ul style="list-style-type: none"> • Tensão fundamental nominal; • Distorção harmônica individual; • Valores constantes ao longo do tempo. 	Ensaio 2:
	<ul style="list-style-type: none"> • Frequência fundamental de 60 Hz; • Frequência harmônica de 300 Hz; • Amplitude rms da fundamental = 100 V; • Amplitude rms da harmônica = 20 V
	Ensaio 3:
	<ul style="list-style-type: none"> • Frequência fundamental de 60 Hz; • Frequência harmônica de 420Hz; • Amplitude rms da fundamental = 100 V; • Amplitude rms da harmônica = 20 V

Para aplicação dos sinais elétricos, foi utilizado uma fonte de potência trifásica da marca Ametek, modelo MX30-3PI de 30 kVA. Os sinais foram

programados diretamente no software fornecido pelo fabricante. As formas de onda da tensão elétrica aplicada são mostradas na Figura 38.

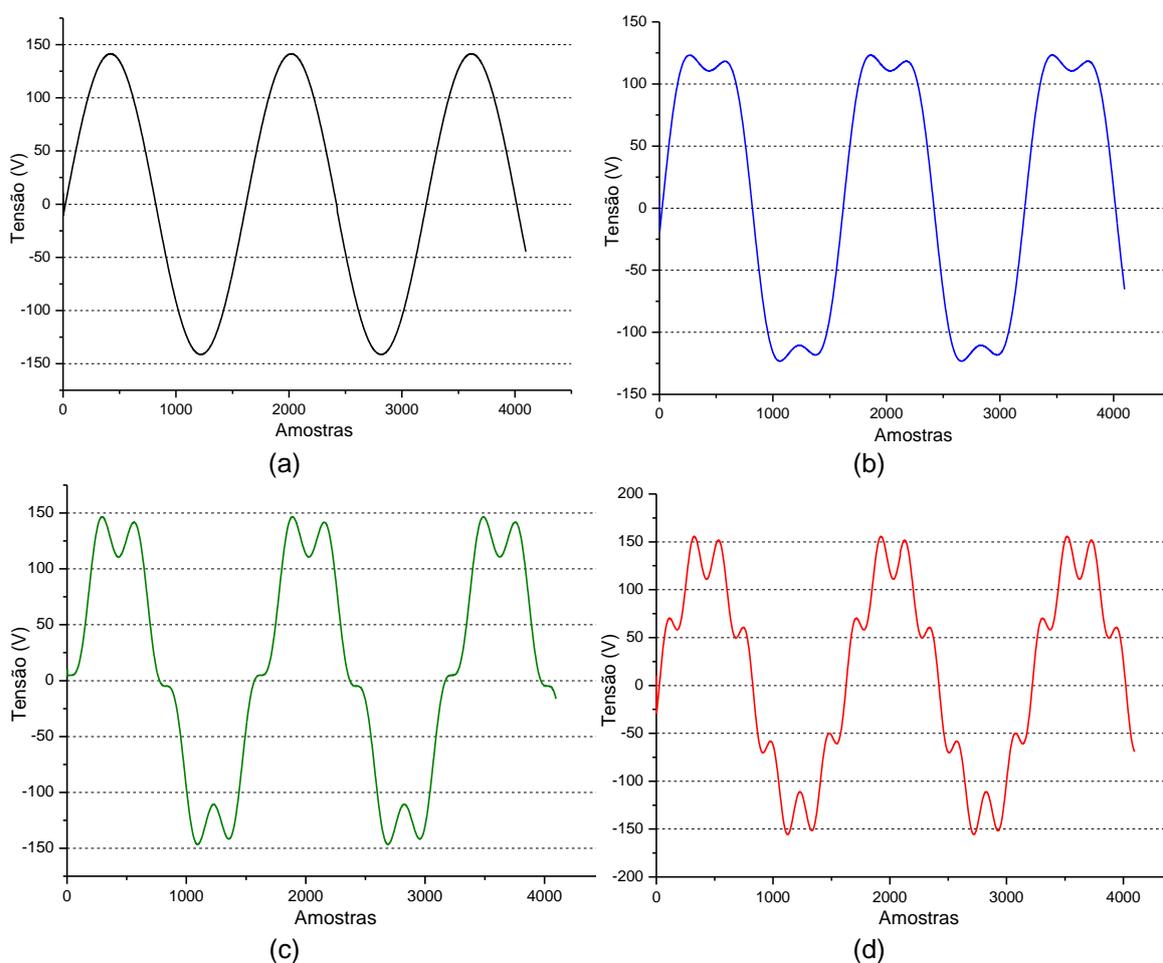


Figura 38 – Formas de onda das tensões aplicados para o ensaio de envelhecimento elétrico. (a) Ensaio Referência; (b) Ensaio 1; (c) Ensaio 2; e (d) Ensaio 3.

Fonte: Autor

Para o caso do envelhecimento elétrico, foram definidos tempos distintos daqueles do envelhecimento térmico devido a grande quantidade de falhas que ocorriam com as amostras durante o ensaio, sendo sempre necessária a troca das amostras e a reinicialização do envelhecimento. Assim, definiu-se por envelhecer eletricamente as amostras por 72, 144 e 216 horas, e a temperatura da sala onde foi realizado o ensaio de envelhecimento elétrico foi mantida em 22 °C.

4.2.3 – Microscopia ótica

Os ensaios de microscopia ótica por transmissão utilizaram um microscópio da marca Nikon, ME600, com aumentos de 50, 100 e 200 vezes.

4.2.3 – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), foi realizada com equipamento marca Bruker, modelo Tensor 27, faixa espectral de aquisição de 5000 a 500 cm^{-1} , 32 varreduras, detector DTGS. Acessório de reflectância total atenuada Platinun ATR, com cristal *single point* de diamante e a resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram cortadas em quadrados 20,0 \pm 0,1 mm x 20,0 \pm 0,1 mm.

4.2.4 – Determinação da resistência à tração na ruptura

O ensaio de resistência à tração na ruptura foi realizado conforme norma ASTM 638 (ASTM, 1991). Os testes foram realizados em uma máquina universal de ensaios da marca Instron, modelo 33R 4467, utilizando uma célula de carga de 100 N e uma taxa de alongamento de 10 mm/min. A partir das amostras envelhecidas foram preparados corpos de prova de 20,0 \pm 0,1 mm x 100,0 \pm 0,1 mm, somente no sentido da extrusão e medidos a temperatura ambiente. O ensaio foi realizado em 12 corpos de prova para cada tempo de envelhecimento proposto. Com esse ensaio foram obtidos a tensão de escoamento e o alongamento à ruptura.

4.2.6 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O ensaio de DSC foi realizado em equipamento NETZSCH DSC modelo 204 F1, na região de 20 a 200 $^{\circ}\text{C}$, em atmosfera inerte de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e amostras de 4,0 \pm 0,2 mg, depositadas em cadinhos de alumínio.

Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade (X_c), por meio da entalpia de fusão das amostras novas e envelhecidas em relação à entalpia de fusão do iPP 100 % cristalino conforme Equação (28) (DAMODARAN, et al, 2015):

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100\% \quad (28)$$

Onde:

ΔH_f é a entalpia de fusão das amostras de iPP novas e envelhecidas; e

ΔH_f^0 é a entalpia de fusão do iPP 100% cristalino.

4.2.7 – Difratometria de raios-X (DRX)

Para as análises de difratometria de raios-X (DRX) foi usado um equipamento da marca PANalytical, modelo EMPYREAN. As análises foram feitas para uma faixa do ângulo 2θ de 5° a 50° e tensão do tubo e corrente elétrica de 40 kV e 40 mA, respectivamente. O comprimento de onda utilizado foi $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ e configuração de estágio Chi-Phi-xz-y-z 240 mm. Os corpos de prova foram retirados das amostras de filme novo e envelhecidos.

Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade ($W_{c,x}$), por meio dos picos cristalinos e banda amorfa na faixa de ângulos 2θ de 5° a 50° , foi utilizada a Equação (29):

$$W_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + k_x I_a} \times 100\% \quad (29)$$

Onde I_c e I_a são o resultado da integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalinos e banda amorfa respectivamente. K_x é o fator de proporcionalidade para determinação da cristalinidade, foi usado o valor de 0,9 para o polipropileno (VAN DER MEER, 2003).

A dimensão linear dos planos cristalográficos (110), (300) e (111)/(311), foi determinada pela Equação de Scherrer (30).

$$L = \frac{k\lambda}{S \cdot \cos\theta} \quad (30)$$

Onde L é a dimensão do plano cristalográfico em metros (m), k é um coeficiente que depende da forma da esferulita empregando-se valor de 1,0 para o polipropileno (LAIHONEN, 2005), S é a largura a meia altura do pico de difração e λ é o comprimento de onda do raios-X.

4.2.8 – Ruptura dielétrica (*Electrical Breakdown*)

O ensaio de ruptura dielétrica foi realizado em 15 amostras de $10,0 \pm 0,1$ cm x $10 \pm 0,1$ cm, para cada tempo de envelhecimento. As amostras foram colocadas entre dois eletrodos circulares de aço, ambos de 40 mm de diâmetro, em uma cuba de acrílico mantida a seco à temperatura ambiente. Foi utilizado um gerador de sinais da marca Agilent, acoplado a um amplificador de conectada a um sistema de proteção do circuito que operava mediante a falha do dielétrico. Foi utilizado um transformador de potencial de precisão (erro $\leq 0,3$ %) com relação de transformação de 450 vezes. Conectada aos terminais do eletrodo. A Figura 39 mostra um fluxograma do ensaio e a Figura 40 o arranjo laboratorial utilizado para o ensaio de ruptura dielétrica.

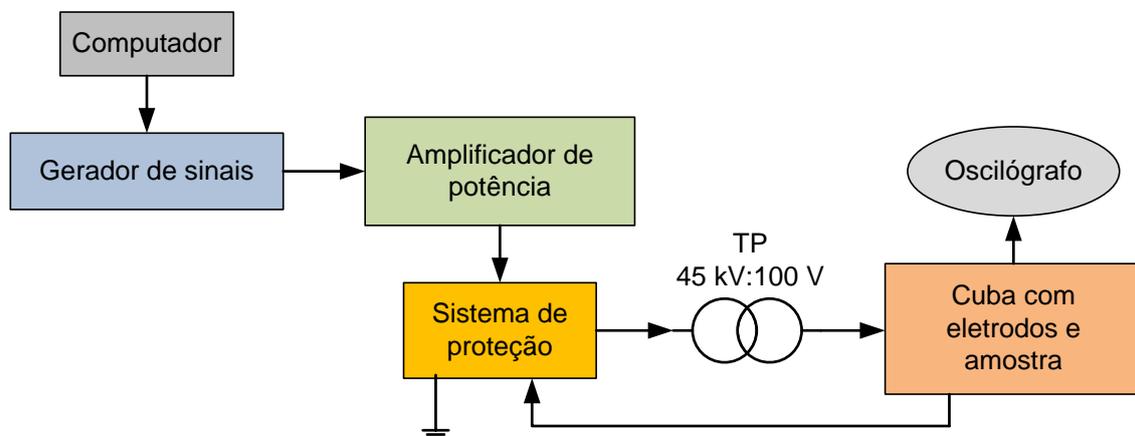


Figura 39 – Arranjo experimental para os ensaios de ruptura dielétrica

Fonte: Autor



Figura 40 – Arranjo experimental para os ensaios de ruptura dielétrica

Fonte: Autor

Foi gerada uma rampa de tensão CA, senoidal, 60 HZ, de 100 V/s para a ruptura do material dielétrico, conforme norma ASTM D2305 (2002). Os resultados foram avaliados empregando-se a distribuição estatística de Weibull de dois parâmetros (β e α). A Equação (31) apresenta a função distribuição de frequência de Weibull e a Equação (32) a função probabilidade acumulada de Weibull (LAIHONEN, 2005)

$$f(x) = \frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{x}{\alpha}\right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^{\beta}} \quad (31)$$

$$F(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^{\beta}} \quad (32)$$

Onde: $F(x)$ é a probabilidade acumulada de falha, x a rigidez dielétrica (MV/cm), α a rigidez dielétrica para $f(x) = 63,2\%$, denominada de parâmetro de escala, e β o parâmetro de forma. Comumente, o valor α é utilizado para comparar valores de rigidez dielétrica determinados nos ensaios de ruptura elétrica.

Os parâmetros desta distribuição foram determinados pelo Método da Máxima Verossimilhança utilizando a função “Weibull” do Matlab^R.

4.2.9 – Espectroscopia de impedância

O ensaio de espectroscopia de impedância teve dois objetivos distintos. Primeiramente foi empregado para a obtenção de parâmetros elétricos de amostras de filmes novos com fins à obtenção do modelo elétrico do conjunto eletrodo e filme de polipropileno. Em seguida, foi utilizado também para avaliação de filmes envelhecidos termicamente, à atmosfera inerte, com intuito de se caracterizar através de parâmetros elétricos o impacto das mudanças morfológicas observadas com o envelhecimento térmico acelerado.

Para os ensaios de espectroscopia de impedância foi empregado um equipamento da marca Solartron, modelo SI 1260, acoplado a um dispositivo de análise de dielétricos também da marca Solartron, modelo 1296. Foram metalizados eletrodos de ouro em ambos os lados das amostras para garantir o contato elétrico. As amostras foram colocadas num porta amostras de placas paralelas também da marca Solartron.

5. Resultados e discussões

Este capítulo apresenta os resultados dos ensaios de caracterização obtidos para cada filme iPP e tipo de envelhecimento proposto, bem com o as discussões acerca dos mesmos.

5.1 – Resultados das análises do envelhecimento térmico

5.1.1 – Microscopia ótica de transmissão

A Figura 41 (a) mostra detalhes da superfície do filme A 14 μm observados em microscópio óptico. Através das imagens pode-se identificar o material fibrilar como estruturas de superfície conforme mencionado por LAIHONEN (2005), além da morfologia superficial do filme de iPP, a qual apresenta uma rugosidade, que é utilizada para facilitar a impregnação do óleo isolante durante o processo fabril do capacitor de potência. Nota-se que a direção do material fibroso segue a direção do estiramento, indicado pela seta vermelha na figura. A Figura 41 (b) mostra a microscopia para 200 horas de envelhecimento do filme A 14 μm em atmosfera inerte.

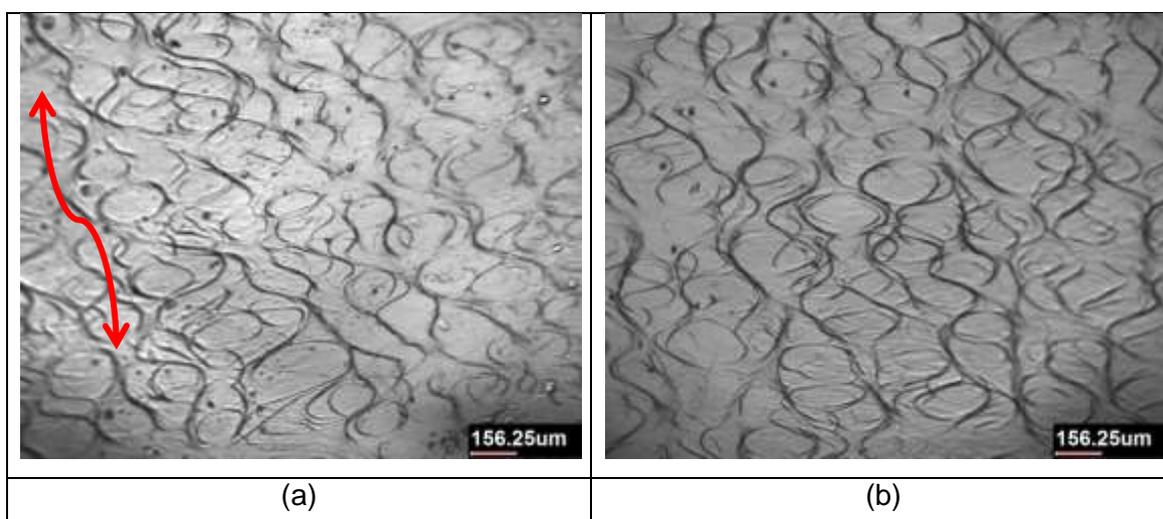


Figura 41 – Estrutura de superfície típica do filme A 14 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas em atmosfera inerte (N_2)

Fonte: Autor

A Figura 42 (a) e (b) mostram a microscopia para o filme A 14 μm novo e envelhecido 200 horas em óleo. Pode-se notar que para ambos os tipos de envelhecimento, não há alteração significativa da superfície do material.

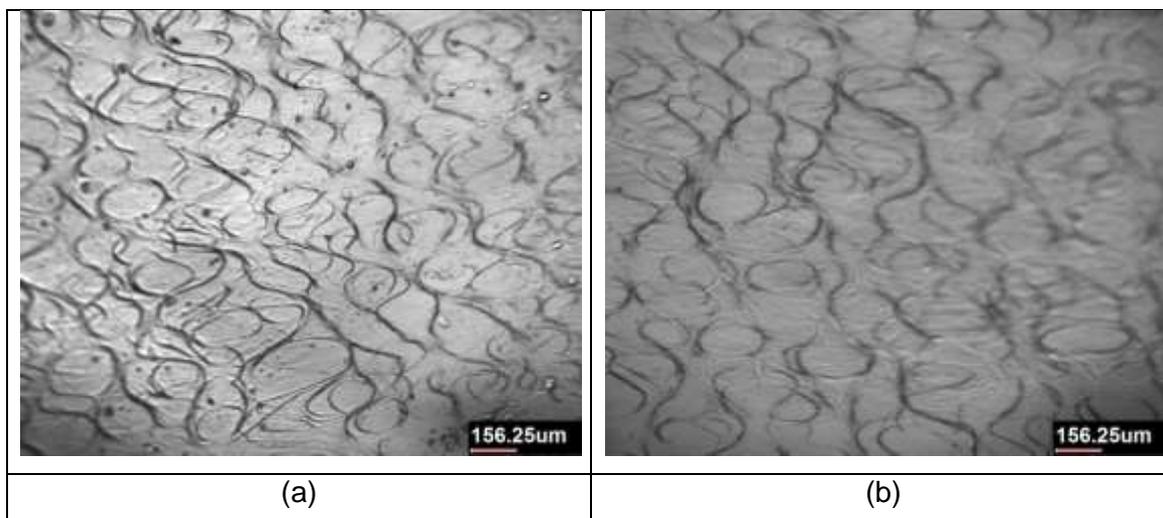


Figura 42 – Estrutura de superfície típica do filme A 14 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas no óleo

Fonte: Autor

A Figura 43 (a) e (b) mostram a microscopia para o filme A 20 μm novo e envelhecido 200 horas em óleo. Nota-se neste filme uma quantidade reduzida de material fibroso na superfície, indicativo de crateras superficiais (LAIHONEN, 2005). Também não é possível distinguir alterações entre o filme novo e envelhecido.

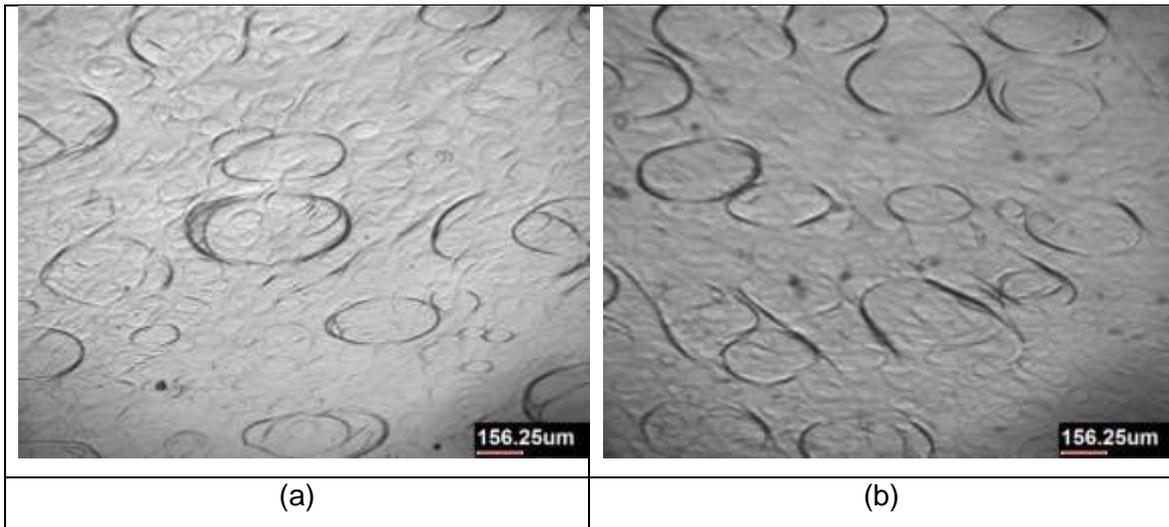


Figura 43 – Estrutura de superfície típica do filme A 20 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas no óleo

Fonte: Autor

As Figura 44 e Figura 45 (a) e (b) mostram a microscopia para os filme B 14 μm e 15,3 μm , respectivamente. Da mesma forma não se nota mudanças superficiais consideráveis entre as amostras novas e envelhecidas.

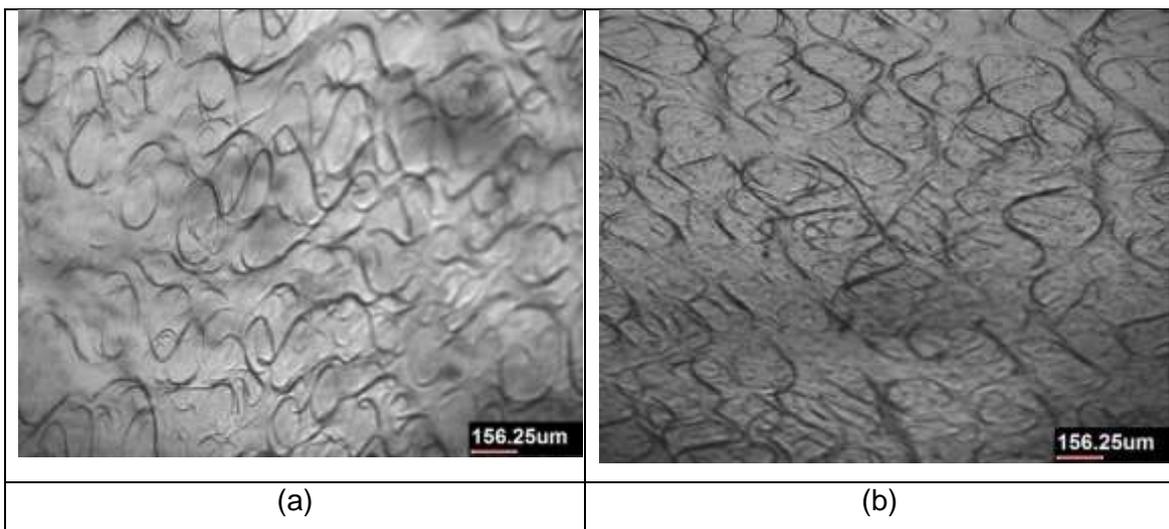


Figura 44 – Estrutura de superfície típica do filme B 14 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas no óleo

Fonte: Autor

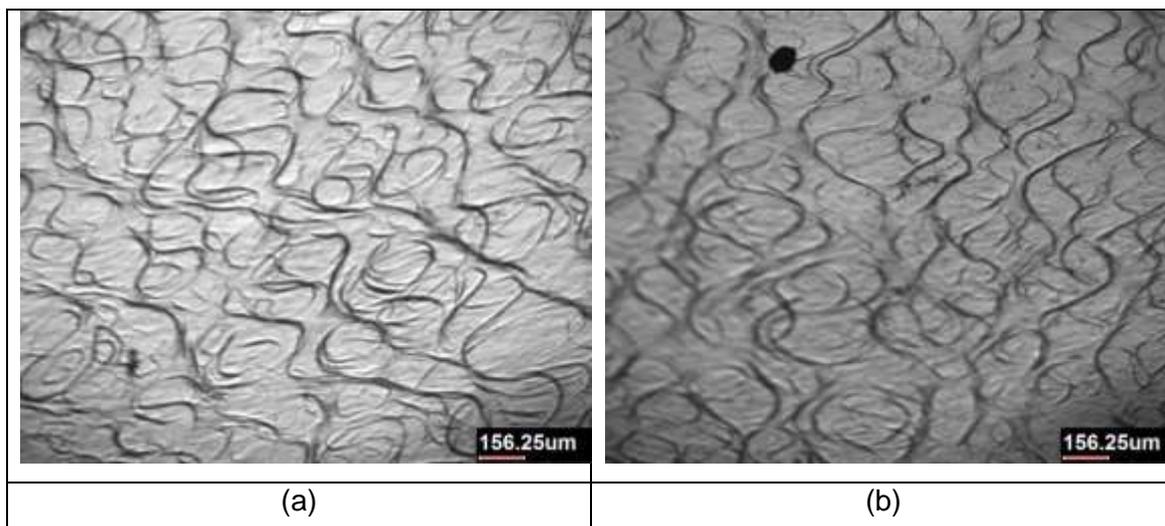


Figura 45 – Estrutura de superfície típica do filme B 15,3 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas no óleo

Fonte: Autor

5.1.2 – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As Figura 46 a 50 apresentam os espectros de FTIR das amostras de filmes de iPP envelhecidas, acompanhando a intensificação das bandas de carbonila na região de 1900 a 1600 cm^{-1} . Nota-se que não há alteração da intensidade da banda para qualquer tempo de envelhecimento, seja para as amostras envelhecidas em atmosfera inerte, seja em óleo. Este fato mostra que a concentração de O_2 durante o ensaio de envelhecimento acelerado não foi suficiente para levar a reações de oxidação das amostras utilizadas.

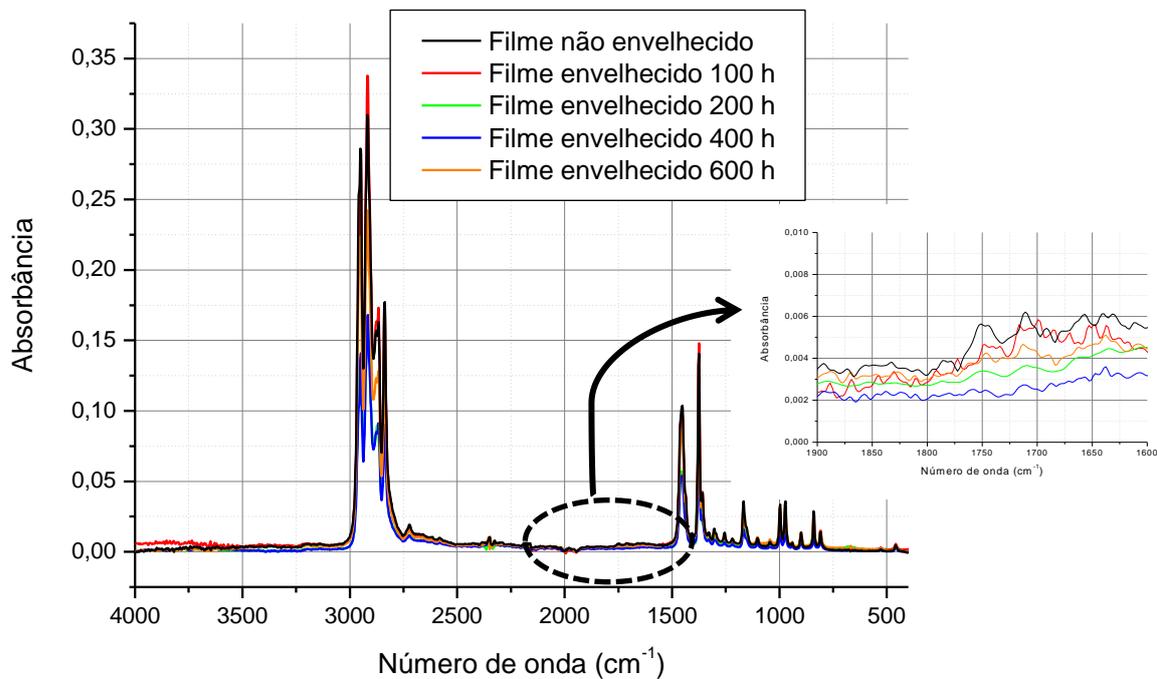


Figura 46 – Espectroscopia de infravermelho do filme de A 14 μm para cada período de envelhecimento em atmosfera inerte (N₂) à 100 °C.

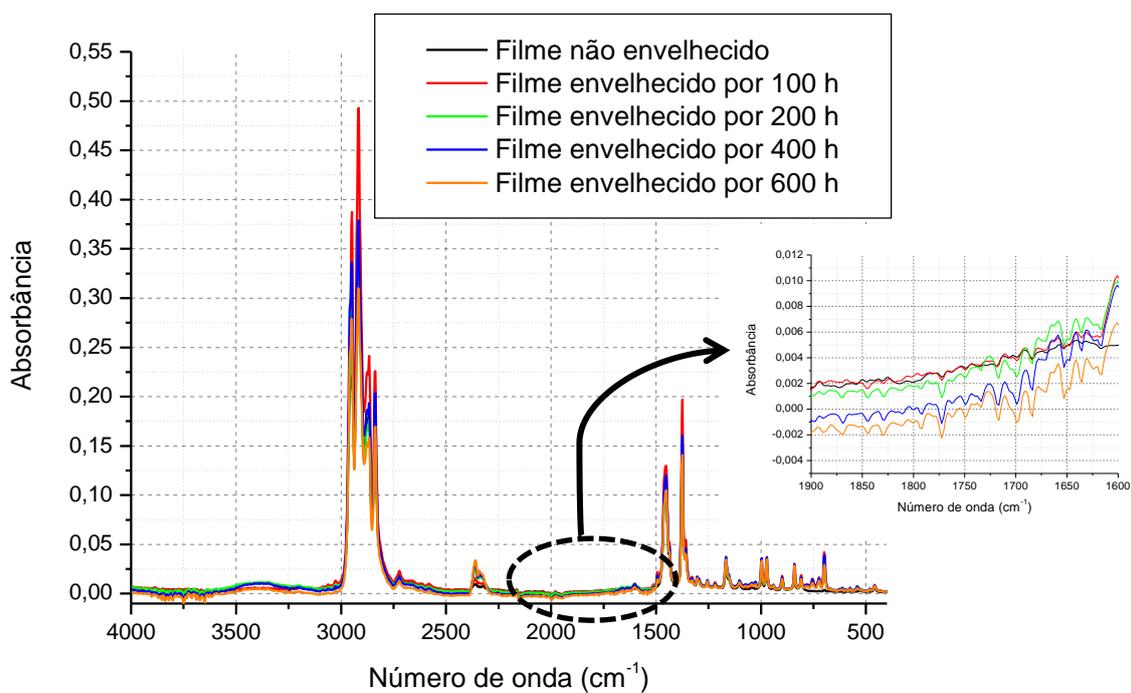


Figura 47 – Espectroscopia de infravermelho do filme A 20 μm para cada período de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

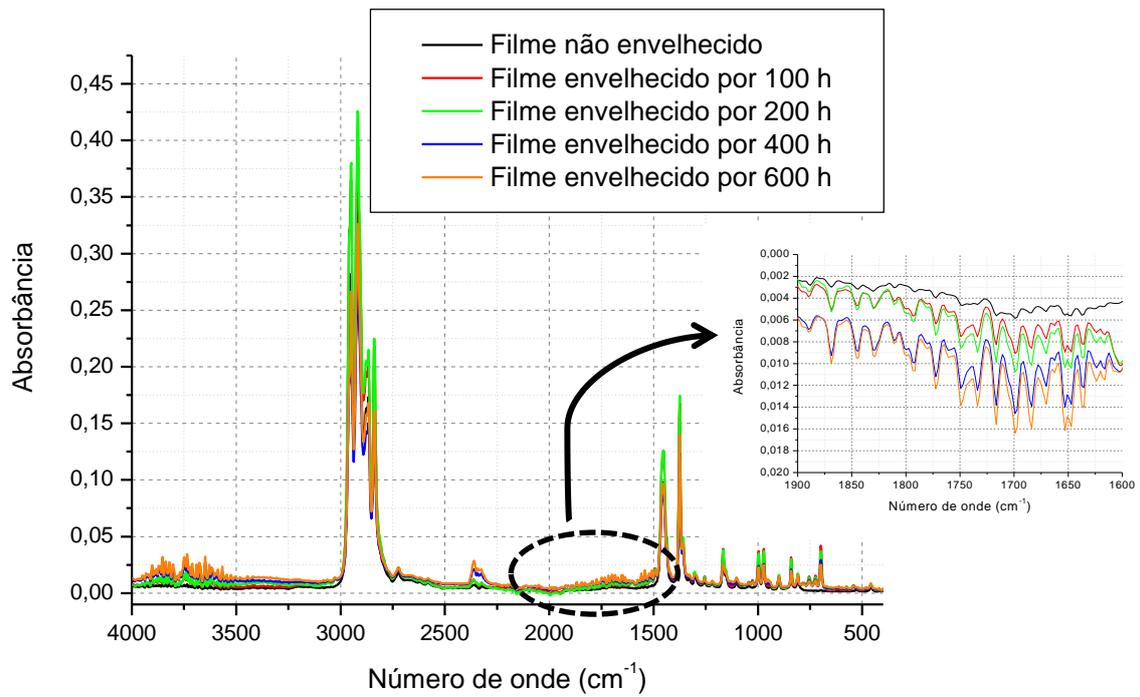


Figura 48 – Espectroscopia de infravermelho do filme A 14 μm para cada período de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

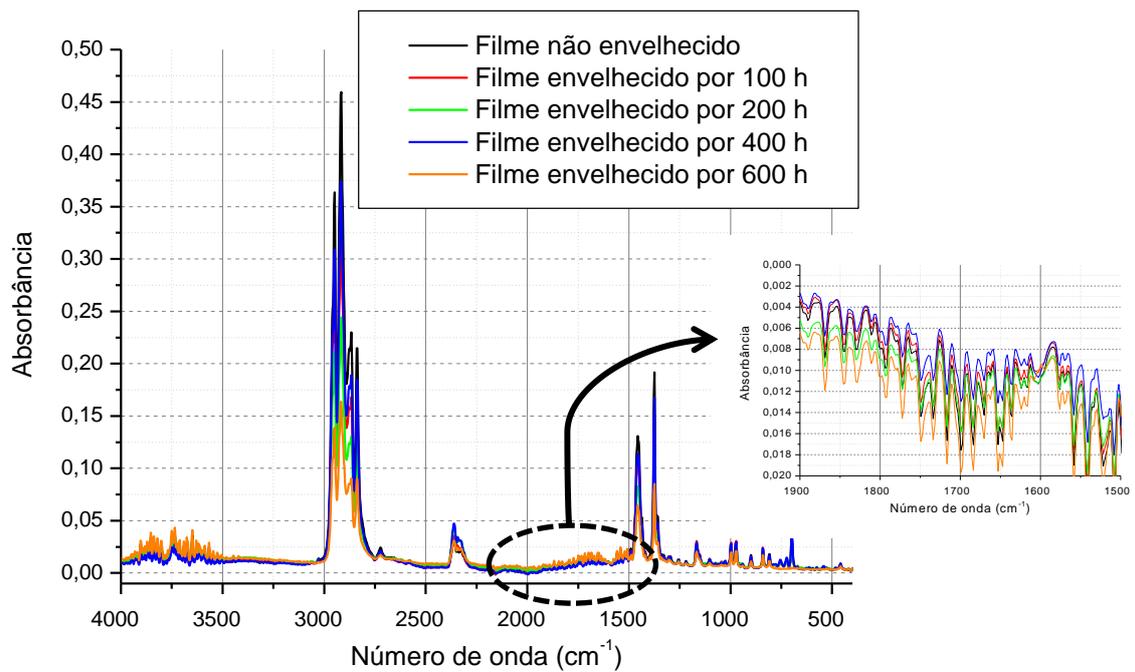


Figura 49 – Espectroscopia de infravermelho do filme B 14 μm para cada período de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

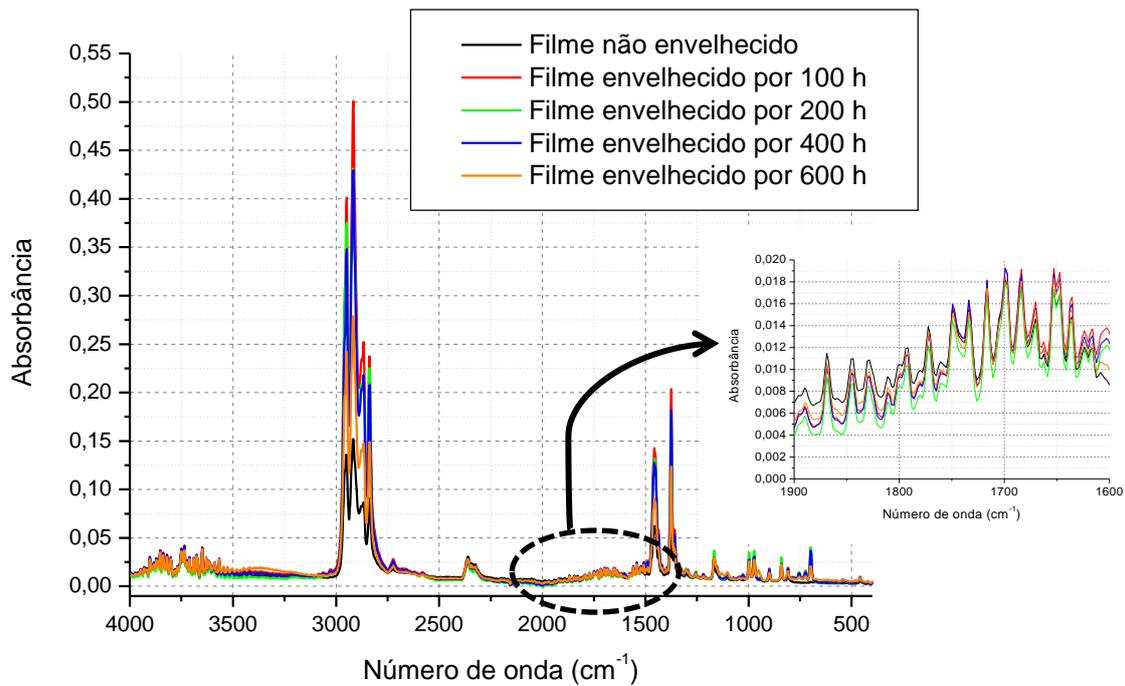


Figura 50 – Espectroscopia de infravermelho do filme B 15,3 μm para cada período de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

Outra importante constatação proveniente dos resultados da espectroscopia de infravermelho é de que o processo de retirada do óleo por câmara de vácuo foi bem sucedido. Pode-se notar pelas análises que somente uma pequena faixa do espectro do óleo é encontrada nas amostras dos filmes de iPP, correspondente à faixa situada entre 800 cm^{-1} e 650 cm^{-1} . A Figura 51 mostra o espectro do óleo e os espectros do filme A 14 μm.

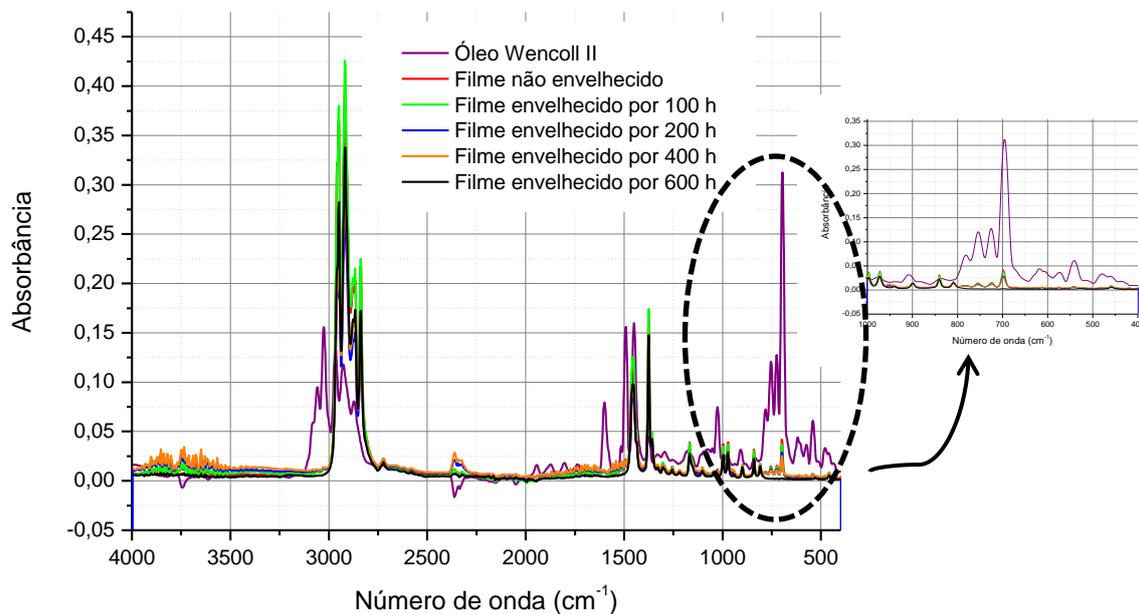


Figura 51 – Espectroscopia de infravermelho do óleo e filme A 14 μm para cada período de envelhecimento em óleo 100 $^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autor

5.1.2 – Determinação da resistência à tração na ruptura

As Figura 52 à 55 mostram o resultado do teste de resistência à tração, onde se observa o efeito da temperatura na tensão de ruptura e o alongamento máximo dos filmes iPP envelhecidos em óleo, assim como das amostras envelhecidas em atmosfera inerte (N_2) que foram utilizadas nos ensaios de espectroscopia de impedância.

Observa-se que o envelhecimento térmico, seja em atmosfera inerte, seja no óleo, pouco alteraram os valores médios da tensão no ponto de ruptura dos corpos de prova utilizados. Todavia, pode-se observar uma grande variação do valor da tensão no ponto de ruptura pelas barras de desvio padrão. Este fato pode ser explicado pela densidade de pontos fracos (imperfeições), especialmente para os filmes mais finos.

No entanto, observa-se, para todas as amostras, uma tendência de redução no alongamento máximo dos corpos de prova. Este fato pode estar relacionado com quebras de cadeia e reticulação das mesmas. Como não há oxidação, a quebra das cadeias podem ocorrer durante o envelhecimento favorecendo o inter cruzamento destas.

Como as amostras envelhecidas em óleo foram submetidas a procedimento em câmara de vácuo para extração do mesmo, não se nota efeito plastificante significativo do óleo que poderia resultar num maior alongamento dos corpos de prova com o passar do tempo de envelhecimento.

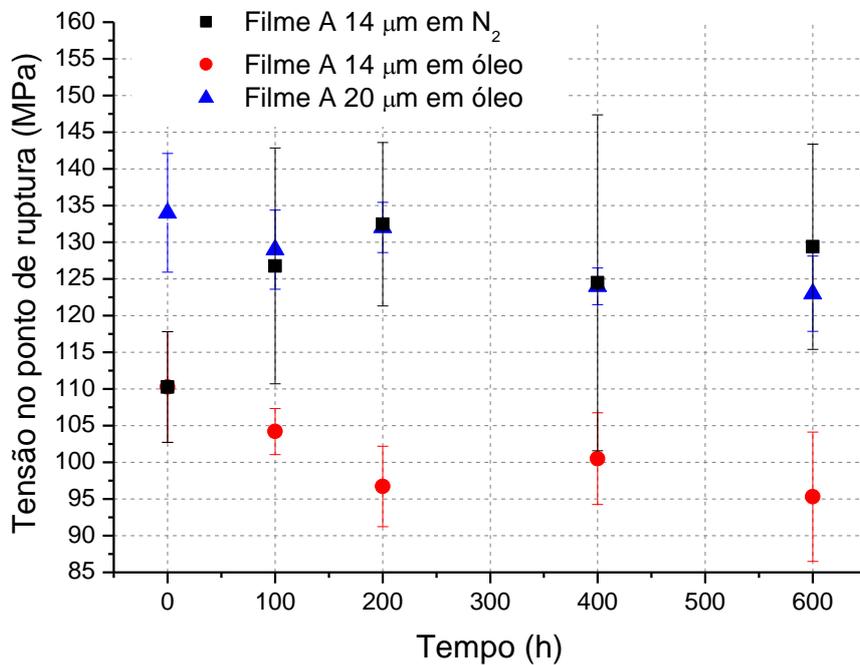


Figura 52 – Tensão no ponto de ruptura dos filmes A para cada período de envelhecimento.

Fonte: Autor

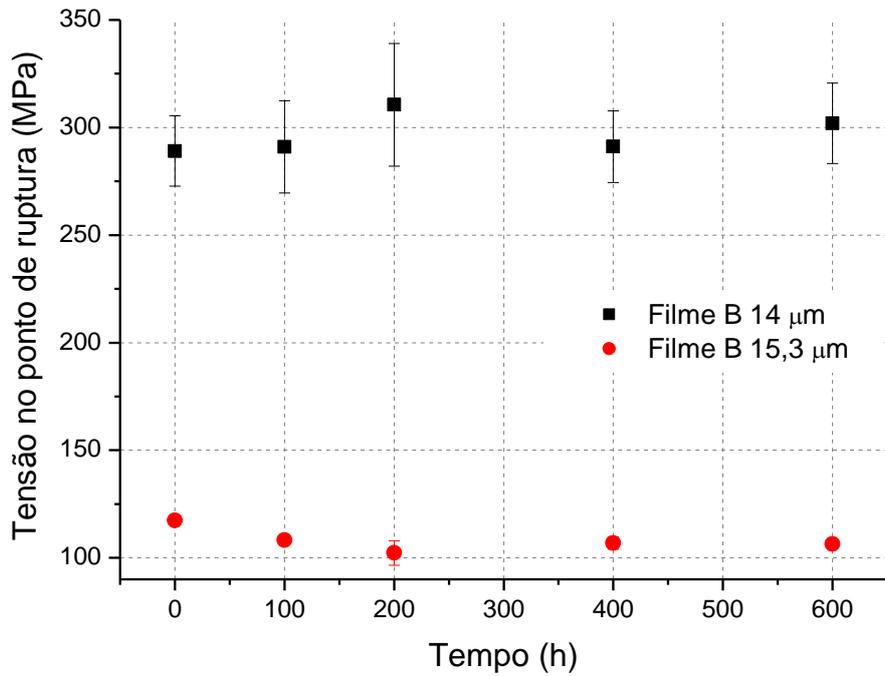


Figura 53 – Tensão no ponto de ruptura dos filmes B para cada período de envelhecimento em óleo.

Fonte: Autor

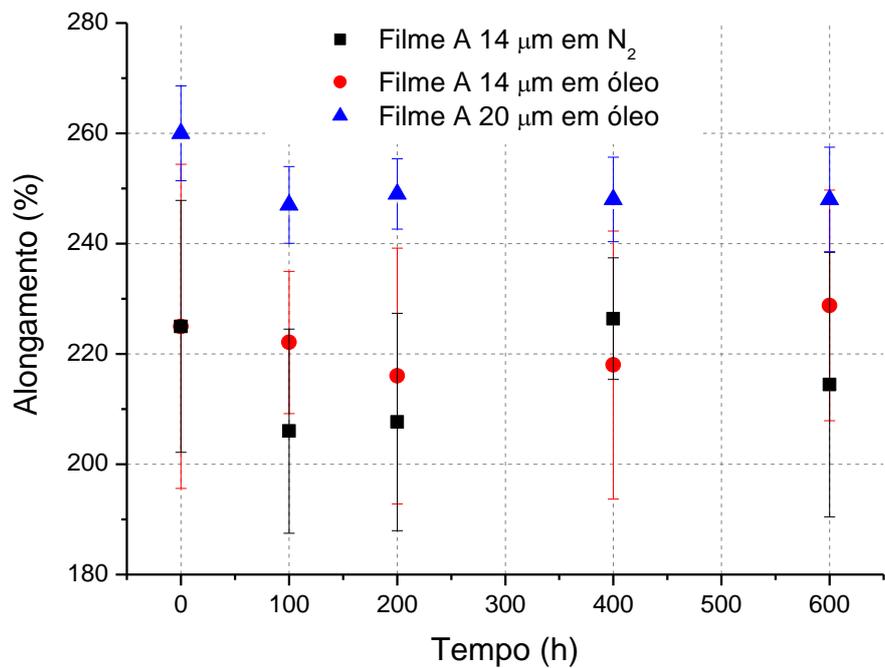


Figura 54 – Máximo alongamento dos filmes A para cada período de envelhecimento.

Fonte: Autor

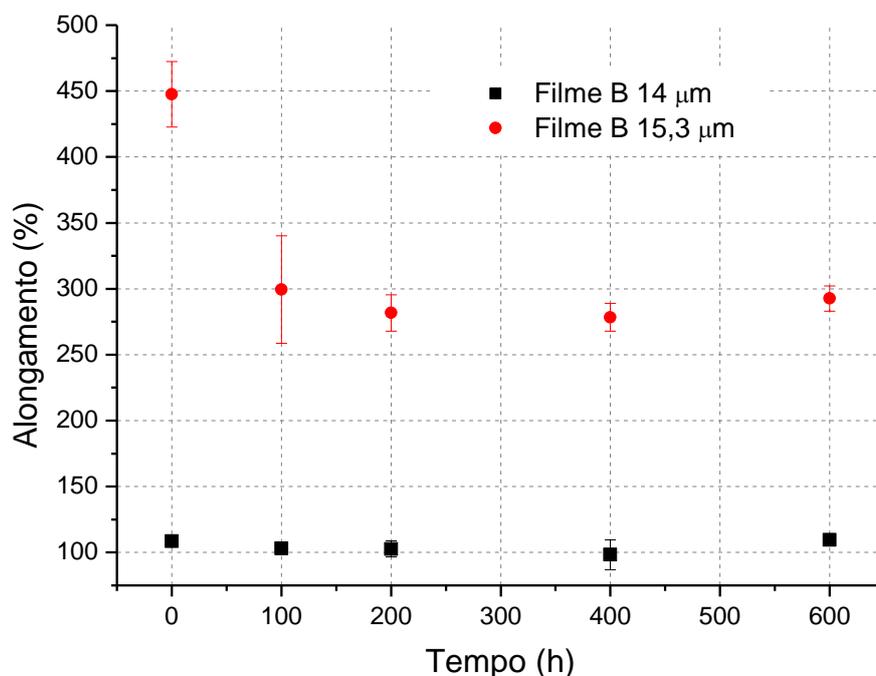


Figura 55 – Máximo alongamento dos filmes B para cada período de envelhecimento.

Fonte: Autor

5.1.3 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Dos resultados do ensaio de DSC apresentados na Figura 56, para o envelhecimento térmico em atmosfera inerte, é possível visualizar o surgimento de um pico de fusão, entre 110 °C e 120 °C, indicando a presença de esferulitas menores (MUNARO, 2007) possivelmente formadas devido a maior mobilidade das fases amorfas e cristalinas com o aumento da temperatura. Esta alteração está indicada com uma seta na respectiva figura.

Já as Figura 57 à 60 mostram os resultados das análises de DSC para as amostras de diferentes filmes envelhecidas no óleo. Pode-se visualizar que, para todos fabricantes e espessuras, houve um aumento do pico de fusão entre 120 °C e 140 °C consideravelmente maior que aqueles apresentados pela amostra envelhecida em atmosfera inerte. Isso indica uma maior concentração de esferulitas de menor tamanho, que iniciam sua fusão nesta faixa de temperatura. Para estas amostras o efeito plastificante do óleo, durante o processo de envelhecimento, deve estar contribuindo para maior mobilidade das fases cristalinas e amorfas permitindo a nucleação e crescimento de novos cristalitos (MUNARO, 2007).

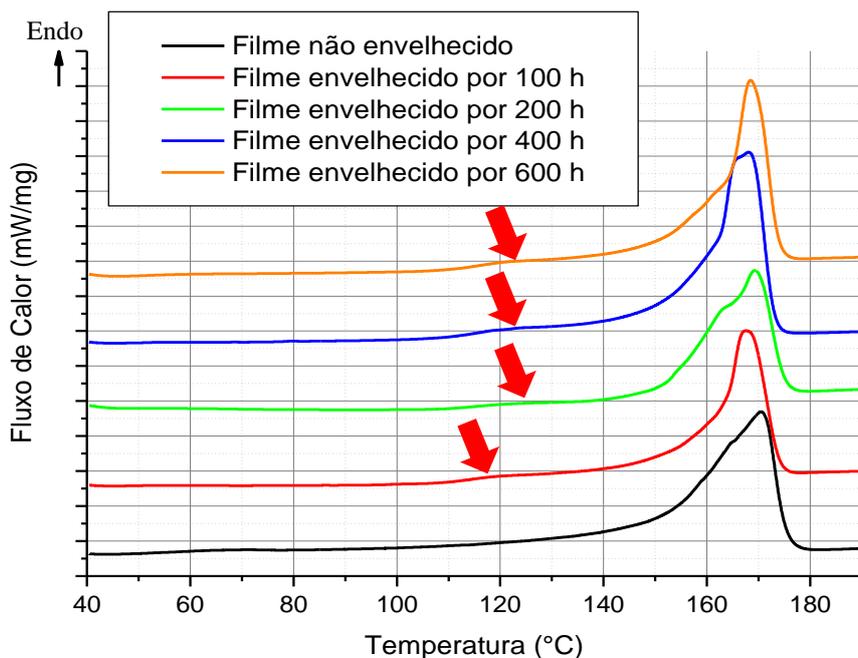


Figura 56 – Energia endotérmica para diferentes tempos de envelhecimento em atmosfera inerte (N₂) a 100 °C para o filme A 14 μm.

Fonte: Autor

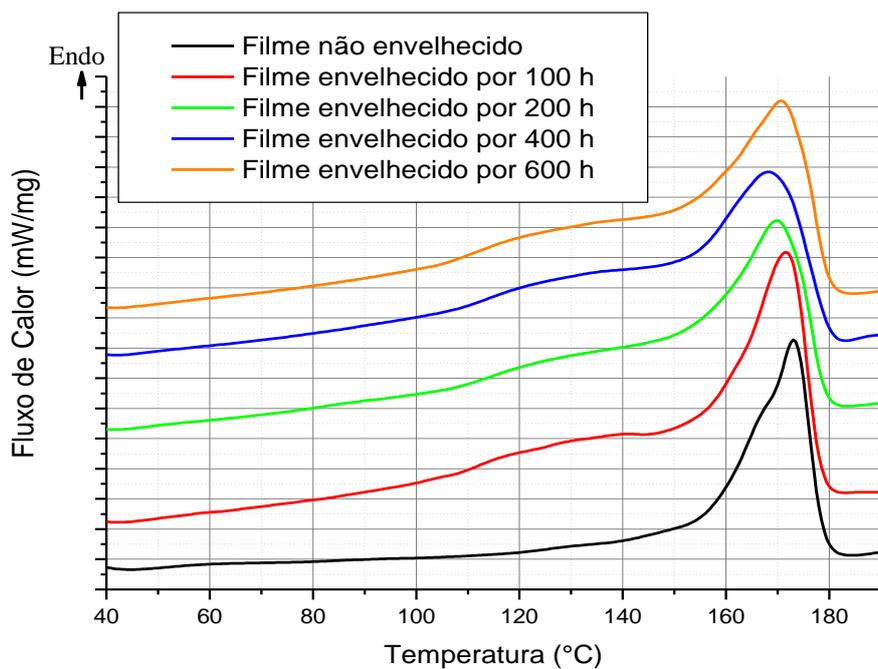


Figura 57 – Energia endotérmica para diferentes tempos de envelhecimento em óleo a 100 °C para o filme A 14 μm.

Fonte: Autor

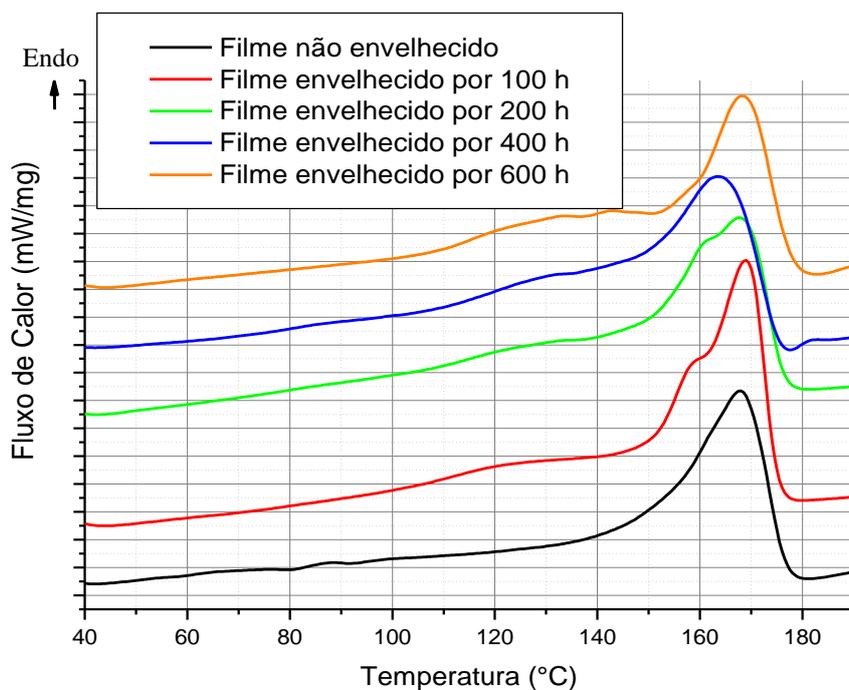


Figura 58 – Energia endotérmica para diferentes tempos de envelhecimento em óleo a 100 °C para o filme A 20 μm.

Fonte: Autor

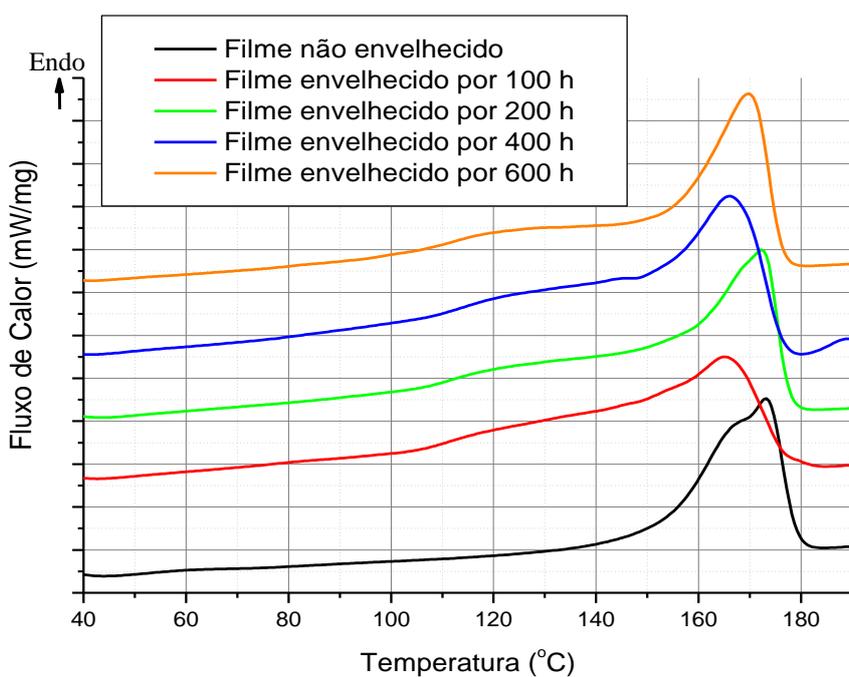


Figura 59 – Energia endotérmica para diferentes tempos de envelhecimento em óleo a 100 °C para o filme B 14 μm.

Fonte: Autor

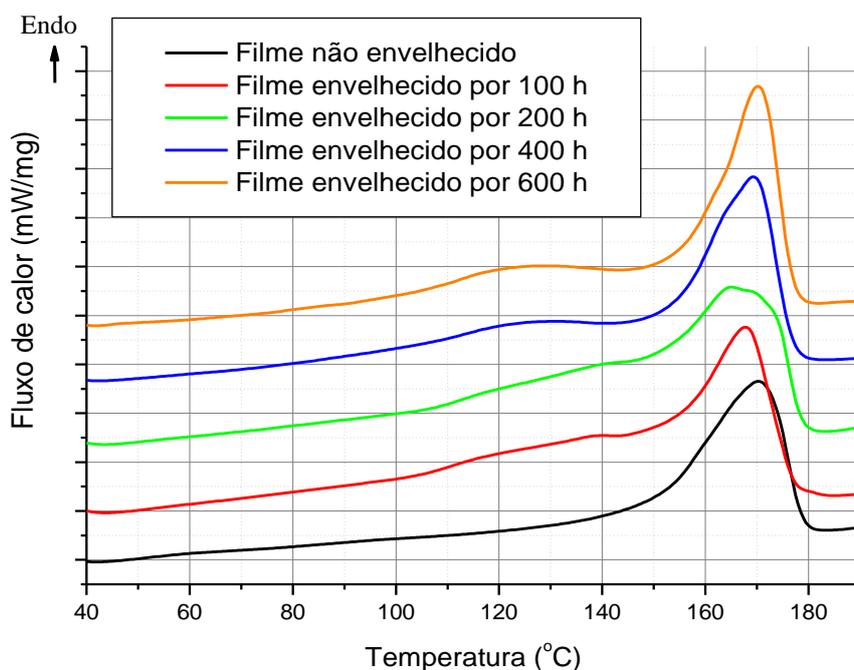


Figura 60 – Energia endotérmica para diferentes tempos de envelhecimento em óleo a 100 °C para o filme B 15,3 µm.

Fonte: Autor

Outro fato verificado a partir dos resultados dos ensaios de DSC foi que as amostras envelhecidas em óleo até 200 horas apresentaram um aumento da energia total (J/g) utilizada para a fusão do material polimérico ao longo do envelhecimento. Este fato está relacionado ao aumento da cristalinidade do material até este período de envelhecimento (DAMODARAN, et al, 2015).

Com base neste raciocínio, nota-se que após 400 horas o grau de cristalinidade das amostras decaí, uma vez que é necessário menor energia para se fundir totalmente o material. A Tabela 13 traz os valores de energia para cada uma das amostras envelhecidas em óleo e a Tabela 14 traz os valores da cristalinidade calculada para valores da entalpia de fusão do iPP 100 % cristalino de 168J/g (DAMODARAN, et al, 2015).

Pelos valores apresentados em ambas as tabelas verifica-se uma diferença entre os valores de entalpia de fusão para o filme A 14 µm envelhecido em atmosfera inerte e o mesmo filme envelhecido em óleo. Por esta diferença pode estar relacionada ao efeito plastificante do óleo durante o envelhecimento, permitindo maior mobilidade das cadeias poliméricas. Essa mobilidade facilita o crescimento das esferulitas e, conseqüentemente, o aumento da cristalinidade.

Tabela 13 – Energia de fusão dos filmes de polipropileno

Fonte: Autor

Tempo de envelhecimento	Energia total de fusão (J/g)				
	Filme A	Filme A	Filme B	Filme B	Filme B
	14 μm (N ₂)	14 μm (Óleo)	20 μm (Óleo)	14 μm (Óleo)	15,3 μm (Óleo)
Novo	72,9	72,9	111,2	82,3	90,1
100 horas	73,3	137,0	130,6	129,9	141,2
200 horas	80,0	135,4	133,5	146,8	149,0
400 horas	90,1	127,2	140,7	149,1	129,5
600 horas	70,0	140,5	123,5	132,9	130,7

Tabela 14 – Cristalinidade calculada com base no ensaio de DSC

Fonte: Autor

Tempo de envelhecimento	Grau de cristalinidade (%)				
	Filme A	Filme A	Filme B	Filme B	Filme B
	14 μm (N ₂)	14 μm (Óleo)	20 μm (Óleo)	14 μm (Óleo)	15,3 μm (Óleo)
Novo	43,4	43,4	66,2	49,0	53,6
100 horas	43,6	81,5	77,7	77,3	84,0
200 horas	47,6	80,6	79,5	87,4	88,7
400 horas	53,6	75,7	83,8	88,8	77,1
600 horas	41,6	83,6	73,5	79,1	77,8

5.1.4 – Difratomia de raios-X (DRX)

A Figura 61 apresenta o difratograma 2θ do filme iPP para amostras sem envelhecimento do filme A 14 μm , o qual representa todos os demais filmes utilizados, a não ser pelos valores da intensidade de pico.

Os resultados mostrados pelo difratograma da Figura 61, indica a presença de picos característicos do iPP (TRIPATHI, 2002). Dentre os picos de maior intensidade, pode-se citar os picos correspondentes aos planos cristalográficos (110), (300) e (111)/(311) da estrutura cristalina do polipropileno. Desta análise, é possível dizer que o iPP utilizado na fabricação de capacitores de potência é formado por cristais monoclinicos α (110), (040), (111) e (150), além de cristais hexagonais β (300) e (311).

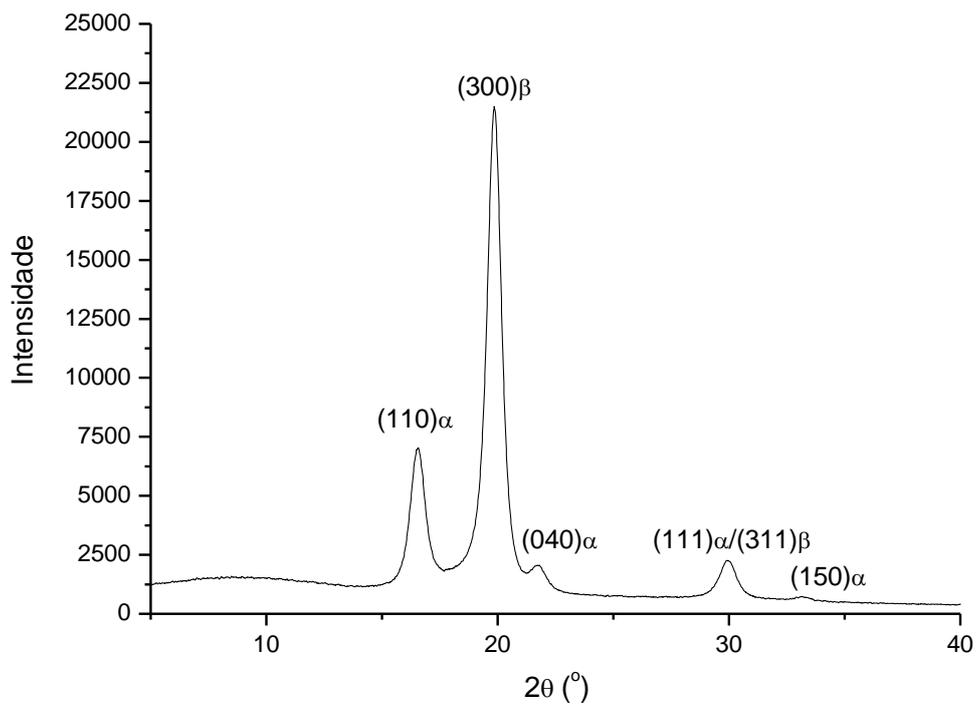


Figura 61 – Difratoograma 2θ e os respectivos picos de intensidade referentes aos planos cristalográficos α e β para o filme iPP novo.

Fonte: Autor

Assim, tomando como base a largura à meia altura dos picos de difração, para cada tempo de envelhecimento, foi possível calcular a dimensão linear dos planos cristalográficos $(110)_\alpha$, $(300)_\beta$ e $(111)_\alpha/(311)_\beta$ para cada tipo de envelhecimento acelerado. As Figuras 62 à 66 apresentam os resultados destes cálculos para cada tempo de envelhecimento empregado.

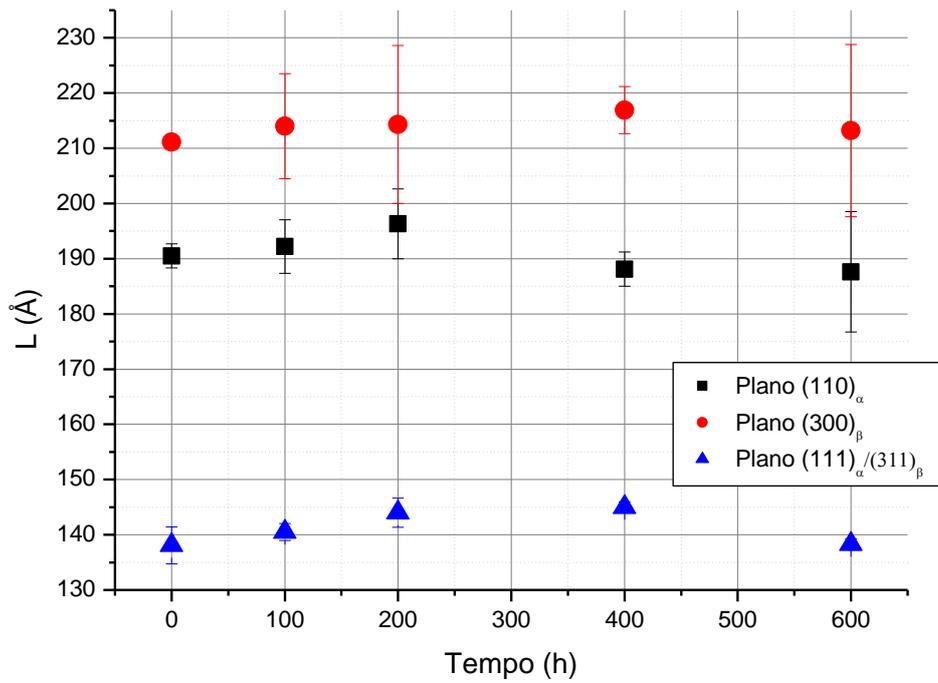


Figura 62 – Mudança na dimensão linear(L) dos planos cristalográficos para o filme A 14 µm em diferentes tempos de envelhecimento em N₂ à 100 °C.

Fonte: Autor

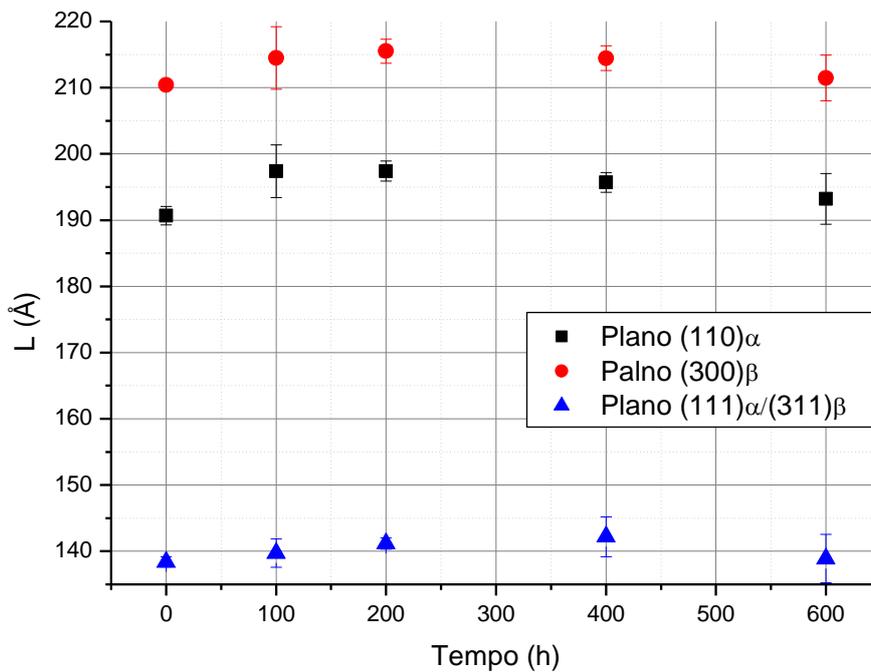


Figura 63 – Mudança na dimensão linear(L) dos planos cristalográficos para o filme A de 14 µm em diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

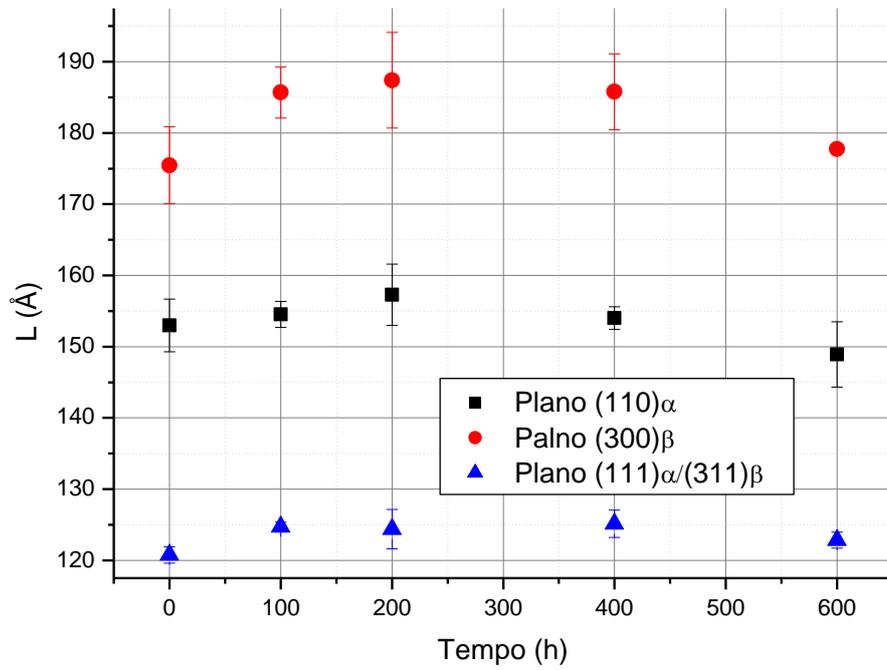


Figura 64 – Mudança na dimensão linear(L) dos planos cristalográficos para o filme A 20 μm em diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

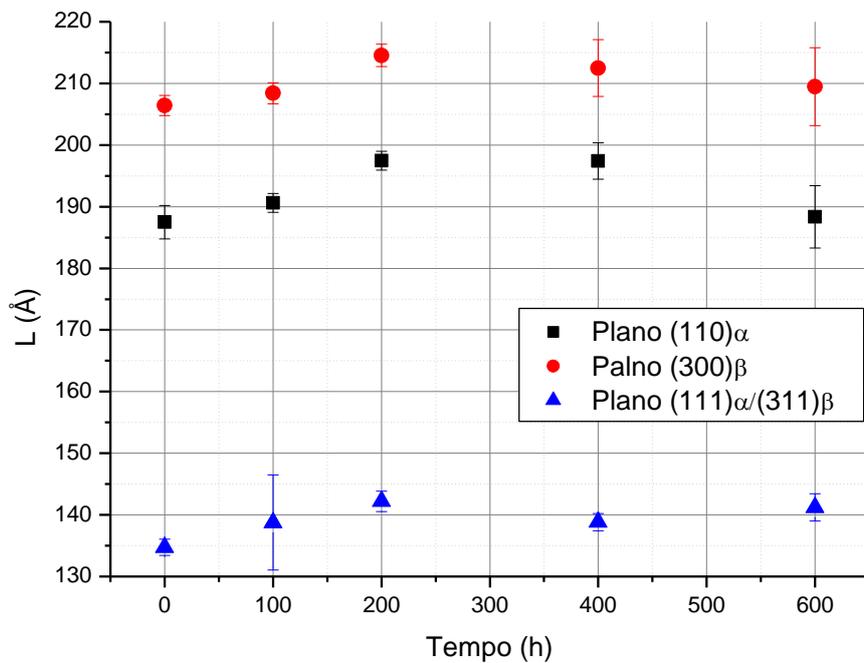


Figura 65 – Mudança na dimensão linear(L) dos planos cristalográficos para o filme B 14 μm em diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

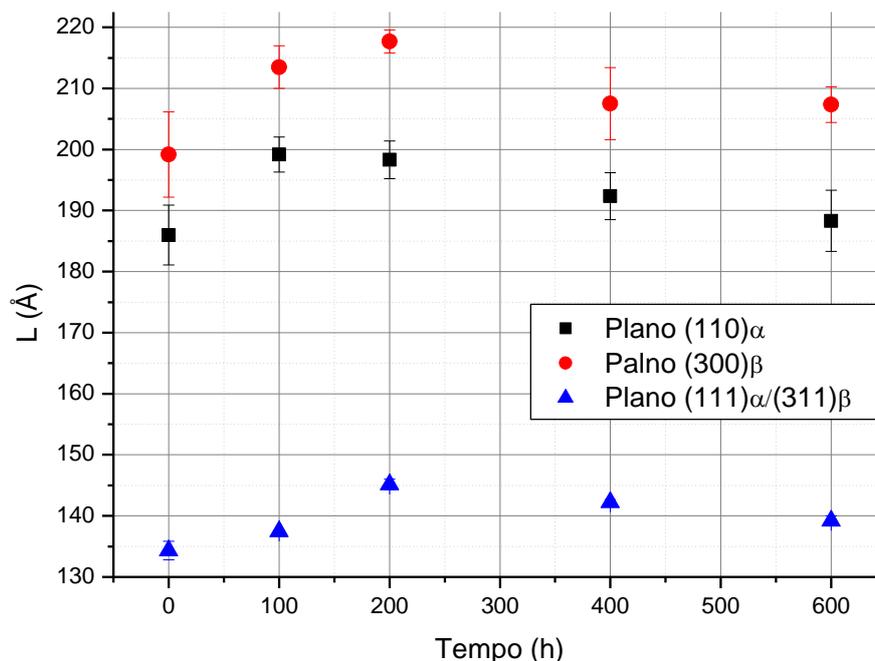


Figura 66 – Mudança na dimensão linear(L) dos planos cristalográficos para o filme B 15,3 µm em diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

Os resultados do cálculo da dimensão dos planos cristalográficos mostram que o tempo de exposição à temperatura de 100 °C provoca aumento no tamanho médio das lamelas cristalinas do filme de polipropileno para qualquer fabricante, espessura e atmosfera de envelhecimento. No entanto, para as amostras envelhecidas no óleo, após 400 horas, há inversão neste comportamento. Esta condição pode ser explicada pelo fato de que a partir deste tempo, o material começa um processo de degradação química onde pode estar ocorrendo quebra de cadeias e consequente redução da dimensão linear dos planos cristalinos observados pelas análises DRX.

As Figura 67 e 68 apresentam o grau de cristalinidade medido para cada tipo de envelhecimento ao longo do tempo. Os resultados obtidos estão em acordo com a literatura, que indicam graus de cristalinidade médios do iPP entre 60% e 85% (VAN DER MEER, 2003), além de confirmarem os valores obtidos para da cristalinidade pelo ensaio de DSC. Além disso, também estão em conformidade com o aumento das dimensões dos planos cristalográficos que indicam aumento no tamanho das esferulitas.

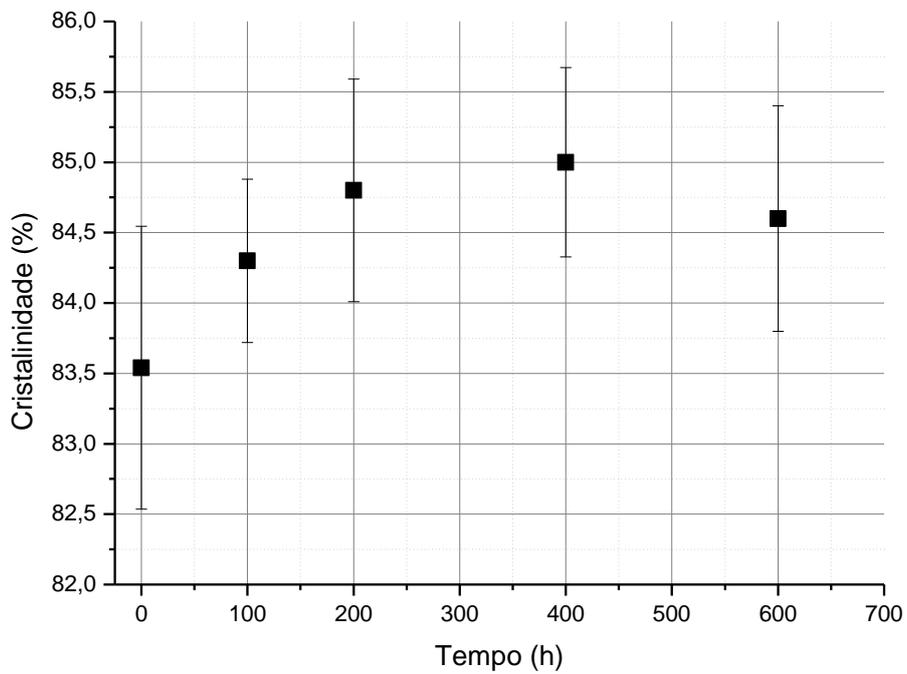


Figura 67 – Grau de cristalinidade calculado para cada período de envelhecimento em atmosfera inerte (N₂) à 100 °C para o filme A 14 μm.

Fonte: Autor

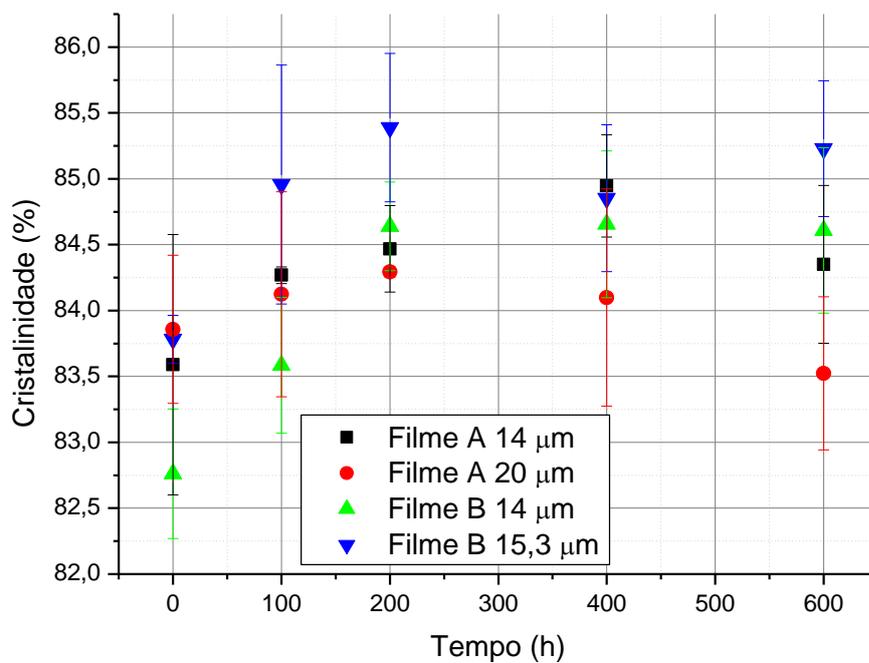


Figura 68 – Grau de cristalinidade calculado para cada tipo de filme ao longo do tempo de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

O aumento da cristalinidade, assim como o aumento nas dimensões lineares dos planos cristalográficos, pode ser atribuído à existência de faixa de temperatura entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m), em que a fase cristalina ainda mantém certa rigidez, enquanto a fase amorfa presente nas regiões interlamelares e interesferulitas, movimentase com maior facilidade, ajudado também pelo efeito plastificante do óleo para as amostras envelhecidas sob esta condição.

Assim, uma vez que a temperatura foi mantida constante e abaixo de T_m , as esferulitas existentes tiveram condição de aumentar seu volume, fato traduzido pelo crescimento das lamelas cristalinas. Além disso, os ensaios de DSC sugerem o crescimento de novas esferulitas. Desta forma, ao final de cada período de envelhecimento, pode-se constatar mudanças morfológicas características em função do tempo.

Pôde-se notar também que as amostras dos filmes B 14 μm e B 15,3 μm tiveram um aumento do teor de cristalinidade superior aos filmes A 14 μm e A 20 μm , fato que também ocorre nos cálculos obtidos pelos resultados do DSC. Este fato pode estar relacionado à quantidade de fase amorfa inicial maior disponível nos filmes B, que proporcionaria maior mobilidade e crescimento e das lamelas.

5.1.5 – Ruptura dielétrica

Para o caso das amostras do filme A 14 μm envelhecidas em atmosfera inerte, os resultados dos ensaios de ruptura dielétrica não mostraram nenhuma tendência de comportamento em relação ao tempo de envelhecimento, como pode ser notado pela probabilidade de falha, calculada a partir da distribuição de Weibull, mostradas pelas Figuras 69 e 70.

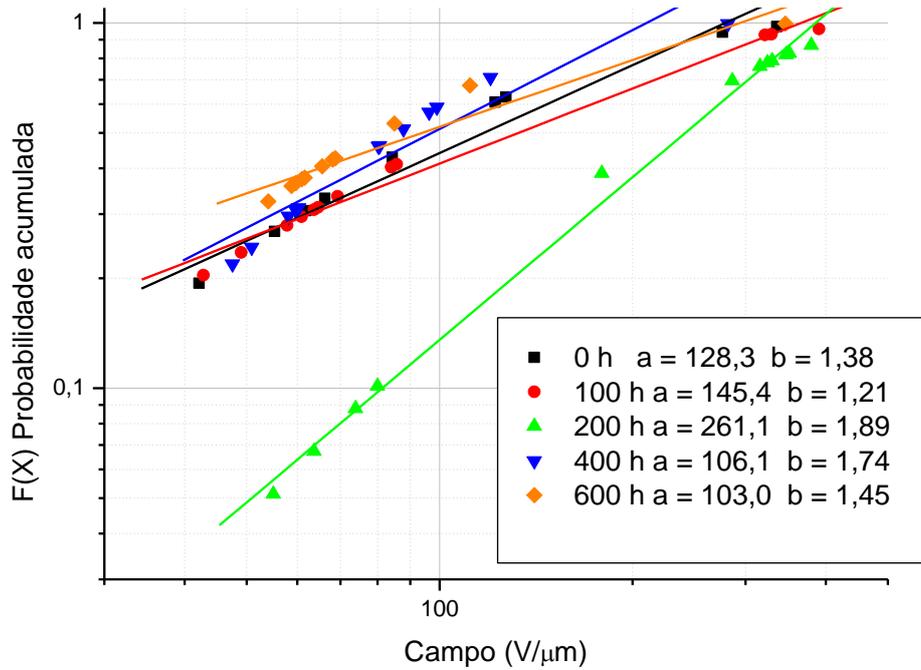


Figura 69 – Probabilidade cumulativa de Weibull para a ruptura dielétrica de filmes iPP A de 14 μm para diferentes tempos de envelhecimento em atmosfera inerte à 100 °C.

Fonte: Autor

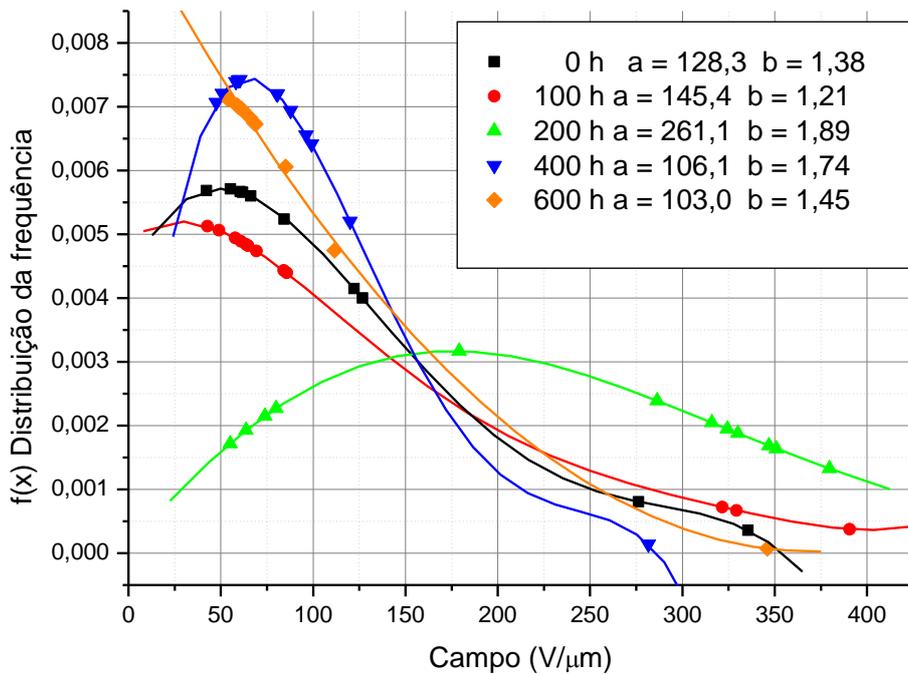


Figura 70 - Distribuição de frequência de Weibull para a ruptura dielétrica de filme A de 14 μm para diferentes tempos de envelhecimento em atmosfera inerte à 100 °C.

Fonte: Autor

Para os filmes envelhecidos em óleo, nota-se uma redução da probabilidade de falha para o filme A 14 μm , com o aumento do tempo de envelhecimento, ou seja, com o aumento do grau de cristalinidade. Este resultado está em contraposição com os resultados obtidos para o filme B 14 μm e 15,3 μm e Filme A 20 μm , onde se nota uma tendência do aumento da taxa de falha com o aumento do grau de cristalinidade. As Figuras 71 à 78 mostram a probabilidade de falha e a respectiva distribuição de Weibull para os filmes envelhecidos no óleo.

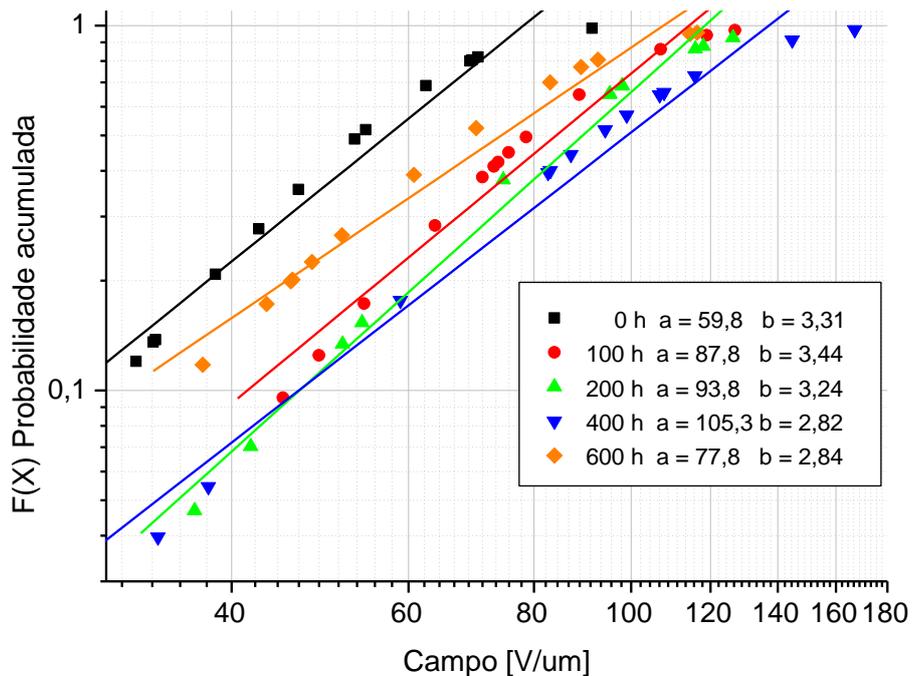


Figura 71 – Probabilidade cumulativa de Weibull para a ruptura dielétrica do filme A 14 μm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 $^{\circ}\text{C}$.

Fonte: Autor

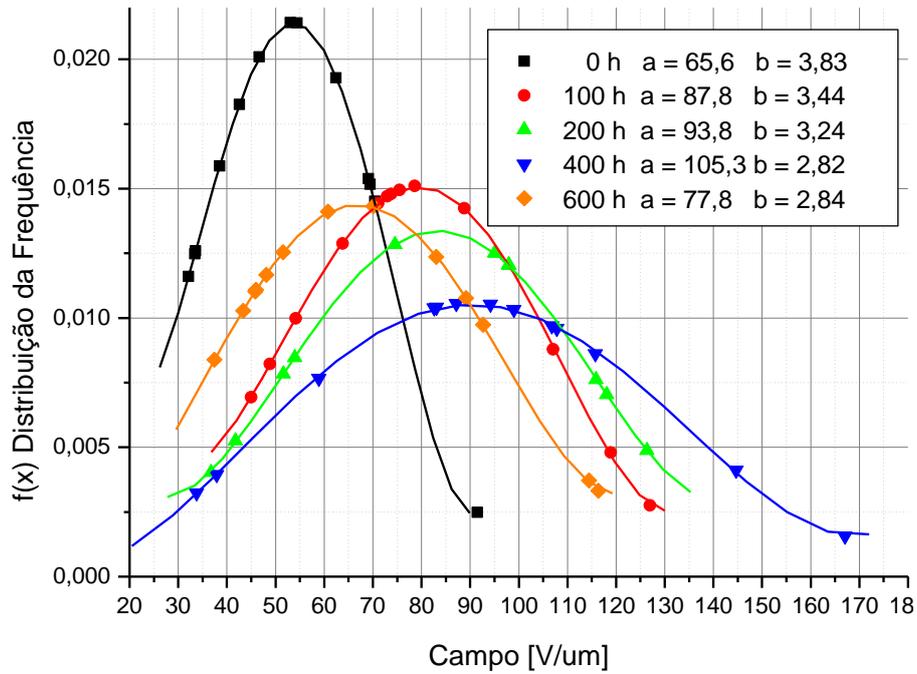


Figura 72 – Distribuição de frequência de Weibull para a ruptura dielétrica do filme A 14 μm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

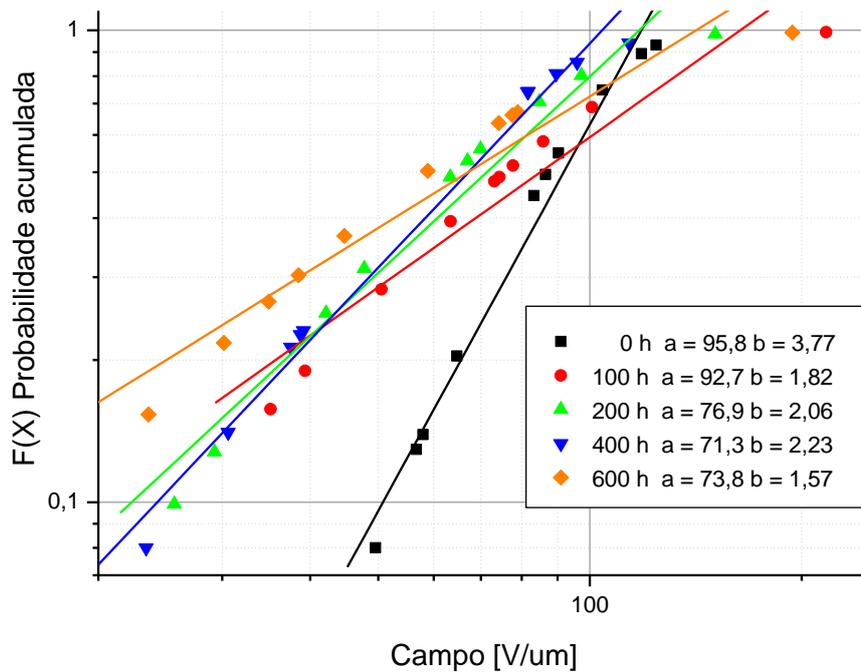


Figura 73 – Probabilidade cumulativa de Weibull para a ruptura dielétrica do filme A 20 μm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

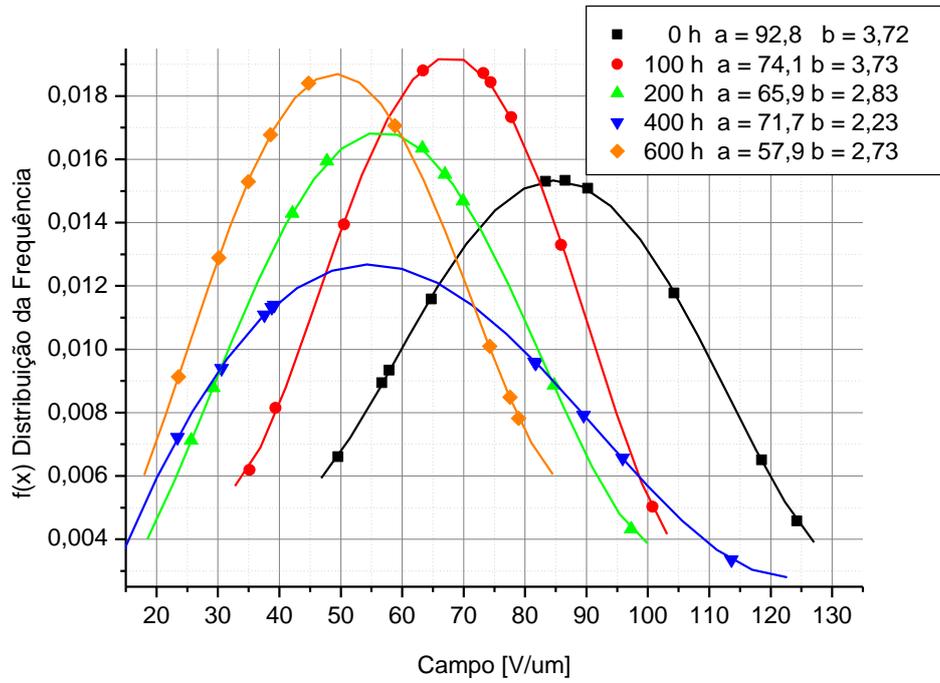


Figura 74 – Distribuição de frequência de Weibull para a ruptura dielétrica do filme A de 20 µm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

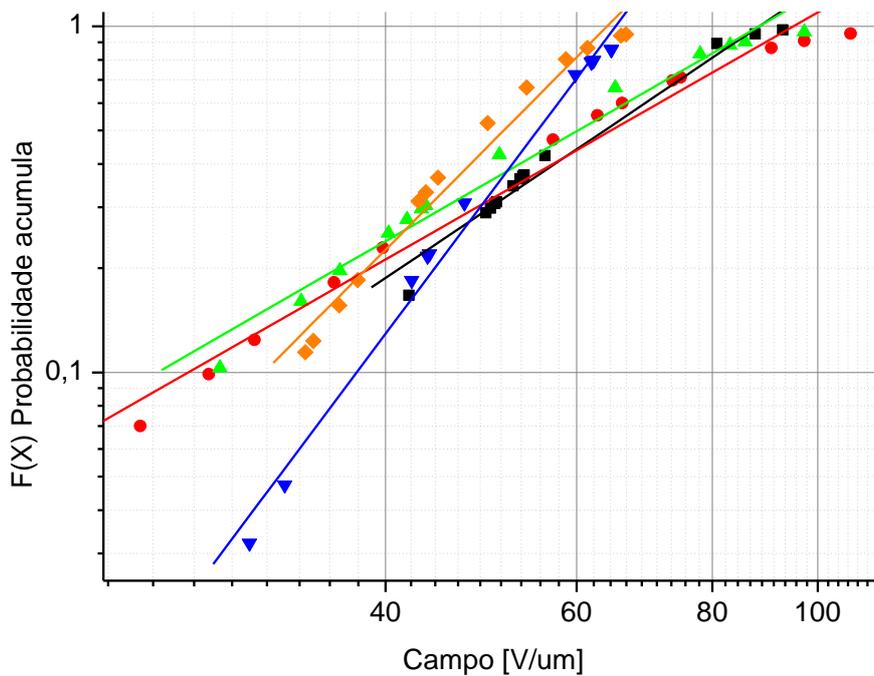


Figura 75 – Probabilidade acumulativa de Weibull para a ruptura dielétrica do filme B14 µm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

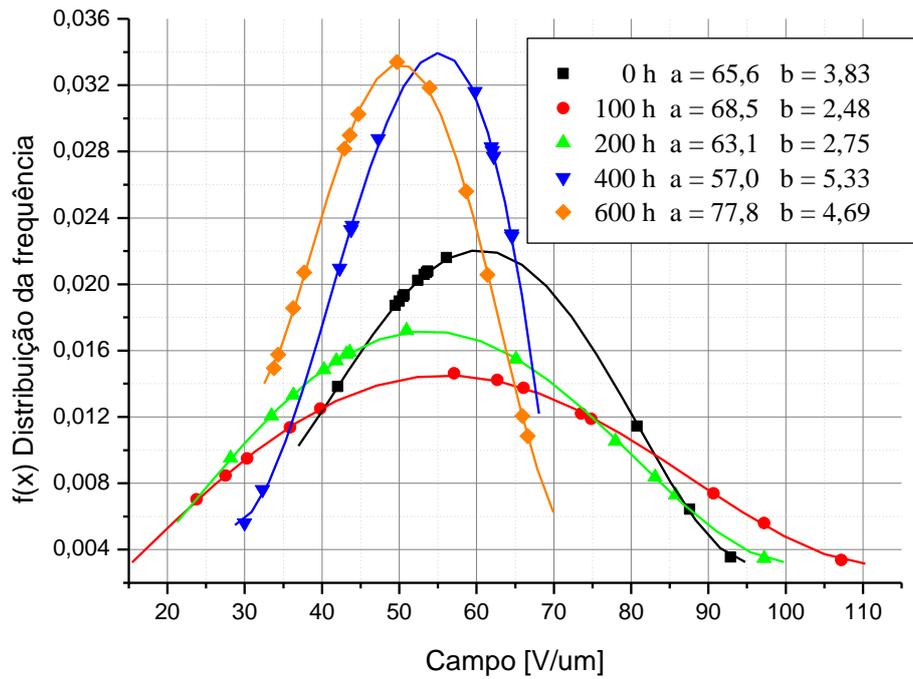


Figura 76 – Distribuição de frequência de Weibull para a ruptura dielétrica do filme B 14 μm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

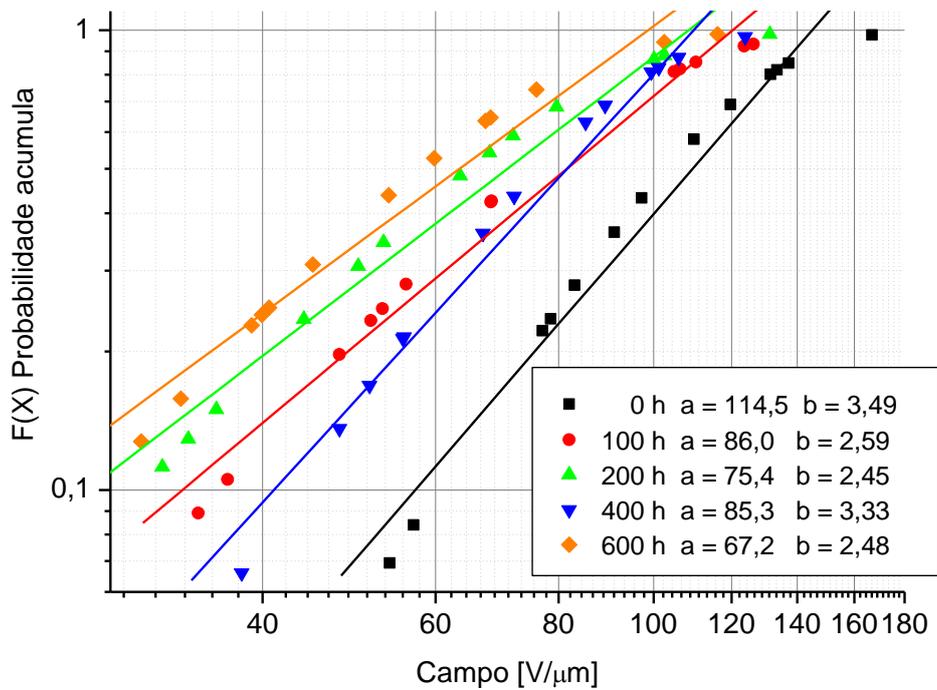


Figura 77 – Probabilidade acumulada de Weibull para a ruptura dielétrica do B 15,3 μm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

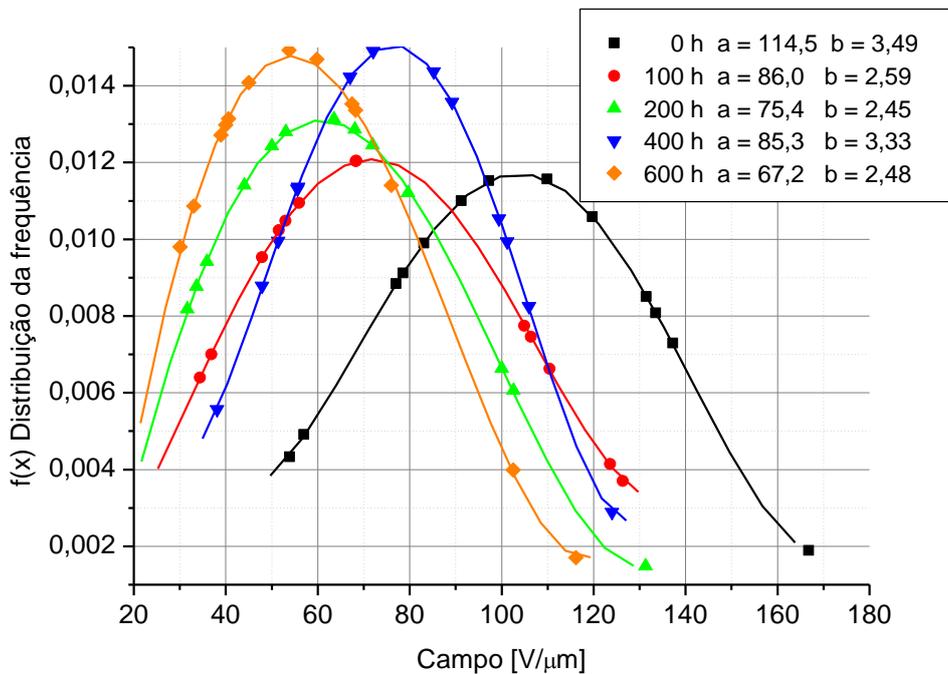


Figura 78 – Distribuição de frequência de Weibull para a ruptura dielétrica do filme B 15,3 μm para os diferentes tempos de envelhecimento em óleo à 100 °C.

Fonte: Autor

Muito embora a observação das curvas de probabilidade de falha não indique, a princípio, uma tendência ao longo da variação do campo elétrico aplicado, analisando o coeficiente “ α ” da distribuição de Weibull, que representa a vida característica ou parâmetro de escala (intervalo do campo elétrico entre “0,0 V/ μm ” e “X V/ μm ” no qual ocorrem 63,2% das falhas, restando, portanto, 36,8% de itens sem falhar), constata-se que, fora o filme A de 14 μm , todos os demais filmes, em especial aqueles mais espessos, apresentam uma tendência de redução da vida característica. Estando de acordo com a variação do grau de cristalinidade observado. As Figura 79 à 82 mostram a variação da vida característica em função do tempo de envelhecimento e do grau de cristalinidade. Nestas, as linhas que unem os pontos representam uma tendência de comportamento.

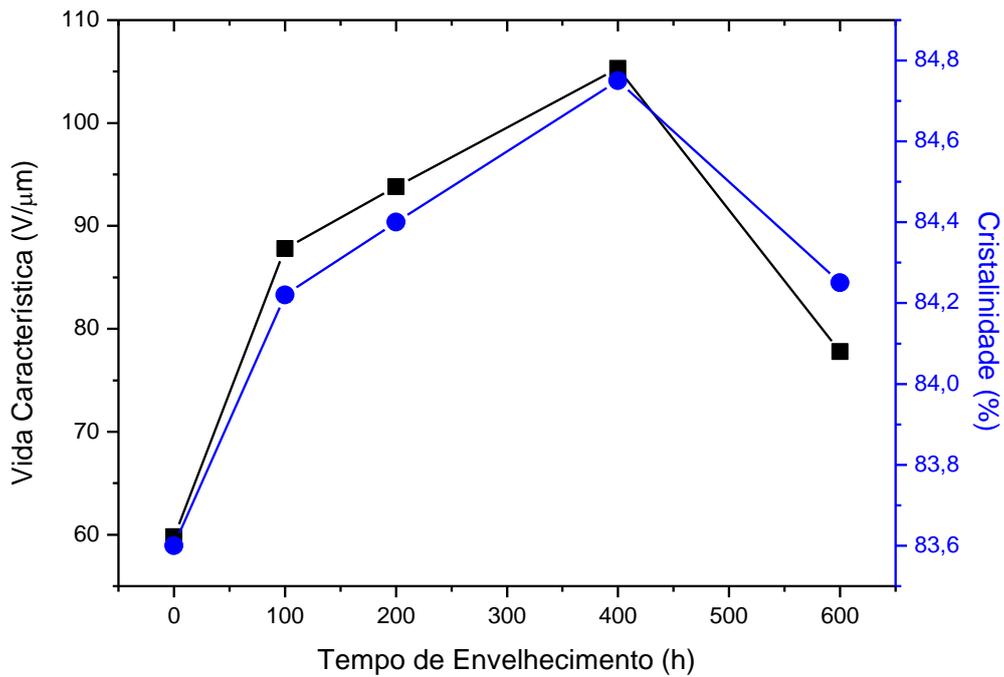


Figura 79 – Variação da vida característica e da cristalinidade do filme A de 14 μm em função do tempo

Fonte: Autor

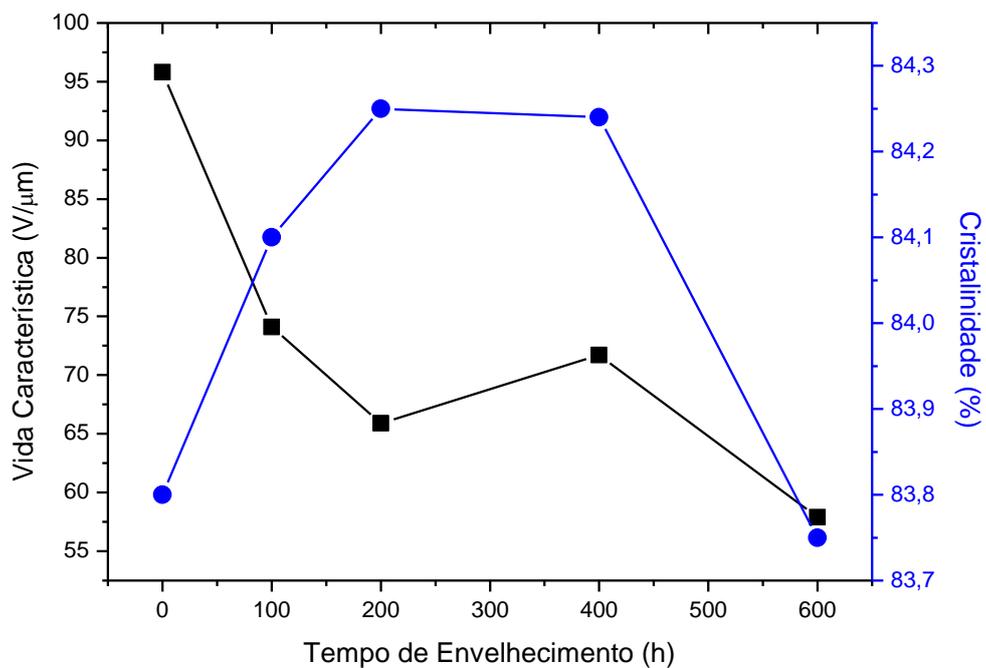


Figura 80 – Variação da vida característica e da cristalinidade do filme A 20 μm em função do tempo

Fonte: Autor

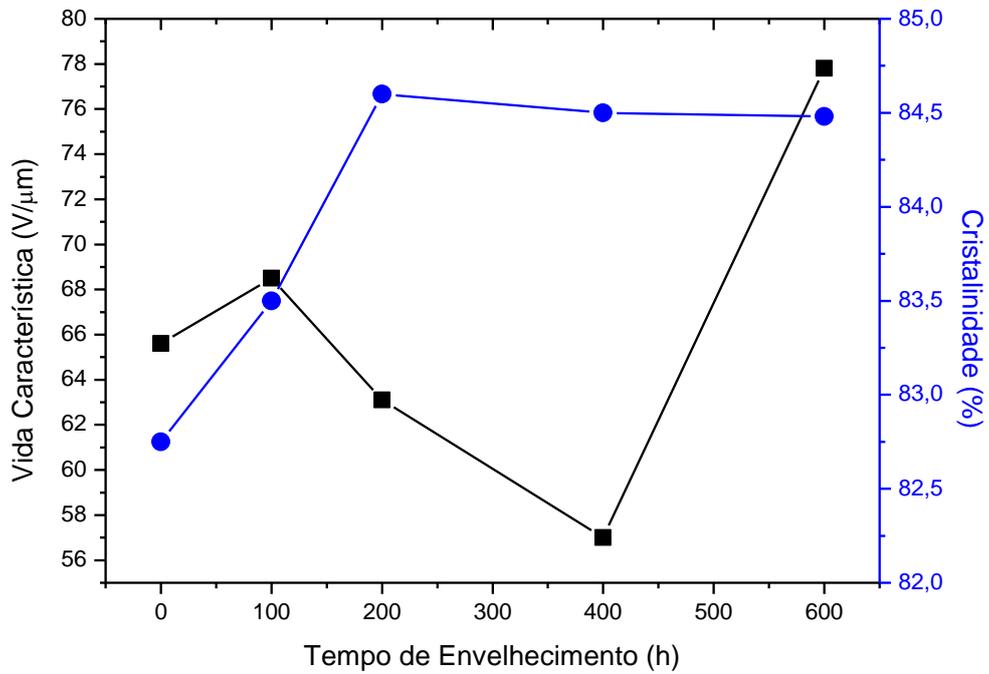


Figura 81 – Variação da vida característica e da cristalinidade do filme B 14 μm em função do tempo

Fonte: Autor

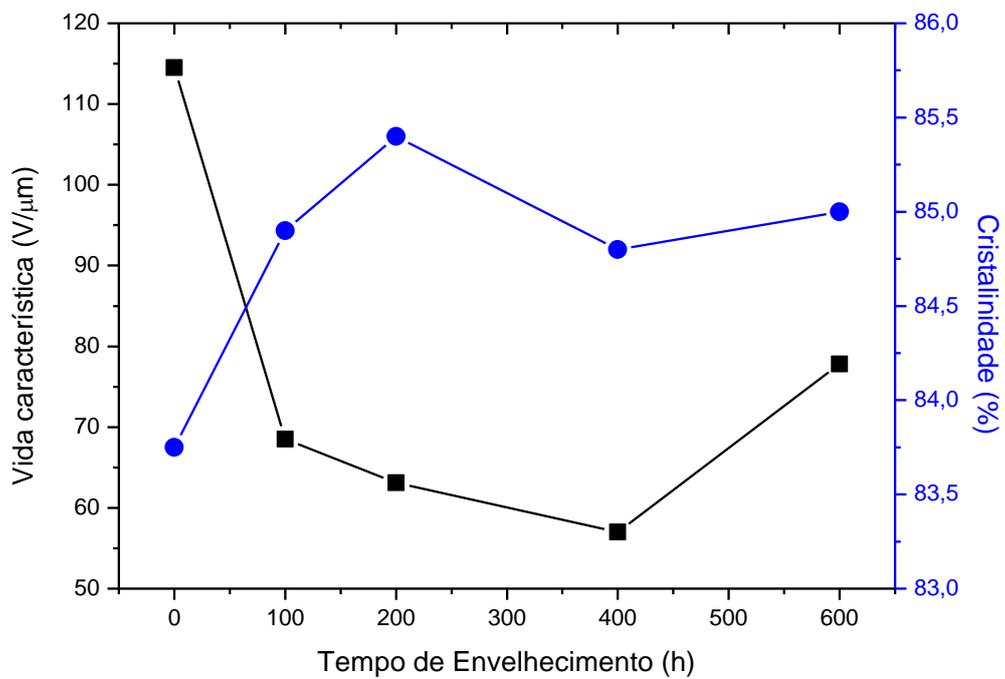


Figura 82 – Variação da vida característica e da cristalinidade do filme B 15,3 μm em função do tempo

Fonte: Autor

Este comportamento distinto da ruptura dielétrica para filmes do mesmo fabricante, mas de espessuras distintas, e filmes de mesma espessura de fabricantes diferentes, indica que a ruptura dielétrica de filmes envelhecidos de polipropileno usados em capacitores não obedece a um único mecanismo de falha. Para os casos estudados, a ruptura pode estar relacionada a dois fatores principais:

A. Densidade de pontos fracos

Da análise dos dados técnicos informados pelos fabricantes, constata-se que a densidade de pontos fracos estruturais em filmes de menor espessura é consideravelmente maior que em amostras mais espessas. Para estes casos, conforme relatado por RITAMAKI, RYTOLUOTO, LAHTI AND KARTTUNEN (2015), o envelhecimento térmico atuaria mudando a morfologia deste filme. Ou seja, neste caso o envelhecimento, em verdade, seria um tratamento térmico das imperfeições, que, por consequência, reduziria a densidade destes pontos fracos. Consequentemente, há uma redução da probabilidade de falha com consequente aumento da vida característica deste filme. Este fato explicaria o comportamento da ruptura dielétrica observada para o filme A 14 μm .

A Figura 83 mostra o comportamento da probabilidade de falha dos filmes A por unidade de área em função da espessura. Tal informação, segundo fabricante (TERVAKOSKI, 2012) é um reflexo do número de pontos fracos estruturais (imperfeições), fruto do processamento do mesmo. Pela Figura 83 é possível notar que, quanto mais espesso o filme, menor será a probabilidade de falha do mesmo. Não foi possível obter tal informação dos filmes do Fabricante B.

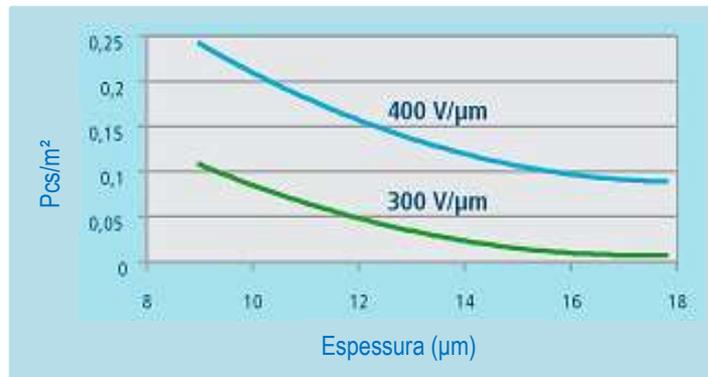


Figura 83 – Probabilidade de falha por unidade de área para filmes A (densidade de pontos fracos)

Fonte: TERVAKOSKI (2012)

Por outro lado, nos filmes de iPP com densidade de pontos fracos reduzidas, como o caso dos filmes B e o filme A 20 µm, o envelhecimento (tratamento) térmico pouco contribuiria para redução das imperfeições geradas durante o processamento.

Para estes filmes, outro mecanismo passaria a exercer maior influência no processo de ruptura dielétrica.

B. Grau de cristalinidade e tamanho de esferulitas

Para os filmes do fabricante B e Fabricante A de 20 µm, onde a densidade de pontos fracos já é reduzida, as mudanças morfológicas proporcionadas pelo envelhecimento térmico, atuam de maneira inversa, neste caso as mudanças morfológicas, caracterizadas pelo aumento na dimensão das esferulitas do filme de iPP, causariam a redução na tensão da ruptura dielétrica do mesmo.

Este fato é notado principalmente para os filmes de maior espessura, onde, conforme dados do fabricante (TERVAKOSKI, 2015) a densidade de pontos fracos mecânicos/estruturais é menor. Para estes, o incremento verificado nas dimensões das esferulitas, bem como o crescimento de novos cristais, leva a um aumento da área interfacial entre fases (cristalino-cristalino e cristalino-amorfo). Deste modo, conforme a teoria sobre os mecanismos da ruptura dielétrica (KOLESOV, 1980; KU & LIEPINS, 1987; WAGNER, 1978; MUCCIGROSSO & PHILLIPS, 1978), estas regiões, que são caminhos preferenciais para processos de avalanche de elétrons e, conseqüente, ruptura

dielétrica seriam responsáveis pela redução da vida característica de filmes de iPP em função do campo elétrico aplicado. A observação dos canais de ruptura apresentados pela Figura 84 confirma esta teoria. Das imagens é possível visualizar que o centro dos canais de ruptura do filme A 20 μm estão localizados sobre as bordas de esferulitas superficiais.

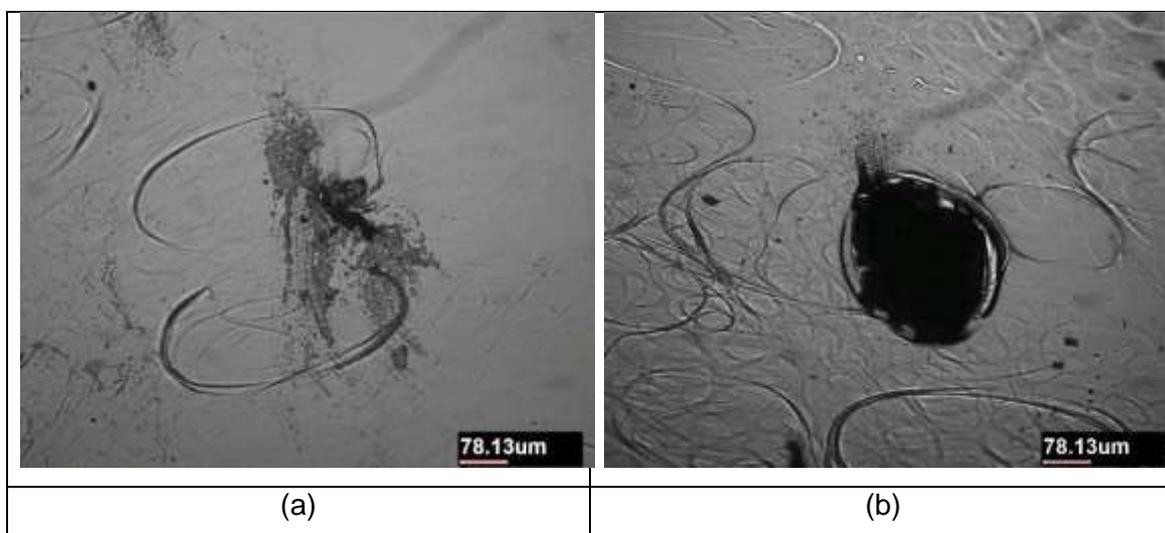


Figura 84 – Canal de ruptura dielétrica para o filme A 20 μm envelhecido no óleo; (a) 200 horas; (b) 400 horas.

Fonte: Autor

Desta forma, é possível propor que as mudanças morfológicas observadas ao longo do envelhecimento térmico do filme de iPP altera de forma distinta o comportamento da ruptura dielétrica dependendo da espessura e densidade de pontos fracos iniciais do mesmo.

5.1.6 – Espectroscopia de Impedância

Conforme relatado no item 4.2.9, o ensaio de espectroscopia de impedância foi realizado somente para o filme A 14 μm envelhecido em atmosfera inerte. Dos resultados, pôde-se verificar, pela Figura 85, que o pico das perdas dielétrica ($\text{Tan } \delta$) se desloca para valores de baixa frequência com o aumento do tempo de envelhecimento. Isso coincide com um aumento do tamanho das esferulitas e com o aumento da própria cristalinidade do material,

conforme resultados dos ensaios de DSC e DRX para as amostras envelhecidas em atmosfera inerte.

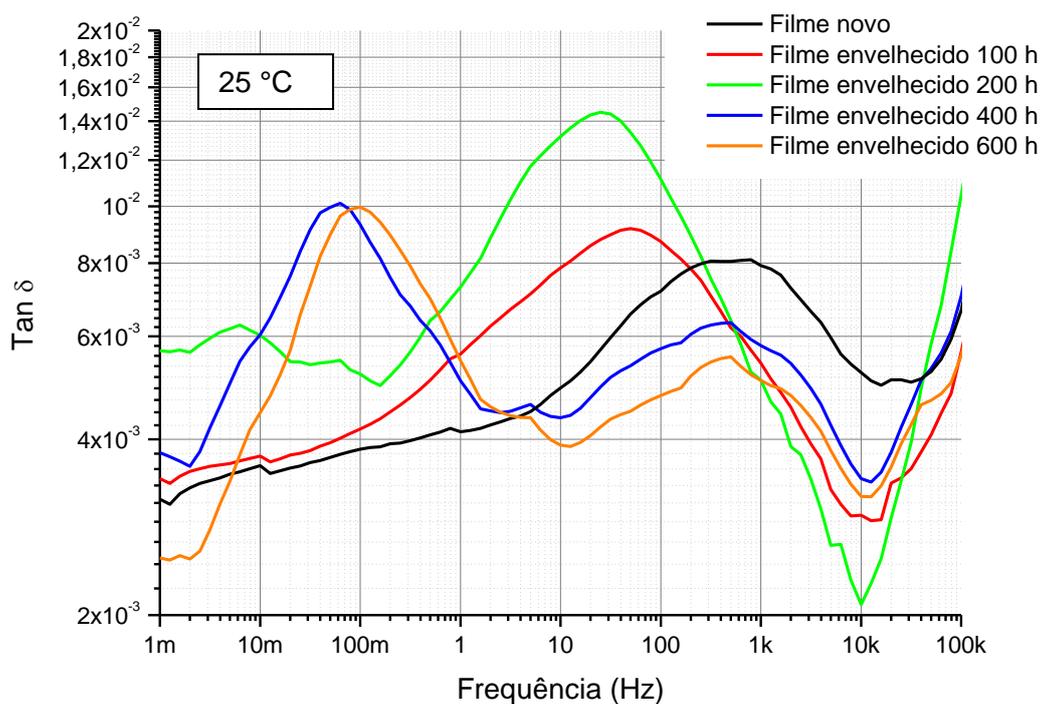


Figura 85 – Comportamento das perdas dielétricas (Tan δ) em função da frequência.

Fonte: Autor

Assim, como a intensidade e frequência de relaxamento de um dado material dependem da característica de relaxação dipolar do mesmo, este deslocamento do pico da Tan δ pode ser explicado pela redução da fase amorfa no material com aumento do tempo de envelhecimento (PRADHAN, CHOUDHARY & SAMANTARAY, 2008).

Verifica-se que o pico de relaxação de baixa frequência no filme iPP está relacionado à relaxação segmental de trechos localizados no final da cadeia polimérica e na fase amorfa, os quais, estando o polímero à temperatura acima da transição vítrea (T_g), apresentam movimentos vibracionais à uma determinada frequência (PRADHAN, CHOUDHARY & SAMANTARAY, 2008). Assim, com o aumento do grau de cristalinidade e, conseqüente imobilização destas porções da cadeia polimérica, tal movimento segmental, se torna mais difícil, aumentando assim os tempos de relaxação observados pela espectroscopia de impedância. Este fato pode ser comprovado pela Figura 86, que mostra a variação da frequência no pico da relaxação para cada período

de envelhecimento em contraponto com o grau de cristalinidade do filme de iPP.

Na figura as linhas que unem os pontos representam somente uma tendência de comportamento.

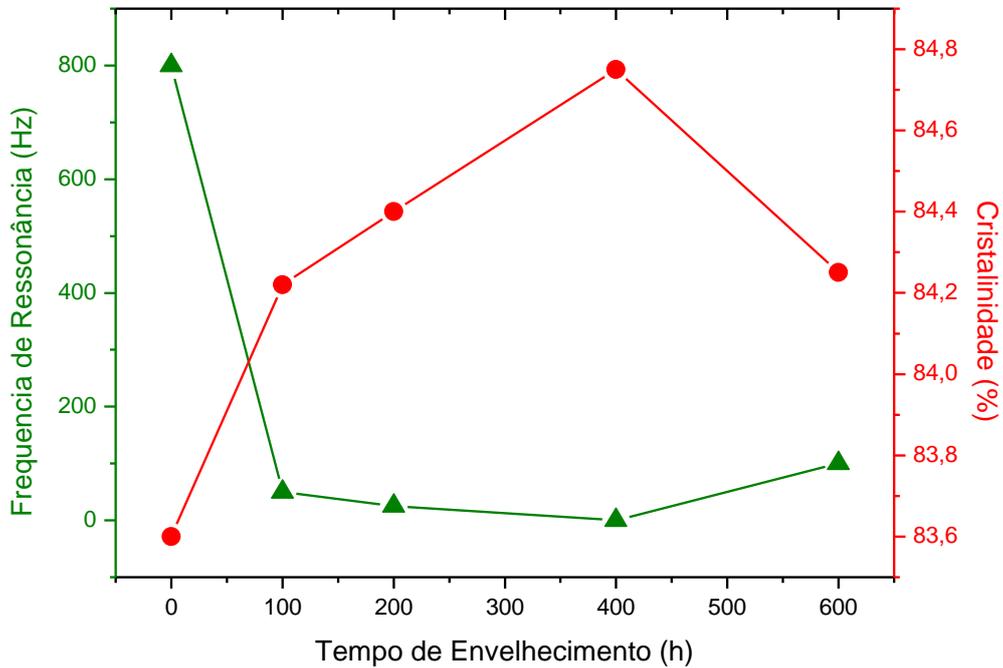


Figura 86 – Comportamento da frequência do pico de relaxação e do grau de cristalinidade em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Autor

Os resultados do comportamento da impedância real e capacitância real mostrados pelas Figuras 87 e 88, respectivamente, mostram o tempo de envelhecimento não contribui para alterações significativas nestes parâmetros.

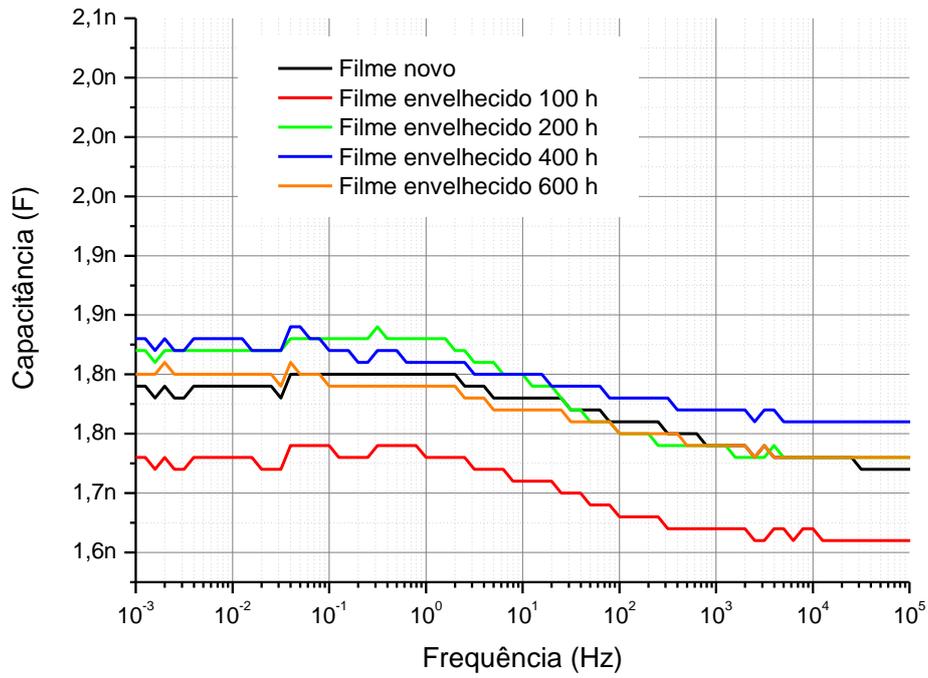


Figura 87 – Comportamento da capacitância real em função da frequência.

Fonte: Autor

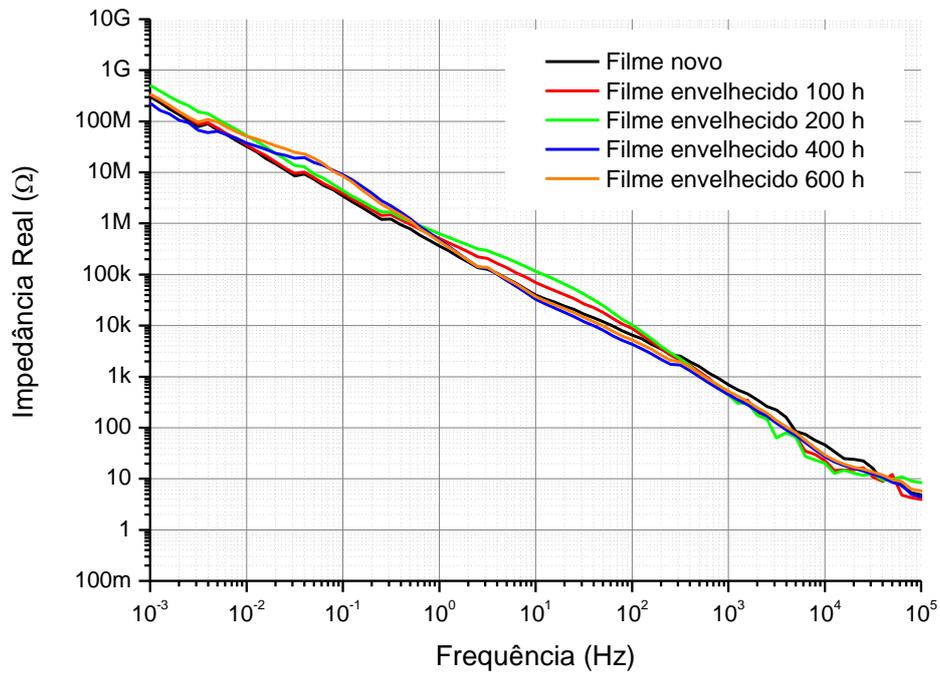


Figura 88 – Comportamento da impedância real em função da frequência.

Fonte: Autor

5.2 – Resultados das análises do envelhecimento elétrico

Para analisar o envelhecimento elétrico foram utilizadas somente as técnicas de análise de FTIR e DRX, devido ao fato de que a área disponível de cada corpo de prova foi de somente 12,56 cm² (área do eletrodo), fato que inviabilizava a confecção de corpos de prova para os ensaios de ruptura mecânica e DSC. Deve-se observar também que devido à pouca quantidade de amostras e necessidade de manipulá-las para a realização dos ensaios de DRX, não foi possível a realização dos ensaios de ruptura dielétrica.

5.2.1 – Microscopia ótica de transmissão

A Figura 89 mostra detalhes da superfície do filme A 14 µm envelhecido eletricamente por 216 horas com campo elétrico composto por componente fundamental (60 Hz) e 20 % de 3ª harmônica (180 Hz) (b), de 5ª harmônica (300 Hz) (c) e de 7ª harmônica (420 Hz) (d). Da mesma forma que o resultado do envelhecimento térmico, não são notadas alterações morfológicas na superfície do material polimérico.

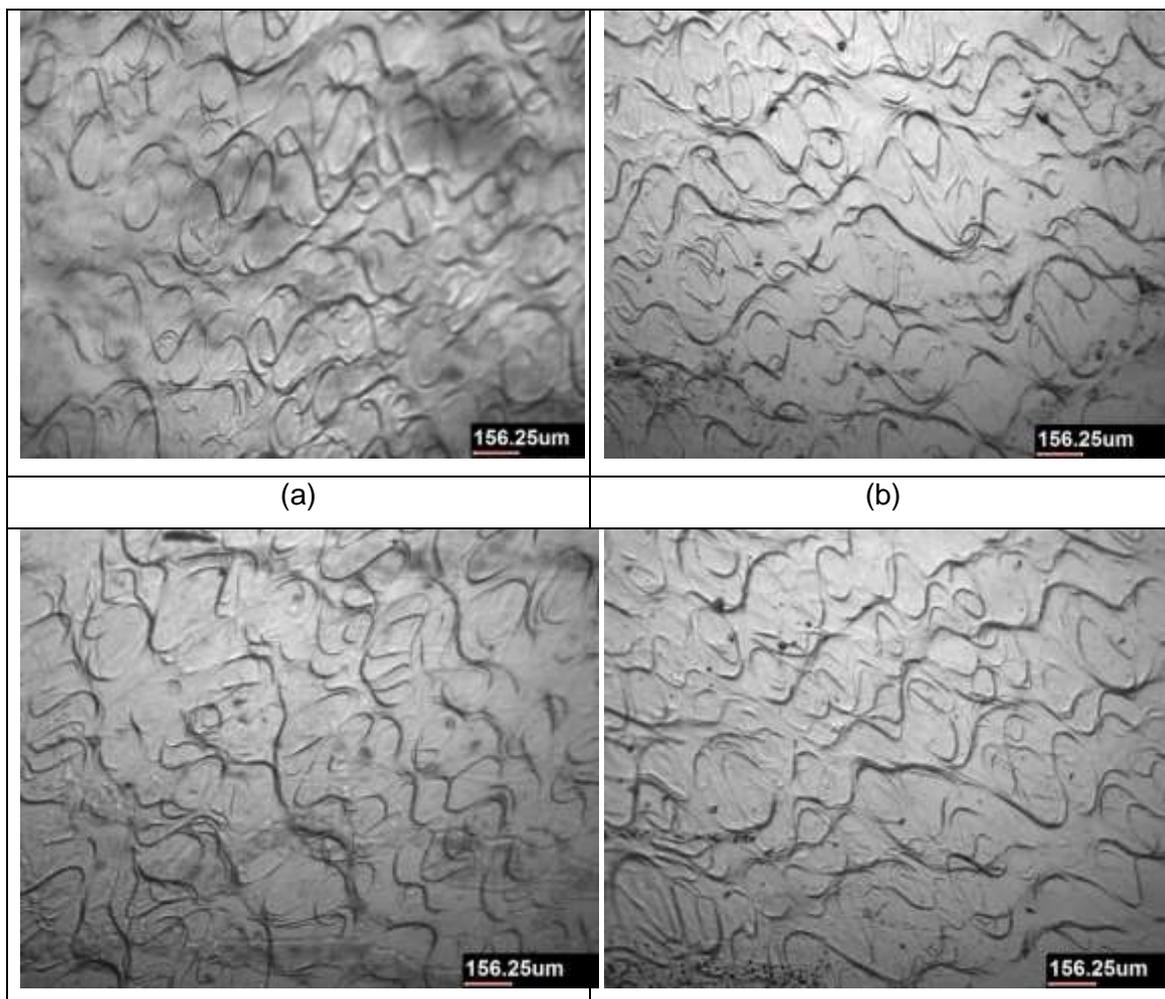


Figura 89 – Estrutura de superfície típica do filme A 14 μm ; (a) filme novo; (b) filme envelhecido 200 horas com 3^a harmônica (180 Hz); (c) 5^a harmônica (300 Hz); (d) 7^a harmônica (420 Hz).

Fonte: Autor

5.2.2 – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 90 mostra o espectro do número de onda para os filmes envelhecidos por 216 horas para cada uma das combinações harmônicas empregada nos ensaios de envelhecimento elétrico. Diferentemente do envelhecimento térmico, não se encontram picos referentes ao óleo nos corpos de prova. Tampouco é possível notar picos relacionados a compostos carbonilados, que indiquem oxidação.

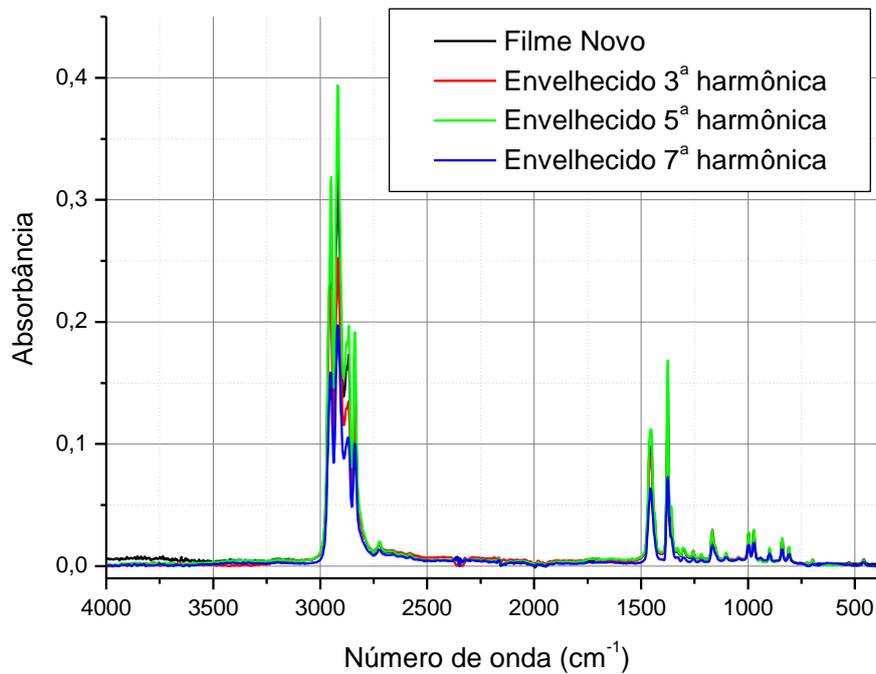


Figura 90 – Espectroscopia de infravermelho do filme de A 14 μm para cada período de envelhecimento em atmosfera inerte (N_2) à 100 $^\circ\text{C}$.

Fonte: Autor

5.2.3 – Difratomia de raios-X (DRX)

As Figuras 91 à 93 mostram o comportamento de cada plano cristalográfico avaliado, para cada tipo de envelhecimento elétrico ao longo do tempo.

Pela análise dos gráficos dos planos cristalinos em função do tempo de exposição, nota-se que a presença de uma componente harmônica sobreposta ao sinal da tensão elétrica fundamental de (60 Hz) causa um aumento nas dimensões lineares de todos os planos cristalográficos analisados. Sendo que o campo elétrico composto pela componente fundamental de 60 Hz mais 20% de 7ª harmônica (420 Hz) é responsável por gerar os maiores aumentos. Este fato pode estar relacionado à maior densidade de corrente ao longo do tempo a que estas amostras foram submetidas.

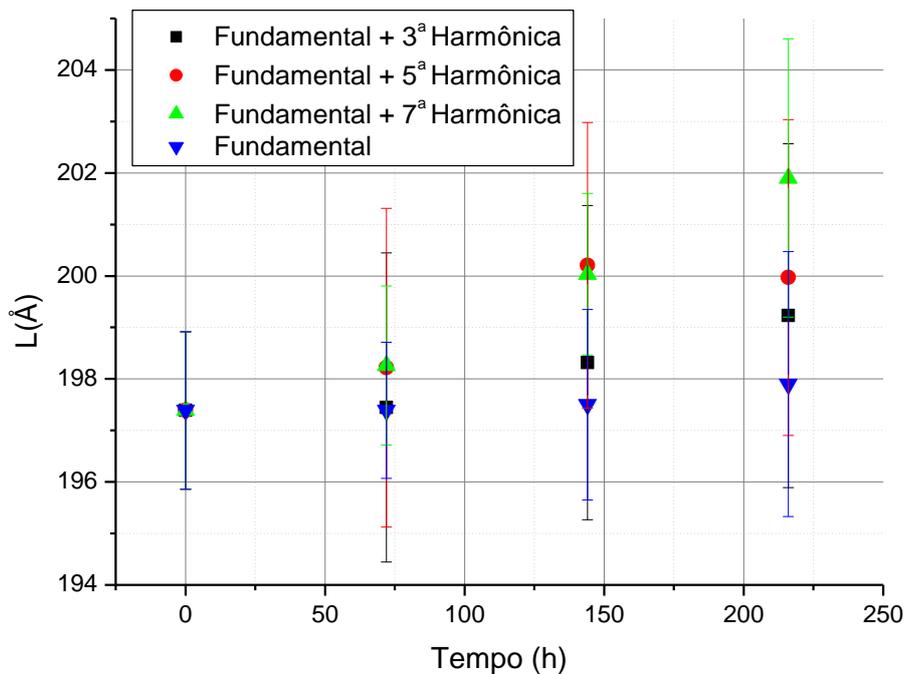


Figura 91 – Mudança na dimensão linear (L) do plano cristalográfico (110) para distorções condições distintas do campo elétrico ao longo do tempo.

Fonte: Autor

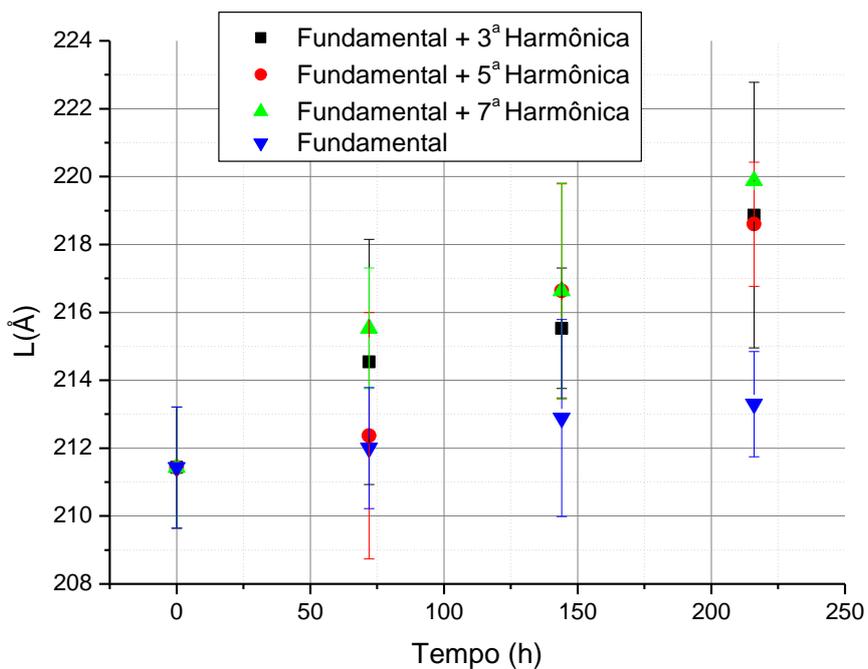


Figura 92 – Mudança na dimensão linear (L) do plano cristalográfico (300) para distorções condições distintas do campo elétrico ao longo do tempo.

Fonte: Autor

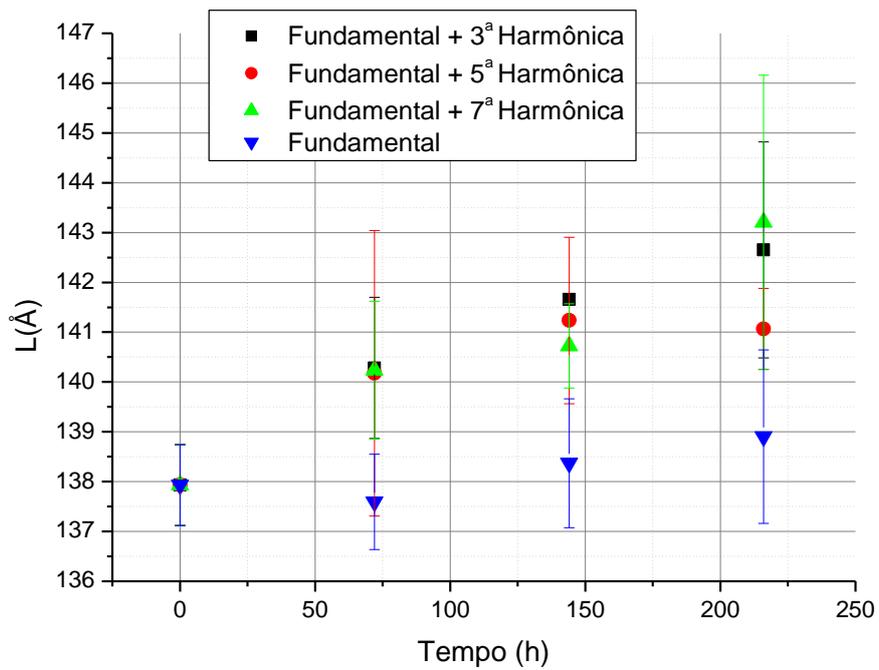


Figura 93 – Mudança na dimensão linear (L) do plano cristalográfico (111)/(311) para distorções condições distintas do campo elétrico ao longo do tempo.

Fonte: Autor

A Figura 94 traz o comportamento da cristalinidade calculada sobre a intensidade dos picos das fases cristalinas e amorfas para cada campo elétrico utilizado.

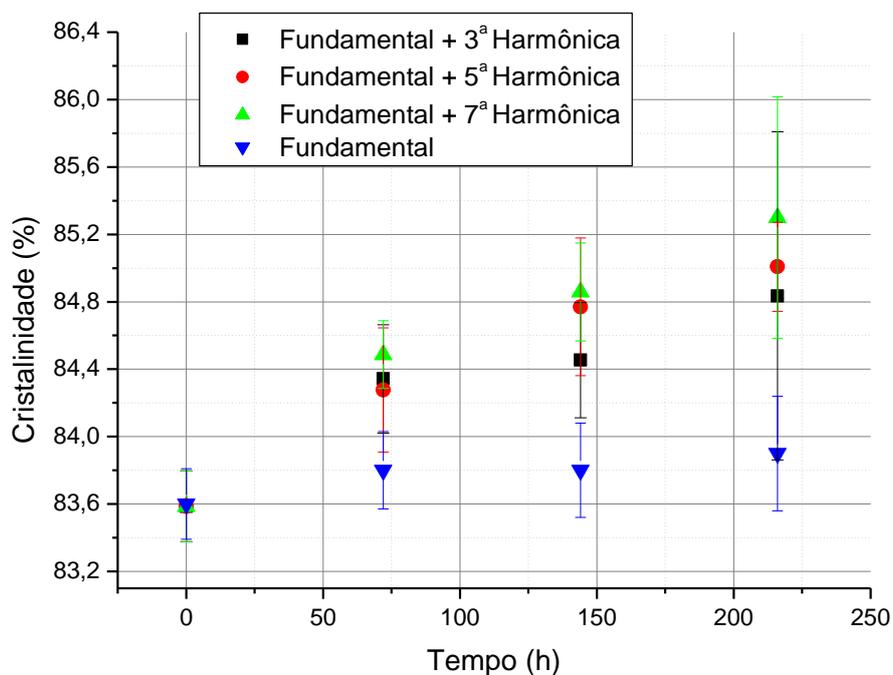


Figura 94 – Grau de cristalinidade para diferentes campos elétricos de envelhecimento.

Fonte: Autor

Pode ser visto que a mudança morfológica ocorrida durante o envelhecimento elétrico com diferentes composições de campo elétrico fundamental (60 Hz) e campo elétrico harmônico seguiu as mesmas características das alterações observadas em amostras envelhecidas termicamente. Isso significa que o processo de envelhecimento elétrico, pode ser, na verdade, um processo térmico, que leva o polímero a um aumento da cristalinidade como resultado do aumento da temperatura no interior da amostra.

Este efeito é também confirmado pela análise visual das amostras envelhecidas tanto térmica quanto eletricamente em comparação com o filme não envelhecido, como mostrado na Figura 95. Pode ser observado a partir das Figuras 95 (b) e (c), que são amostras envelhecidas térmica e eletricamente, respectivamente, que ambas adquiriram uma rugosidade após determinado período de envelhecimento. Observando a área de contato do eletrodo na Figura 95 (C), onde a mudança morfológica aconteceu, é possível notar que a vizinhança da área de eletrodo ainda se encontra plana, semelhante à amostra

não-envelhecida da Figura 95 (a). O efeito da rugosidade pode ser explicado por processos de relaxação mecânicas ativados termicamente.

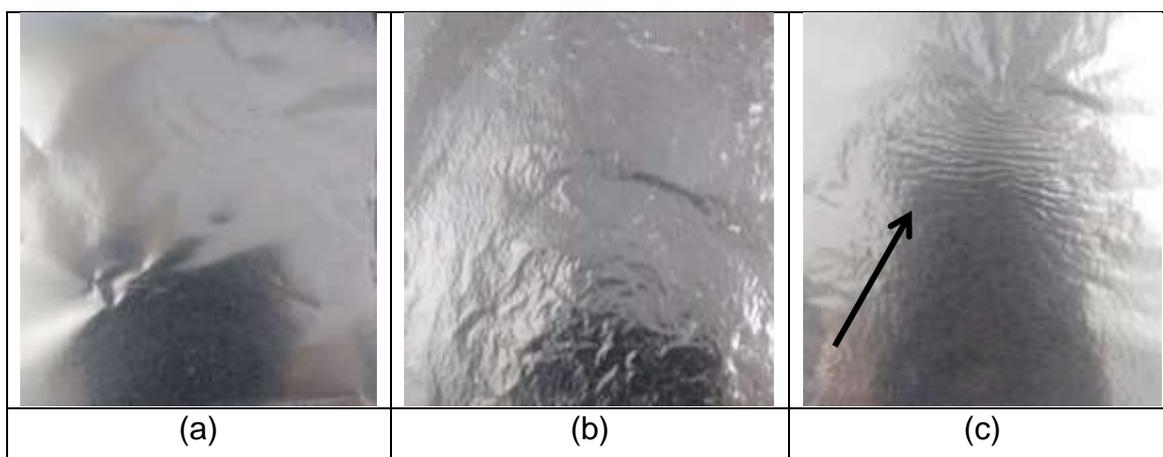


Figura 95 – Aspecto visual de amostras de iPP. (a) filme novo; (b) filme envelhecido termicamente; e (c) filme envelhecido eletricamente

Fonte: Autor

Os aumentos do tamanho das esferulitas e do grau de cristalinidade sugerem que pode estar ocorrendo um processo de dissipação térmica nas regiões interfaciais (cristalina-cristalina e cristalina-amorfa). Nestes locais preferenciais para acúmulo de cargas elétricas, com a presença de campos elétricos em frequências harmônicas, haverá o estabelecimento de corrente elétrica levando a uma maior dissipação térmica. Conseqüentemente, com a transferência de calor nestes locais, há uma maior mobilidade das cadeias poliméricas o que pode permitir rearranjo e crescimento das mesmas, causando o crescimento das esferulitas e aumento da cristalinidade do material. A Figura 96 traz uma ilustração do fenômeno observado.

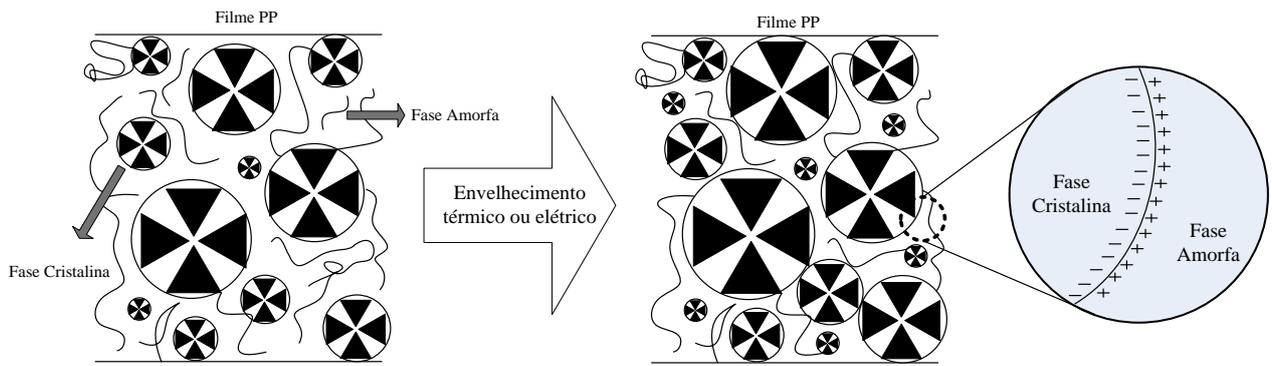


Figura 96 – Processo de envelhecimento termoeletrico do filme de polipropileno isotático empregado em capacitores de potência.

Fonte: Autor

6. Modelagem e simulação computacional

Conforme observado no capítulo anterior, os resultados dos testes de caracterização e inspeção visual de amostras envelhecidas eletricamente indicam que as mudanças morfológicas ocorridas podem ser consequência de processo térmico devido ao efeito Joule causado pela maior densidade de corrente à que as amostras submetidas à componentes harmônicas estão sujeitas.

Conforme foi verificado na Seção 2.7, modelos elétricos de materiais poliméricos podem ser constituídos por um conjunto de ramos RC séries, dispostos paralelamente uns aos outros, além da resistência dos eletrodos e da resistência que representa a resistividade volumétrica do material. Desta forma, todas estas resistências constituem pontos de perdas ôhmicas que podem levar o material a experimentar aumentos de temperatura localizados.

Desta forma seria de grande interesse medir a elevação de temperatura a que os filmes de iPP estariam sujeitos durante os ensaios de envelhecimento elétrico. Contudo, não foram encontrados sensores de temperatura delgados suficientes ($< 14 \mu\text{m}$) para serem introduzidos juntamente com as amostras entre cada par de eletrodos. Além disso, a introdução de outro material entre os eletrodos deverá distorcer o campo elétrico resultante, podendo levar à distorções das alterações morfológicas observadas.

Outro fato importante é que os conjuntos de eletrodos estão submersos em óleo, conforme relatado na seção 4.2.2, onde a variação térmica se dá muito lentamente. Além disso, a temperatura da sala foi controlada em $22 \text{ }^\circ\text{C}$, mantendo a temperatura do óleo por volta de $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Desta forma, a alternativa encontrada para se determinar a energia necessária para levar às alterações morfológicas observadas foi a realização da modelagem e consequente simulação computacional do ensaio de envelhecimento elétrico, e desta forma, poder calcular a quantidade energia dissipada pelas amostras e o calor transferido necessário a tais transformações.

6.1 – Modelagem dos parâmetros elétricos

Com o objetivo de obter parâmetros do circuito da amostra de iPP e eletrodos, foi realizado o teste de espectroscopia de impedância em uma mostra de iPP novo, conforme relatado na seção 4.2.9. Com este teste, e baseado na teoria de dielétricos apresentada na Seção 2.7, foi possível obter as informações sobre o comportamento de algumas características dos circuitos de acordo com a variação de frequência, como os parâmetros de impedância real e imaginária, capacitância real e imaginária e perdas ($\tan \delta$).

Pelos resultados da espectroscopia de impedância, especialmente o comportamento da $\tan \delta$, foi possível observar 7 picos de relaxação dielétrica, conforme Figura 100. Desta maneira, considerando cada pico de relaxação como um circuito RC série (JONCHER, 1996), pode-se calcular através das Equações (24) e (25) os parâmetros R e C para cada ramo, conforme teoria de Debye.

Da medição da impedância em função da frequência, foi possível observar também que o conjunto de ramos RC série, em paralelo possuem uma resistência série de 5Ω (R1), que pode estar ligada às interfaces entre o polímero e os eletrodos. Também há uma resistência paralela (R9) com os ramos RC série, equivalente às perdas em corrente contínua.

Em seguida, o circuito foi modelado e simulado no software QUCS. A Figura 97 e Tabela 15 mostram a distribuição dos parâmetros elétricos que modelam o filme iPP e eletrodo, bem como os valores de cada parâmetro. A fonte de tensão de 3 V simula o gerador de função do equipamento de espectroscopia Solartron.

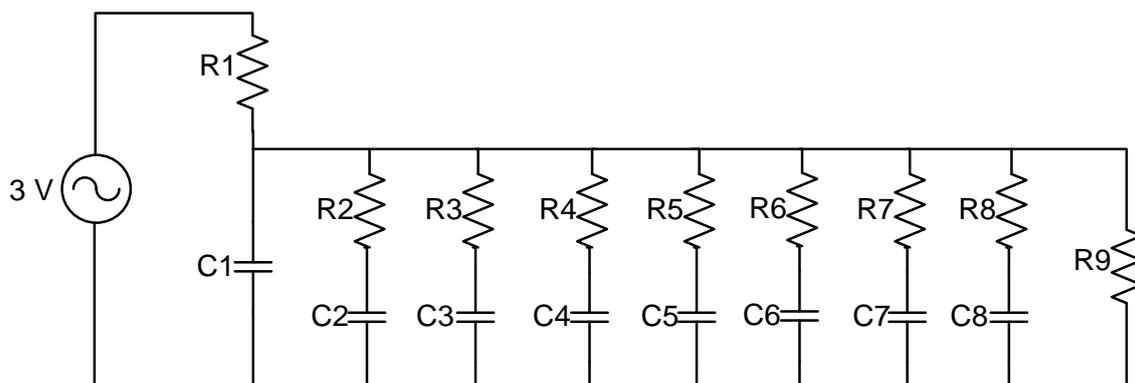


Figura 97 – Modelo elétrico do conjunto filme iPP + eletrodos.

Fonte: Autor

Tabela 15 – Parâmetro do circuito RC do modelo elétrico iPP + eletrodo
Fonte: Autor

Resistências (Ω)		Capacitâncias (F)	
R1	5	C1	$1,9 \times 10^{-9}$
R2	$1,0 \times 10^5$	C2	$3,0 \times 10^{-12}$
R3	$1,0 \times 10^4$	C3	$6,0 \times 10^{-12}$
R4	$1,0 \times 10^6$	C4	$8,0 \times 10^{-12}$
R5	$1,0 \times 10^6$	C5	$15,0 \times 10^{-12}$
R6	$1,0 \times 10^7$	C6	$18,0 \times 10^{-12}$
R7	$1,5 \times 10^8$	C7	$21,0 \times 10^{-12}$
R8	$2,5 \times 10^9$	C8	$26,0 \times 10^{-12}$
R9	$1,0 \times 10^{15}$		

As Figura 98 à 100 comparam os resultados dos testes de laboratório com a simulação computacional para as impedâncias real e imaginária bem como das perdas (Tan Delta).

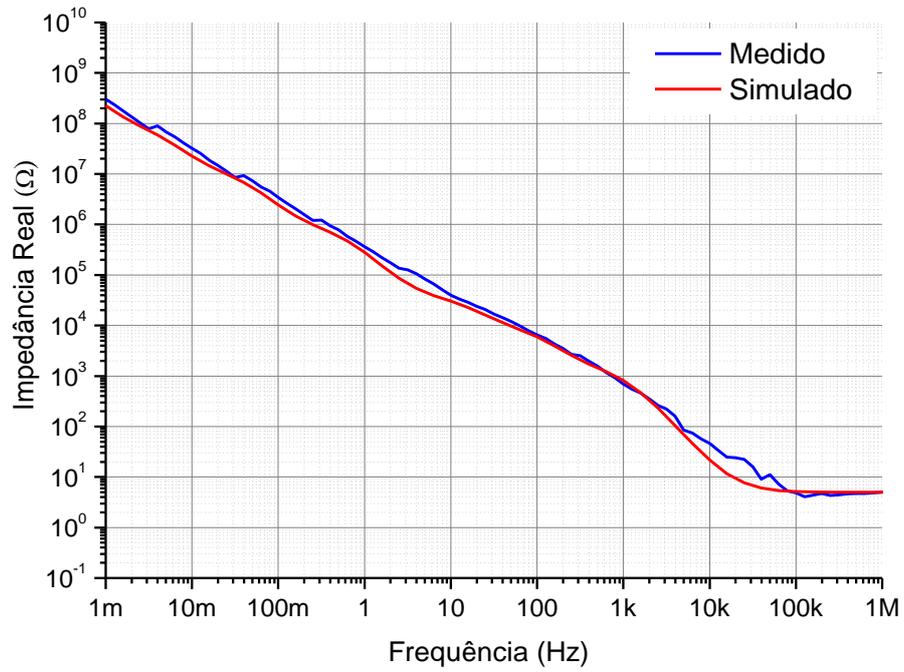


Figura 98 – Impedância real medida e simulada.

Fonte: Autor

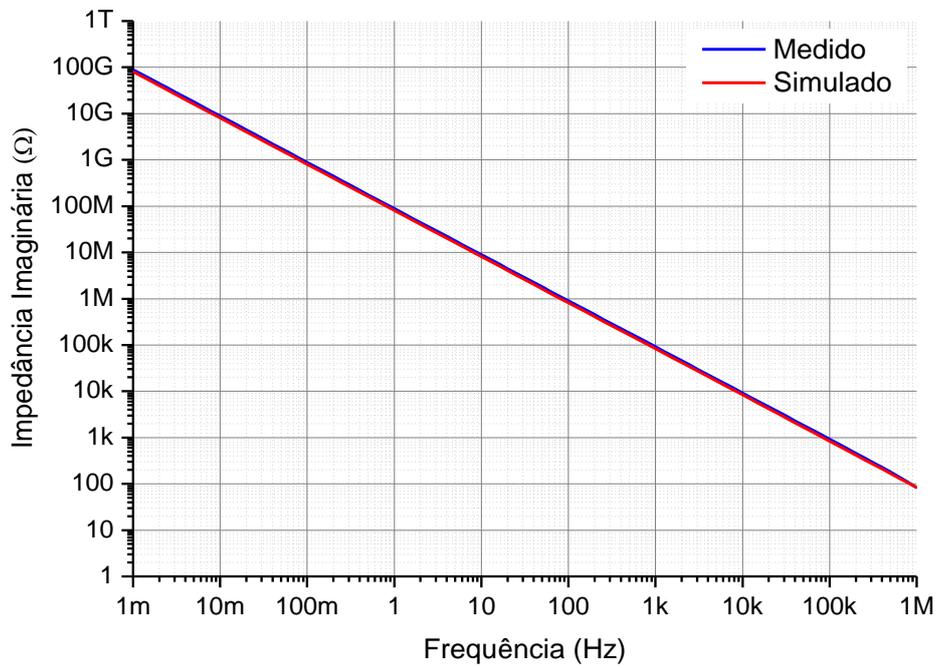


Figura 99 – Impedância imaginária medida e simulada.

Fonte: Autor

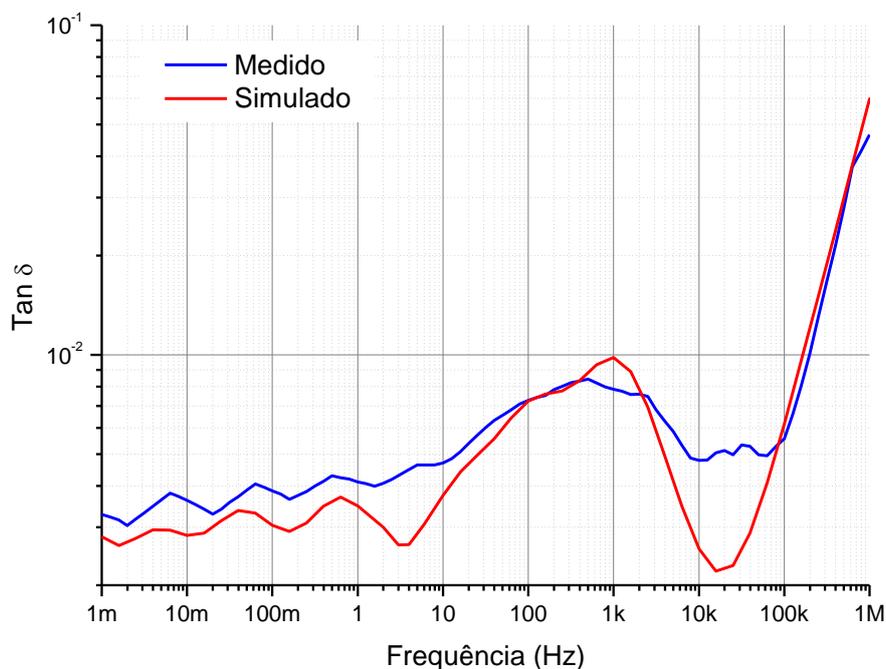


Figura 100 – Perdas ($\tan \delta$) medida e simulada.

Fonte: Autor

Os resultados das simulações indicam que o circuito RC proposto se comporta muito próximo ao conjunto real do filme de iPP e eletrodo sob estudo. Desta forma, o circuito elétrico proposto pode ser considerado validado e pode ser utilizado para simular o comportamento do dielétrico durante o teste de envelhecimento elétrico com campos elétricos contendo distorção harmônica.

6.2 – Simulação dos ensaios de envelhecimento elétrico

Para simular o teste de envelhecimento elétrico, uma fonte de tensão harmônica foi adicionada, em série, a uma fonte de 60 Hz de forma a simular a distorção da forma de onda do campo elétrico usado durante os testes. A fonte de tensão de 60 Hz foi ajustada para $100 V_{rms}$, enquanto a fonte de tensão harmônica foi ajustada para $20 V_{rms}$. A frequência da tensão foi mudada para cada caso simulado (teste), como mostrado na Tabela 11 da Seção 4.2.2. O período de simulação usado para calcular a energia gasta durante o teste foi de 1 segundo.

A Figura 101 mostra o diagrama simulado computacionalmente.

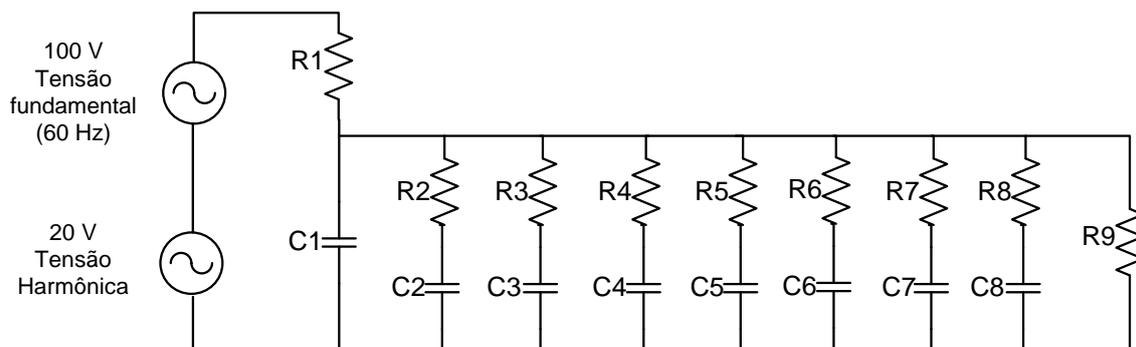


Figura 101 – Simulação do ensaio de envelhecimento elétrico para um conjunto eletrodos.

Fonte: Autor

A energia dissipada no circuito elétrico calculada após cada período de simulação encontra-se na Tabela 16.

Tabela 16 – Energia dissipada no modelo elétrico do filme de iPP e eletrodo
Fonte: Autor

Teste	Energia dissipada (J)	
	Após 1 segundo	Após 72 horas
Somente 60 Hz	$1,35 \times 10^{-4}$	105
Fundamental (60Hz) + 3ª harmônica	$1,87 \times 10^{-4}$	145
Fundamental (60Hz) + 5ª harmônica	$2,76 \times 10^{-4}$	215
Fundamental (60Hz) + 7ª harmônica	$3,97 \times 10^{-4}$	309

A partir dos resultados da simulação, constata-se que a elevação da frequência harmônica aumenta a energia dissipada pelo circuito equivalente do filme de polipropileno e eletrodo. Em outras palavras, isso significa que mais calor é transferido para o circuito RC. Lembrando que esta energia está sendo dissipada em um volume de $17,6 \text{ nm}^3$, correspondente ao volume de filme de iPP entre os eletrodos utilizados para o envelhecimento elétrico.

No caso do dielétrico real, estes resultados podem significar que o calor transferido internamente está contribuindo para o aumento da mobilidade das cadeias polimérica que, no final, é responsável pelo crescimento das esferulitas observado pelos ensaios de DSC e DRX. Contudo, não é possível saber se esta alteração ocorre por aumento da temperatura local ou, da mesma forma como calor latente, a transformação de fase ocorreria sem aumento da temperatura.

Outro fato indicativo de que a energia fornecida para o filme iPP é maior para frequências harmônicas de 60 Hz esta relacionado às perdas dielétricas ($\text{Tan } \delta$) observadas nos resultados da espectroscopia de impedância mostrada na Figura 100. A Figura 102 mostra o mesmo resultado, porém somente para a região que compreende as frequências de interesse, ou seja, entre 10 Hz e 1 kHz.

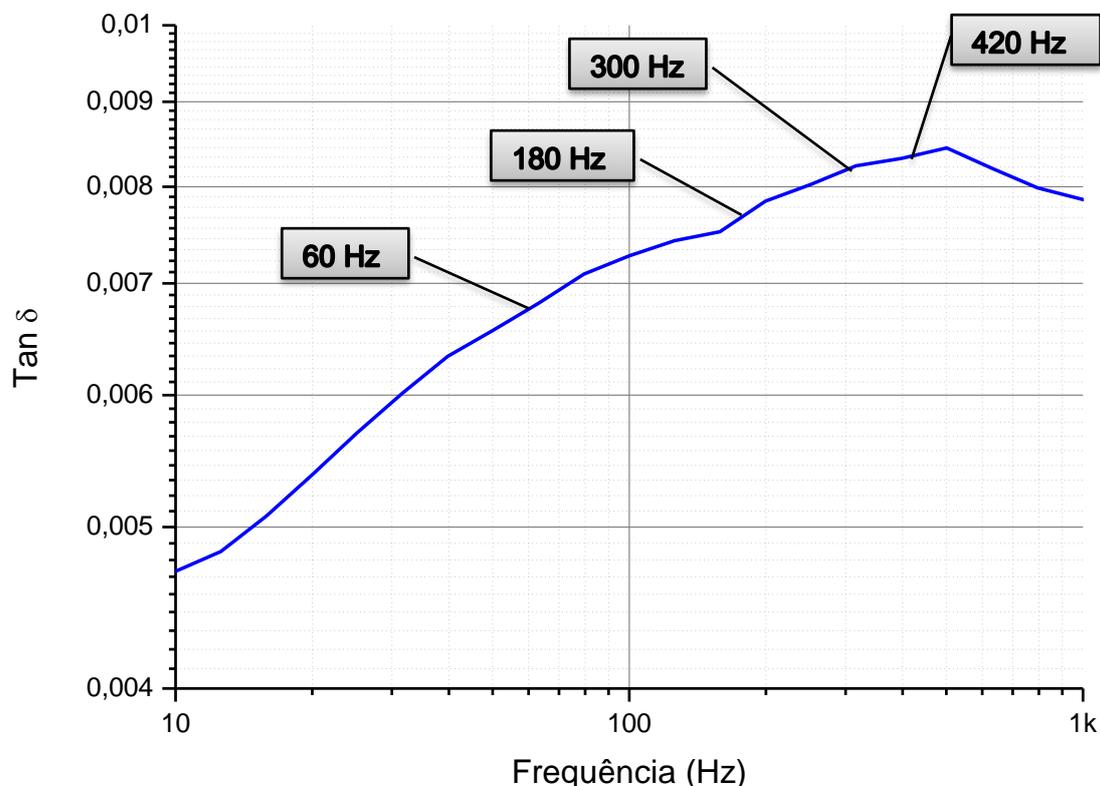


Figura 102 – Perdas ($\text{Tan } \delta$) medida para a região da frequência fundamental e harmônicas.

Fonte: Autor

Muito embora a amplitude dos picos de perdas medidas representem valores baixos, os resultados mostraram que há uma ressonância justamente na região das frequências harmônicas mais relevantes, elevando as perdas nesta região do espectro.

7. Conclusões

Foi possível constatar pelos ensaios de espectroscopia de infravermelho que não ocorreu oxidação do material polimérico durante o ensaio de envelhecimento térmico em óleo, por não apresentaram alterações no espectro do número de onda entre 1600 cm^{-1} e 1900 cm^{-1} , onde se encontra o grupo carbonila.

Dos resultados do ensaio de tração pôde-se concluir que o envelhecimento térmico causou uma redução no alongamento máximo para todos os filmes utilizados. Este fato pode estar relacionado com quebras de cadeia seguida da reticulação das mesmas.

Pelas análises dos resultados do DSC foi possível concluir que pode haver formação de novas esferulitas de pequeno tamanho a partir do envelhecimento térmico, possibilitada pela maior mobilidade da fase amorfa durante o processo de envelhecimento em óleo, o qual atuaria como agente plastificante.

Com os resultados dos difratogramas produzidos a partir dos ensaios de DRX conclui-se que há um aumento da cristalinidade até 200 h de envelhecimento, indicado pelo aumento das dimensões cristalográficas e grau cristalinidade.

Os resultados dos ensaios de ruptura dielétrica permitiram concluir que há uma redução da vida característica dos filmes de iPP, excetuando-se o filme A $14\text{ }\mu\text{m}$. Esta redução do parâmetro de forma está relacionado ao aumento da cristalinidade do material observada pelos ensaios de DSC e DRX, conforme se aumenta o tempo de envelhecimento do material.

Os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância mostraram que o aumento do grau de cristalinidade devido ao tempo de envelhecimento provocou um deslocamento do pico das perdas dielétricas ($\text{Tan } \delta$) para valores de baixa frequência. Esta alteração no comportamento das perdas dielétricas pode estar relacionada à alteração do movimento segmental das cadeias poliméricas, o qual é reduzido com o aumento da cristalinidade.

Combinando as análises realizadas com a teoria e pesquisas sobre os mecanismos da ruptura dielétrica de materiais poliméricos, foi possível concluir que o processo de envelhecimento térmico é responsável por um aumento na

cristalinidade, proporcionado pelo incremento no tamanho das esferulitas, o qual também é responsável por alterações nas perdas dielétricas do material. Este aumento nas dimensões cristalinas é responsável pela redução da rigidez dielétrica característica do material, uma vez que há um crescimento da área interfacial (cristalino-amorfas e cristalina-cristalina), sendo que estas regiões são caminhos preferenciais para a ocorrência de avalanches de elétrons.

Foi possível observar a contribuição do óleo isolante no crescimento dos cristalitos e do aumento do grau de cristalinidade dos filmes de iPP devido ao efeito plastificante, o qual é responsável por maior mobilidade das cadeias poliméricas, facilitando a mudança morfológica.

Dos resultados do envelhecimento com tensões elétricas distorcidas por componentes harmônicas, foi possível concluir que o aumento na frequência da componente harmônica sobreposta à tensão fundamental, foi responsável por um aumento nas dimensões cristalográficas bem como da cristalinidade do filme iPP.

Através da modelagem e simulação computacional do conjunto eletrodo/filme iPP, foi possível constatar que há uma maior dissipação de energia para campos elétricos distorcidas, conforme se aumenta a frequência do campo elétrico harmônica. Fato confirmado pela análise das perdas do filme novo de iPP, à qual tem seus valores de pico coincidindo com os valores da frequência da 7ª harmônica.

Desta maneira, conclui-se que campos elétricos distorcidos causam alterações morfológicas em filmes de polipropileno isotático empregados em capacitores de potência, pelo crescimento das dimensões cristalográficas das esferulitas e do grau de cristalinidade, que podem estar relacionadas à falha prematura de capacitores conectados à sistemas de potência com tensões elétricas distorcidas por componentes harmônicas.

8. Trabalhos Futuros

Como trabalhos e desenvolvimentos futuros, sugere-se:

1. A utilização da técnica de DMTA para a verificação de alterações na relaxação mecânica do filme de iPP e sua correlação com a relaxação elétrica do mesmo;
2. Verificar o efeito da temperatura de operação de capacitores e alterações no comportamento das perdas dielétricas;
3. Realização de envelhecimento elétrico e seus efeitos em capacitores de potência reais;
4. Realizar envelhecimento térmico em atmosfera inerte em diferentes temperaturas.

Referências

- ABNT, NBR 5282. Capacitores de Potência em Derivação para Sistema de Tensão Nominal acima de 1000V. Junho 1998.
- ANEEL. Procedimentos de Distribuição de Energia Elétrica no Sistema Elétrico Nacional - PRODIST. Módulo 3 - Acesso ao Sistema de Distribuição. Revisão 4, 2012.
- AHMAD, Z. et. Al. Dielectric Material. Intech, October, 2012.
- ARRILAGA, J. AND WATSON, N. R. Power System Harmonics. John Wiley & Sons. 2nd Edition, England, 2004.
- ASTM D638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, Printed in Easton, 1991.
- ASTM D2305. Standard Test Methods for Polymeric Films Used for Electrical Insulation, 2002
- ARTBAUER, J AND GRIAC, J. The intrinsic Electric Strength of Polymers and Its Relation to the Structure Part I: Experimental. ACTA Technica CSAV, No 3, 1966.
- BARANY, T, IZER, A. AND KARGER-KOCSIS, J. Impact Resistance of All-polypropylene Composites Composed of Alpha and Beta Modifications. Polymer Testing 28, pp. 176–182, 2009.
- BLYTHE, T AND BLOOR, D. Electrical Properties of Polymers. Cambridge University Press, 2nd Edition, Cambridge, UK, 2005.
- BRYDSON, J. A. Plastics Materials. Elsevier, 7th Edition, Butterworth-Heinmann, 1999.
- BUDENTEIN, P. P. On the Mechanism of Dielectric Breakdown of Solids. IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-15, Issue 3, June, 1980.
- CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução. LTC, 7^a Edição, Rio de Janeiro, 2012.
- CANEVAROLLO, S. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Editora Artliber, 1^a edição, São Paulo, 2004.
- CAVALINI, A, et. al. A Parametric Investigation on the Effect of Harmonic Distortion on Life Expectancy of Power Capacitors. 8th Mediterranean Electrotechnical Conference, 1996. MELECON '96. 13-16 May 1996, Bari, Italy.

- CAVALLINI, A.; MAZZANTI, G.; MONTANARI, G. C.; GHINELLO, I; FABIANI, D.; An Investigation of the Endurance of Capacitors Supplied by Nonsinusoidal Voltage - Annual report of IEEE Electrical Insulation and Dielectric Phenomena – 25-25 Oct. – 1998 – vl.2 - pp. 723-727
- CHEN, C., LIU, G., LU, G. AND WANG, J. Mechanism on breakdown phenomenon of cable joint with impurities. IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials, 2009. ICPADM 2009. Harbin, 19-23 July, 2009.
- CHRISAFIS, K., PARAKEVOPOULOS, K.M., STAVREV, S.Y., DOCOSLIS, A., VASSILIOU, A. AND BIKIARIS D.N. Characterization and thermal degradation mechanism of isotactic polypropylene/carbon black nanocomposites. *Thermochimica Acta*, n 465, 2007, pp. 6–17
- COOPER, R., GOSSART, D. T. AND WALLACE, A. A. Directional Effects in the Electric Breakdown of Single Crystals of KCl and NaCl. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, Vol. 70, N 2, 1941.
- CYGAN, S. P., LAGHARI, J. R. Effects of Multistress Aging (Radiation, Thermal, Electrical) on Polypropylene. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 38, no. 3, June, 1991.
- CYGAN, S., KRISHNAKUMAR, B. AND LAHAGARI, J. R. Lifetimes of polypropylene films under combined high electric fields and thermal stresses. *IEEE Trans. El. Ins.*, vol. 24, no. 4, 1989, pp. 619-625.
- DAMODARAN, S, et. Al. Measuring the orientation of chains in polypropylene welds by infrared microscopy: A tool to understand the impact of thermo-mechanical treatment and processing. *Polymer*, vol. 60, 2015, 125-136.
- DANIEL, V. V. *Electrical Relaxation*. Academic Press, London, 1967.
- DAVISSON, J. W. In *Progress in Dielectrics*”, Ed. Wiley, New York, 1961
- DE PAOLI, M. A. “Degradação e Estabilização de Polímeros”. *Chemkeys*, 2ª versão on-line (revisada), Campinas, Brasil, 2008.
- DISSADO, L. A., FOTHEGILL, J. C., *Electrical and Breakdown in Polymers*, The Redwood Press, Wiltshire, England, 1992
- DUARTE, L. H. S. *Degradação dos Capacitores de Potência sob Influência dos Componentes Harmônicos*, Dissertação de Mestrado, PUC-MG, Setembro 2000.
- DUGAN, R. C., MacGRANAGHAN, M. F. and BEATY, H. W *Electrical Power System Quality*. McGraw-Hill, New York, 2012

- ENDICOTT, H., HATCH, B. AND SOHMER, R. Application of the Eyring Model to Capacitor Aging Data. IEEE Transactions on Component Parts, Vol.12, Issue 1, March, 1965.
- ERIKSSON, E. Modern High Voltage Power Capacitors for Optimal Reliability Performance. ABB Capacitors AB, 2010
- FARAG, A. S., et. Al. Failure analysis of composite dielectric of power capacitors used in distribution systems. Electric Power Systems Research 44 (1998), p. 117–126, England, 1998.
- FRIED, J. R. Polymer Science and Technology. Pearson Education, 3rd edition, USA, 2014.
- FRONTIN, S. O. Equipamentos de Alta Tensão – Prospecção e Hierarquização de Inovações Tecnológicas. Finatec UNB, 1^a Edição, Brasília, 2013.
- FUCHANG, L, et. Al. On the Failure Mechanism of Metalized Polypropylene Pulse Capacitors. IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, p. 592-595, 2000.
- GADOUM, A., GOSSE, B., GOSSE J. P. Breakdown Strength of Impregnated Polypropylene Films Aged Under High AC Fields. Eur. Polym, Journal, vol. 33, no 7, p. 1161-11661, Great Britain, 1997.
- GADOUM, A., GOSSE, B., GOSSE, J.P. Accelerated ac Degradation of Impregnated PP Films. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 27, n. 3, p. 557-565, jun. 1995.
- GAO, L.Y., TU, D. M., ZHOU, S. C. AND ZHANG, Z. L. The Influence of Morphology on the Electrical Breakdown Strength of Polypropylene Film. IEEE Transactions on Electrical Insulation Vol. 25 No. 3, June, 1990.
- GARCIA, F. R., NAVES, A. C., Cálculo da Perda de Vida Útil de Capacitores em Função da Distorção Harmônica Existente nas Redes de Distribuição de Energia Elétrica, IV SBQEE, Porto Alegre/RS – 2001.
- GEBURTING, A. AND WACHTENDORF, V. Determination of the spectral sensitivity and temperature dependence of polypropylene crack formation caused by UV-irradiation. Polymer Degradation and Stability, vol. 95, pg. 2118-2123, 2010.
- GOSSE, B., et al. Electrical Degradation of Polypropylene: A Study by FTIR Microspectroscopy, Journal of Applied Polymer Science, Vol 46, 1121-1124, 1992
- GULLY, A. M. Failure Mechanisms in Film-based Power Capacitors. Seventh IEEE International Conference on Dielectric Materials Measurements & Applications, 23-26 September, 1996.

- GUSTAVINO, F. Influence of semi-crystalline morphology on the electrical breakdown properties of sPP based materials. IEEE 2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP). Cancun, Mexico, 16-19 Oct. 2011.
- HALLIDAY, D., RENICK, R., WALKER, J. Fundamentos de Física 3 – Eletromagnetismo. Editora LTC, Ed. 9, p 91-112, Rio de Janeiro, 2012.
- HOYOS, M. et. al. Role of the Interphase Dynamics in the Induction Time of the Thermo-oxidation of Isotactic Polypropylene. Polymer Degradation and Stability 91, pp. 1433 – 1442, 2006.
- HUI, Z., HENGKUN, X. AND ZIYU, L. Morphology and Electrical Breakdown of Polypropylene. Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Tokyo, Japan, July 8-12, 1991.
- HUNG, C. et. al. New Understanding of Metal-Insulator-Metal (MIM) Capacitor Degradation Behavior. IEEE 45th Annual International Reliability Physics Symposium, Phoenix, 2007.
- IEC 216, Guide for the determination of thermal endurance properties of electrical insulating materials, International Electrotechnical Commission, Veda, G. C., 1998.
- IEC 60871-1. Shunt capacitors for a.c. power systems having a rated voltage above 1000 V - Part 1: General, 2014.
- IEDA, M., SAWA, G. AND NAGAO, M. On the Temperature Dependence of Electric Strength of Polyethylene. International Symposium Hochspannungstechnik, Zürich, 1975.
- JONCHER, A. K. Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectrics Press, London 1983
- JONES, A. T., AIZLEWOOD, J. M. AND D. R. BECKETT, D. R. Crystalline forms of isotactic polypropylene. Macromolecular Chemistry and Physics, Volume 75, Issue 1, pg. 134–158, 2003.
- KAHOULI, A., et. al. Relationship Between Structure and Dielectric Properties of Bi-oriented Isotactic Polypropylene Films for Capacitors. IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD), pg. 1068 – 1071, Bologna, Italy, June, 2013.
- KAWAHIGASHI, M., MIYASHITA, Y. AND KATO, H. Influence of Morphology on Electrical Breakdown Strength for Polypropylene. Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Tokyo, Japan, July 8-12, 1991.

- KHACHEN, W, LAGHARI, J. R., SARJEANT, W. J. Dielectric Breakdown of Polypropylene under High Frequency Fields, IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Baltimore, MD USA, June 7-10, 1992.
- KOLESOV, S. N. The Influence of Morphology on the Electric Strength of Polymer Insulation. IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-15, Issue 5, October, 1980.
- KOWALSKI, E. L. Estudo da Borracha Natural Por Meio de Técnicas de Caracterização de Dielétricos. Tese de Doutorado, Engenharia e Ciências dos Materiais (PIPE), UFPR, 2006.
- KU, C. C., LIEPINS, R. Electrical Properties of Polymers – Chemical Principles. Hanser Publishers, New York, 1987.
- KUMAR, A. AND NAHAJAN, S. M. Time domain spectroscopy measurements for the insulation diagnosis of current transformers. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 18, n. 5, p. 1803-1811, 2011.
- LACTEC. Relatório Técnico. Curitiba, 2011
- LAIHONEN, S. J. Polypropylene: Morphology, Defects and Electrical Breakdown, PhD Tesis, Royal Institute of Technology, Sweden, 2005.
- LEGUENZA, E. L., Comportamento Dielétrico, Viscoelástico e Físico-Químico do Polietileno Reticulado Envelhecido sob Condições Aceleradas de Múltiplo Estresse, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, USP, 2003.
- LEVY, A. F. S., et. al. Metodologia para Avaliação no Campo de Descargas Parciais em Capacitores de Potência via Medição Acústica. XVI SNPTEE, Seminário Nacional sobre Produção e Transmissão de Energia Elétrica. Campinas, 2001.
- LLOYD, J. M. AND BUDENTEIN, P. P. Effects of Charge Density on Dielectric Breakdown of Solids. Final Report, Grant DAHC04 74 G0047, U.S. Army Research Office, 1977.
- LV, Y., HUANG, Y., KONG, M. AND LI, G. Improved Thermal Oxidation Stability of Polypropylene Films. Polymer Testing 32, pp. 179–186, 2013.
in the presence of b-nucleating agent
- MIYAIRI, K. & IYOH, E. AC electrical breakdown and conduction in PMMA thin films and the influence of LiClO₄ as an ionic impurity. Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics. 5-9 July, 2004.
- MONTANARI, G. C., MAZZANTI, G. Ageing of Polymeric Insulating Materials and Insulation System Design. Polymers in the Third Millennium Conference, 2–6 September, 2001, Montpellier, France. 2001.

- MONTANARI, G. C.; GHINELLO, I; FABIANI, D., Accelerated Degradation of Capacitor PP Films under Voltage Distortion, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1998.
- MUCCIGROSSO, J. AND PHILLIPS, P. J. The Morphology of Cross-Linked Polyethylene Insulation. IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-13, Issue 3, June, 1978.
- MUNARO, M. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. Tese de Doutorado, UFPR, Curitiba, Junho, 2007.
- NATARAJAN, R., Power System Capacitors, CRC Press, USA, 2005.
- NEMANCHA, M., GOSSE, J.P., GOSSE, B. Effect of Partial Discharges on Impregnated Polypropylene Films. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 1, n. 4, p. 578-584, aug. 1994.
- OCHIAI, S., IWASAKI, H., IEDA, M. AND MIZUTANI, T. Electrical conduction of oil/polymer composite Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Ottawa, Canada, 16-20 Oct 1988.
- OSHI, T., et. Al. Properties of Aged Oil Impregnated Paper Power Capacitor, Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Nagoya, June 1-5 2003.
- PAUL, J. C. An analysis of capacitor failure mechanism during production utilization and its remedies. Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials July 8-12, p 474-476, 1991 Tokyo, Japan.
- PLUTA, M., BARTCZAK, Z. AND GALESKI, A. Changes in the Morphology and Orientation of Bulk Spherulitic Polypropylene due to Plane-strain Compression. Polymer 41, pp. 2271–2288, 2000.
- PRADHAN, K., CHOUDHARY, R. N. P. AND SAMANTARAY, B. K. Studies of Dielectric Relaxation and AC Conductivity Behavior of Plasticized Polymer Nanocomposite Electrolytes. Int. J. Electrochem. Sci., vol. 3, PP 597-608, 2008.
- REED, C. W. AND CICHANOWSKI, S. W. The Fundamentals of Aging in HV Polymer-film Capacitors. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 1 No. 5, October, 1994.
- RITAMAKI, M., RYTOLUOTO, I., LAHTI, K. AND KARTTUNEN, M. Effects of thermal aging on the characteristic breakdown behavior of Nano-SiO₂-BOPP and BOPP films. IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM), Sydney, 19-22 July 2015.

- ROMANKIEWICZ, A., STERZYNSKI, T. AND BROSTOW, W. Structural characterization of α - and β -nucleated isotactic polypropylene. *Polymer International* Vol. 53, pg 2086–2091, October, 2004.
- SHINYAMA, K. & FUJITA, S. The effects of plasticizer on the mechanical and electrical characteristics of PLA. *IEEE International Symposium on Electrical Insulating Materials, (ISEIM 2008)*, Mie, 7-11, Sept. 2008.
- SIMONI, L. Fundamentals of endurance of electrical insulating materials, *CLUEB Publ.*, 1st issue 1983, 2nd issue, 1994.
- SIMONI, L., MAZZANTI, G., MONTANARI, G. C., LEFEBRE, L. A General Multi-stress Life Model for Insulating Materials with or without Evidence for Thresholds, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 28, N° 3, June 1993.
- STARK, K. H. AND GARTON, C. G. Electric Strength of Irradiated Polythene. *Nature* 176, 1225-1226, December, 1955.
- SU, Z., et. al. Conformation Transition and Crystalline Phase Variation of Long Chain Branched Isotactic Polypropylenes (LCB-iPP). *Polymer* 48, pp. 870 – 876, 2007.
- TEIXEIRA, M. D. Uma Estrutura Laboratorial para Testes de Desempenho de Equipamentos no Contexto da Qualidade da Energia Elétrica, *Dissertação de Mestrado – UFU, Uberlândia, Julho de 2003.*
- TERVAKOSKI FILMS RER. *RER Features*, 2012
- TRIPATHI, D. *Practical Guide to Polypropylene*. Rapra Technology Limited, 1st Edition, Shropshire, UK, 2002.
- UMEMURA, T. AND AKIYAMA, K. Accelerated-Life Testing of Power Capacitor Dielectric Systems. *IEEE Transactions on Electrical Insulation* Vol. EI-22 No.3, June 1987
- VAN DER MEER, D. W. Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene. Ph.D. thesis, Twente University Press, University of Twente, Netherland, 2003.
- VARGA, L. Review - Supermolecular structure of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science*, Vol. 27, pg. 2557-2579, 1992.
- VON HIPPEL, A. AND MAUER, R. J. *Phys. Rev.* 59, 820, 1941.
- WAGNER, H. Pseudo-Spherulite Structures in Cross-Linked Low-Density Polyethylene, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. EI-13, Issue 2, April, 1978.

- WAGNER, H. The Influence of Superstructures on the Electrical Breakdown of Partially Crystalline Polymers. 43 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Annual Report 1974, 1975.
- WHITE, W., GALPERIN, I. Material Considerations for High Frequency, High Power Capacitors, IEEE Transactions on Electrical Insulation Vol. EF-20 No.1, February 1985.
- WU, G., et. Al. Study on the Failure Factors of Composite Insulation in High-Voltage Storage Capacitors. IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 38, no. 2, February 2010.
- ZHENG, Q. SHANGGUAN, Y., TONG, L. AND PENG, M. Effect of Vibration on Crystal Morphology and Structure of Isotactic Polypropylene in Nonisothermal Crystallization. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 94, 2004, pp. 2187–2195