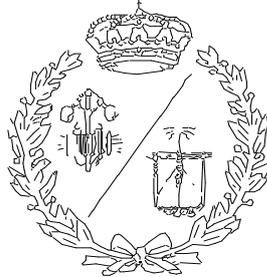


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Proyecto Fin de Grado

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMO-
DIELÉCTRICAS DE NANOFUIDOS DE BASE
VEGETAL Y MINERAL CON ÓXIDOS
METÁLICOS**

**Study of the Thermal-Dielectric Properties of
Vegetal and Mineral based Nanofluids with
Metallic Oxides**

Para acceder al Título de

GRADUADO EN INGENIERÍA ELÉCTRICA

Autor: Calixto Damas Arús

Mayo - 2018

ÍNDICE

ÍNDICE.....	2
ÍNDICE DE FIGURAS.....	5
ÍNDICE DE TABLAS.....	9
1 INTRODUCCIÓN.....	10
2 ESTADO DEL ARTE.....	12
2.1 TRANSFORMADORES ELÉCTRICOS.....	12
2.1.1 Tipos de transformadores.....	13
2.1.1.1 Según su forma de construcción y tipo de núcleo.....	13
2.1.1.2 Según sus aplicaciones.....	15
2.1.1.3 Según el tipo de refrigeración.....	16
2.2 SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN.....	17
2.3 AISLANTES ELÉCTRICOS.....	21
2.3.1 Aceites minerales.....	21
2.3.2 Aceites sintéticos.....	22
2.3.3 Líquidos de alto punto de inflamación.....	22
2.3.3.1 Hidrocarburos de alto peso molecular.....	22
2.3.3.2 Ésteres sintéticos.....	22
2.3.3.3 Aceites de silicona.....	22
2.3.3.4 Aceites vegetales.....	22
2.3.4 Fluidos alternativos.....	23
2.4 PROPIEDADES Y NORMATIVAS DE LOS DIELECTRICOS.....	23
2.4.1 La viscosidad.....	24
2.4.2 La densidad.....	24
2.4.3 La conductividad térmica.....	25
2.4.4 Higroscopicidad. Contenido en humedad.....	26
2.4.5 La acidez.....	29

2.4.6	La rigidez dieléctrica	31
2.4.7	Comportamiento dieléctrico	34
2.4.7.1	La resistividad.....	34
2.4.7.2	Constante dieléctrica o permitividad relativa	36
2.4.7.3	Factor de pérdidas dieléctricas y factor de potencia.....	37
2.5	ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO	39
2.5.1	Nanopartículas y nanofluidos.....	39
2.5.2	Propiedades de los nanofluidos termo-dieléctricos	41
2.5.2.1	Propiedades relativas a la capacidad refrigerante.....	41
2.5.2.2	Propiedades relativas a la capacidad aislante	44
2.5.3	Preparación y estabilidad.....	48
2.5.4	Conclusiones	52
3	OBJETO DEL ESTUDIO.....	53
4	METODOLOGÍA	55
4.1	COMPONENTES DE LOS NANOFLUIDOS	55
4.2	TOMA DE MUESTRAS Y ALMACENAMIENTO	58
4.3	PREPARACIÓN DE NANOFLUIDOS	59
4.4	PERMITIVIDAD RELATIVA. FACTOR DE PÉRDIDAS DIELECTRICAS. RESISTIVIDAD.	63
4.5	RIGIDEZ DIELECTRICA.....	65
4.6	HUMEDAD.....	66
4.7	ACIDEZ	68
4.8	DENSIDAD	68
4.9	VISCOSIDAD.....	71
4.10	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	72
4.11	ESTABILIDAD	73
5	RESULTADOS	75
5.1	PROPIEDADES DE LOS NANOFLUIDOS BÁSICOS	75

5.1.1	Rigidez dieléctrica.....	75
5.1.2	Comportamiento dieléctrico	77
5.1.3	Humedad.....	81
5.1.4	Acidez.....	83
5.1.5	Densidad	84
5.1.6	Viscosidad	87
5.1.7	Conductividad térmica	91
5.1.8	Estabilidad	95
5.2	PROPIEDADES DE LOS NANOFLUIDOS SURFACTADOS.....	97
5.2.1	Rigidez dieléctrica.....	99
5.2.2	Densidad	101
5.2.3	Viscosidad	101
5.2.4	Conductividad térmica	102
5.2.5	Estabilidad	104
6	CONCLUSIONES	106
7	BIBLIOGRAFÍA.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Circuito magnético de un transformador monofásico. [10].....	13
Figura 2: Transformador de columnas [11].....	14
Figura 3: Transformador acorazado [12].	14
Figura 4: Transformador de distribución [14].	15
Figura 5: Transformador de potencia [16].	15
Figura 6: Transformador encapsulado en resina epoxi [17].	16
Figura 7: Transformador en baño de aceite [18].....	17
Figura 8: Transformador de llenado integral [19].	17
Figura 9: Transformadores con sistemas de refrigeración de flujo natural [19].	18
Figura 10: Sistema de refrigeración líquido con ventiladores y radiadores [19].	19
Figura 11: Placa de características de un transformador [21].	20
Figura 12: Circuito eléctrico de Puente de Wheatstone [26].	26
Figura 13: Celda electrolítica de Karl Fischer.	28
Figura 14: Curva de valoración potenciométrica.	30
Figura 15: Formación del arco eléctrico a través del material aislante [30].	32
Figura 16: Célula y electrodos según la norma.	34
Figura 17: Ejemplo de célula.	36
Figura 18: Ángulo de pérdidas dieléctricas [37].	38
Figura 19: Polarización y carga de las nanopartículas y direcciones de las líneas de campo [69].	47
Figura 20: Formación de puente conductivo de nanopartículas [57].	48
Figura 21: Nanopartículas suministradas en polvo.	57
Figura 22: Balanza de precisión RADWAG AS 220/C/2 [79].	59
Figura 23: Agitador magnético con placa calefactora VELP ARE [80].	61
Figura 24: Mezclas de nanofluidos sometidas a agitación magnética.	61
Figura 25: Botes de nanofluidos.	61

Figura 26: Baño de ultrasonidos Elmasonic P 300H [81].	62
Figura 27: Muestras de nanofluidos sometidas a agitación por ultrasonidos.	62
Figura 28: Ensayador de aceites aislantes BAUR DTL 2a.	63
Figura 29: Vista de la celda.	64
Figura 30: Ensayador de aceites aislantes b2 bA 100.	65
Figura 31: Vista con tapa abierta del b2 bA 100.	66
Figura 32: Celda de ensayo, vista de los electrodos del b2 bA 100.	66
Figura 33: Culombímetro Metrohm 899 [84].	67
Figura 34: Titrador Metrohm 848 [85].	68
Figura 35: Densímetro Mettler Toledo.	70
Figura 36: Pantalla del densímetro Mettler Toledo.	70
Figura 37: Viscosímetro Haake [87].	71
Figura 38: Viscosímetro de laboratorio.	72
Figura 39: Horno y equipo de laboratorio.	73
Figura 40: Medidor de conductividad KD2 PRO [89].	73
Figura 41: Ejemplo de los viales usados para el control de la estabilidad.	74
Figura 42: Rigidez dieléctrica de nanofluidos con aceite vegetal.	76
Figura 43: Rigidez dieléctrica de nanofluidos con aceite mineral.	77
Figura 44: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido TiO_2 con aceite vegetal.	78
Figura 45: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido ZnO con aceite vegetal.	79
Figura 46: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido CuO con aceite vegetal.	79
Figura 47: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido TiO_2 con aceite mineral.	80
Figura 48: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido ZnO con aceite mineral.	80

Figura 49: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido CuO con aceite mineral.	81
Figura 50: Valores de humedad de los nanofluidos con aceite vegetal.	82
Figura 51: Valores de humedad de los nanofluidos con aceite mineral.	83
Figura 52: Acidez en nanofluidos con aceite vegetal.	84
Figura 53: Acidez en nanofluidos con aceite mineral.	84
Figura 54: Densidad de TiO ₂ en aceite vegetal.	85
Figura 55: Densidad de ZnO en aceite vegetal.	85
Figura 56: Densidad de CuO en aceite vegetal.	86
Figura 57: Densidad de TiO ₂ en aceite mineral.	86
Figura 58: Densidad de CuO en aceite mineral.	87
Figura 59: Densidad de ZnO en aceite mineral.	87
Figura 60: Viscosidad de TiO ₂ con aceite vegetal.	88
Figura 61: Viscosidad de ZnO con aceite vegetal.	89
Figura 62: Viscosidad de CuO con aceite vegetal.	89
Figura 63: Viscosidad de TiO ₂ con aceite mineral.	90
Figura 64: Viscosidad de ZnO con aceite mineral.	90
Figura 65: Viscosidad de CuO con aceite mineral.	91
Figura 66: Conductividad térmica aceite vegetal con TiO ₂	92
Figura 67: Conductividad térmica aceite vegetal con ZnO.	92
Figura 68: Conductividad térmica aceite vegetal con CuO.	93
Figura 69: Conductividad térmica aceite mineral con TiO ₂	93
Figura 70: Conductividad térmica aceite mineral con ZnO.	94
Figura 71: Conductividad térmica aceite mineral con CuO.	94
Figura 72: Muestras de base vegetal y TiO ₂ recientes y tras 5 y 23 días.	96
Figura 73: Muestras de base vegetal y ZnO recientes y tras 5 y 22 días.	96
Figura 74: Muestras de base vegetal y CuO recientes y tras 5 y 20 días.	96
Figura 75: Muestras de base mineral y TiO ₂ recientes y tras 1 y 5 días.	96

Figura 76: Muestras de base mineral y ZnO recientes y tras 1, 3 y 6 días.	97
Figura 77: Muestras de base mineral y CuO recientes y tras 1, 2 y 5 días.	97
Figura 78: Muestras surfactadas con TiO ₂ y su evolución tras 1, 3, y 6 días.	98
Figura 79: Muestras surfactadas con ZnO y su evolución tras 1 y 5 días.	98
Figura 80: Segundo intento de muestras surfactadas de TiO ₂ , tras 1, 5, y 9 días.	99
Figura 81: Segundo intento de muestras surfactadas de ZnO, tras 1 y 5 días.	99
Figura 82: Variación de la tensión de ruptura en muestras vegetales surfactadas.	100
Figura 83: Variación de la tensión de ruptura en muestras minerales surfactadas.	100
Figura 84: Densidad de muestras con surfactante.	101
Figura 85: Viscosidad de muestras con surfactante.	102
Figura 86: Conductividad de muestras vegetales surfactadas.	103
Figura 87: Conductividad de muestras minerales surfactadas.	104
Figura 88: Muestras minerales surfactadas recientes y tras 1, 5 y 14 días.	105
Figura 89: Muestras vegetales surfactadas recientes y tras 1, 6 y 22 días.	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Símbolos y naturaleza del refrigerante primario.....	19
Tabla 2: Tipo de circulación del refrigerante.....	19
Tabla 3: Símbolos y naturaleza del refrigerante secundario.	20
Tabla 4: Propiedades de refrigerantes de transformador [23].....	23
Tabla 5: Nanopartículas de óxidos metálicos [58, 43].	40
Tabla 6: Conductividades térmicas de las sustancias madre de las nanopartículas [43].	41
Tabla 7: Resultados de conductividad térmica recopilados.	43
Tabla 8: Resultados de rigidez dieléctrica recopilados.	45
Tabla 9: Resultados de comportamiento dieléctrico recopilados.	46
Tabla 10: Tiempos de agitación.	49
Tabla 11: Concentraciones de los nanofluidos preparados en trabajos referenciados.	50
Tabla 12: Concentraciones óptimas encontradas en las referencias.....	51
Tabla 13: Concentraciones máximas de surfactante de las referencias estudiadas.	52
Tabla 14: propiedades de los fluidos de transformador estudiados [77].	56
Tabla 15: Características de las nanopartículas.....	57
Tabla 16: Propiedades del surfactante.....	58
Tabla 17: Concentraciones y equivalencias de las nanopartículas.....	60
Tabla 18: Tiempos de agitación y reposo.....	62
Tabla 19: Diferencias máximas en las propiedades entre dos muestras consecutivas [36].	64
Tabla 20: Concentraciones de surfactante para nanofluidos dieléctricos.	98

1 INTRODUCCIÓN

La nanotecnología ha estado en auge en los últimos años, debido a las especiales propiedades que presentan los nanomateriales derivados de la escala de sus dimensiones. Numerosas áreas de la ciencia buscan actualmente dar utilidad a este tipo de materiales, como en medicina, para tratamientos contra el cáncer [1], o en la administración localizada de medicamentos [2], en tecnología de materiales, para obtener polímeros y cerámicos con propiedades mejoradas o en el diseño de sustitutos óseos [3] [4], en ingeniería ambiental, para el tratamiento de medios contaminados mediante la captación de contaminantes [5]. También está presente en la ingeniería mecánica, en la que se aplican en el desarrollo de lubricantes de propiedades avanzadas [6], o en la ingeniería energética en sustancias refrigerantes [7].

En ingeniería, en base a lo anterior, parece que su principal cometido va a ser el de sustituir y/o mejorar materiales que son aplicados actualmente. El continuo crecimiento y progreso de la sociedad requiere el avance de la tecnología para conseguir un desarrollo sostenible, con aprovechamiento de los recursos, optimización de los costes, minimización de los efectos medioambientales y otros peligros potenciales.

La generación, distribución y transporte de energía eléctrica no es ajena a estos requerimientos. El sistema eléctrico está sometido constantemente a la exigencia de satisfacer cada vez mayores demandas y en más exigentes condiciones de funcionamiento. Para que lo logre, la importancia de los transformadores eléctricos es fundamental.

El transformador es el principal elemento de las redes eléctricas, permitiendo largas distancias de transporte de energía minimizando las pérdidas. La principal causa de fallo de estas máquinas es debida a problemas de los medios aislantes [8], ya que estos sufren una degradación en el tiempo que hace que pierdan sus propiedades aislantes y refrigerantes, provocando cortocircuitos y arcos eléctricos que pueden llegar a producir incendios en las instalaciones. El paso de la corriente por los devanados del transformador y por otros elementos del mismo, provocan unas pérdidas de potencia en forma de calor. Estas someten a los medios aislantes de la máquina a un estrés térmico que potencia la degradación de estos.

Debido a las condiciones de funcionamiento a las que se encuentran sometidos, son necesarios sistemas de refrigeración con el fin de que los transformadores puedan funcionar de manera óptima, sistemas cuya eficacia es finita y que limitan y condicionan el diseño de los transformadores y su potencia.

En este sentido, partiendo del conocimiento del uso de nanofluidos refrigerantes surgió la idea de proveer a los fluidos dieléctricos (minerales y naturales) de propiedades mejoradas, añadiendo nanopartículas a estos, de forma que evacuen mejor el calor generado en el funcionamiento de este y mantengan o incrementen el aislamiento entre los devanados, permitiendo a la máquina alcanzar mayores tensiones y potencias.

Este trabajo de fin de grado aborda el estado de la cuestión del estudio y posible aplicación de nanofluidos dieléctricos en transformadores, reparando en todas las propiedades que afectan a estos, las normativas que existen al respecto, y las metodologías de preparación, para, posteriormente, aplicarlas en la generación y testeo de nanofluidos dieléctricos a escala de laboratorio, analizando la viabilidad de su aplicación en transformadores y si pueden ser la base de su avance tecnológico.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 TRANSFORMADORES ELÉCTRICOS

El transformador es una máquina eléctrica estática muy utilizada en el transporte y en la distribución de energía eléctrica, ya que permite transformar unos valores de entrada de tensión e intensidad en otros a la salida [9]. En las redes eléctricas realizan una reducción de la intensidad eléctrica recibida por las centrales (elevando su tensión) para así reducir las pérdidas en forma de calor que son producidas en el transporte de la corriente. Posteriormente adaptan nuevamente el suministro al final de las líneas de transporte, para permitir un consumo con seguridad. Por tanto su función es fundamental para que el sistema eléctrico este bien dimensionado, sea seguro y eficiente.

Consta de dos devanados que funcionan con corriente alterna y están arrollados sobre un núcleo magnético, sin entrehierros, realizado por chapas de acero al silicio apiladas y aisladas entre sí, para reducir pérdidas, y que hace las veces de circuito magnético. Sus dos devanados reciben el nombre de primario, por donde entra energía a la máquina, y el secundario, por donde sale la energía hacia las cargas alimentadas.

El principio de funcionamiento de un transformador consiste en que al conectar una tensión alterna de valor eficaz V_p al primario, por él circulará una corriente I_1 que genera un flujo en el núcleo magnético. Este flujo magnético alcanza el devanado secundario, y dada la Ley de Faraday, inducirá en él una fuerza electromotriz (fem) que dará lugar a una tensión entre sus bornes, según la relación de transformación m de la Ecuación 1. De este modo teniendo un número diferente de espiras N_1 y N_2 en cada devanado se consigue modificar el valor de la tensión manteniendo la misma frecuencia (Figura 1) [9].

Ecuación 1

$$m = \frac{V_p}{V_s} = \frac{N_1}{N_2}$$

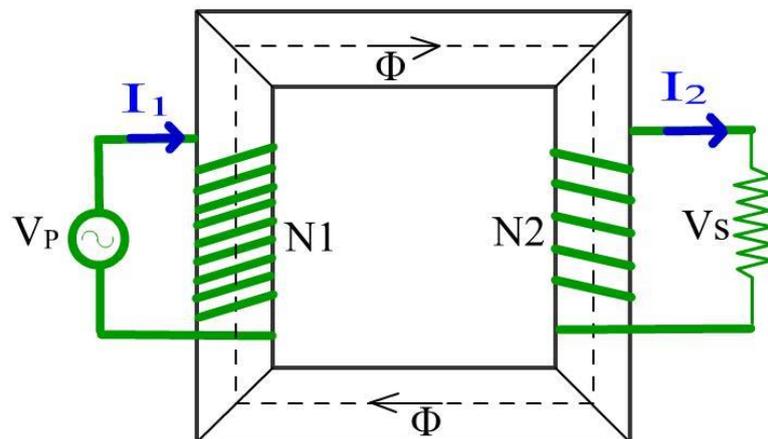


Figura 1: Circuito magnético de un transformador monofásico. [10]

Existen una gran variedad de transformadores, todos con el mismo principio de funcionamiento, pero con distintas especificaciones y características, determinadas por las funciones para las cuales son fabricados. Se comentan a continuación algunos de ellos y sus particularidades.

2.1.1 Tipos de transformadores

2.1.1.1 Según su forma de construcción y tipo de núcleo

De columnas

Se bobina primero el devanado de baja tensión, una mitad en cada columna, se coloca una capa de material aislante y posteriormente se bobina el devanado de alta tensión, igualmente repartido entre las columnas. De esta manera se reducen los flujos de dispersión. Los monofásicos se construyen de dos columnas, mientras que en los trifásicos el más habitual es el de tres columnas (Figura 2), aunque también existe el de cinco.

Es el más común, con fácil ensamblaje y sustitución. Sus principales aplicaciones son, como elevadores y reductores, transformador auxiliar, servicios de arranque, regulador de tensión, horno de inducción y subestaciones móviles [9].



Figura 2: Transformador de columnas [11].

Acorazado

Tiene un núcleo magnético de tres columnas, teniendo la central el doble de sección que las otras dos. Ambos devanados se bobinan sobre la columna central separados por una capa aislante intermedia. Al estar más rodeados los devanados por más hierro del núcleo magnético, se consigue que los flujos de dispersión sean menores que en los de columnas (Figura 3). Sus aplicaciones van destinadas a mayores potencias, trabajando en plantas generadores, en subestaciones como elevadores-reductores, reguladores de ángulo de fase, hornos de arcos eléctricos, autotransformadores y subestaciones móviles. [10]

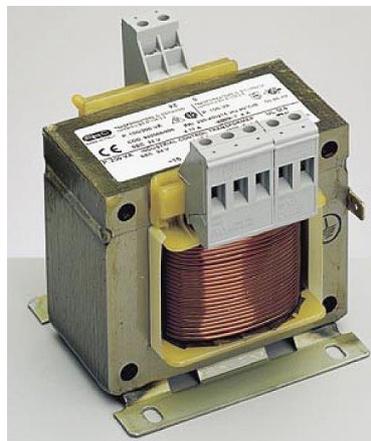


Figura 3: Transformador acorazado [12].

2.1.1.2 Según sus aplicaciones

De distribución

Generalmente trabajan con potencias entre 5 y 500 KVA, ya sean monofásicos o trifásicos. La mayoría están pensados para el montaje en postes como el mostrado en la Figura 4 [13].



Figura 4: Transformador de distribución [14].

De potencia

Utilizados en subestaciones y centrales para la transformación de energía en alta y media tensión, con potencias superiores a 500 KVA, [15]. (Figura 5)



Figura 5: Transformador de potencia [16].

2.1.1.3 Según el tipo de refrigeración

Secos

En ellos el calor generado durante el funcionamiento se evacua hacia el aire circundante a través de la superficie externa. Este sistema se indica para transformadores de potencias bajas, no superiores a 15 MVA [9]. Dentro de estos, hoy en día, existen transformadores encapsulados en resina epoxi, en los que el devanado de alta tensión esta encapsulado por este material. Son muy seguros dado que no propagan la llama y son autoextinguibles (Figura 6). Utilizados en grandes edificios, hospitales, industria minería y centros comerciales. [10]



Figura 6: Transformador encapsulado en resina epoxi [17].

En baño de aceite

Para potencias medias y altas a partir de 15 MVA, núcleo y devanados están sumergidos en una cuba llena de aceite, este aceite realiza una función doble, aislar y refrigerar. El calor generado se transmite al aceite y este lo evacua al aire ambiente mediante la superficie externa de la cuba, la cual poseerá aletas o radiadores. Normalmente poseen un depósito de expansión en la parte superior, que sirve para absorber las variaciones de volumen del aceite de la cuba que son provocadas por el calentamiento de la máquina. (Figura 7)



Figura 7: Transformador en baño de aceite [18].

De llenado integral

Son transformadores en baño de aceite en los cuales la cuba es hermética y está llena de aceite. Destaca en ellos que, al no llevar tanque de expansión de aceite, no requieren mantenimiento (Figura 8). Utilizados en espacios muy reducidos, en zonas urbanas, industrias y grandes centros comerciales.



Figura 8: Transformador de llenado integral [19].

2.2 SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN

Pese a que los rendimientos de los transformadores rondan el 99% [9], las pérdidas de potencia que tienen lugar en el núcleo y en los devanados producen un calentamiento de la

máquina, elevando su temperatura. Es habitual dotar a los transformadores de sistemas de refrigeración como son ventiladores, radiadores o bombas de aceite, con el fin de disipar pérdidas para evitar calentamientos dañinos de los materiales que pongan en riesgo tanto al equipo como al suministro.

El sistema de refrigeración debe garantizar una temperatura de funcionamiento adecuada para proteger a los aislantes. La elección del método de refrigeración a utilizar es muy importante para determinar la vida útil de la máquina y depende de su potencia nominal.

Existen dos grandes grupos en los que pueden dividirse los sistemas de refrigeración para transformadores, en función del medio en contacto con los devanados en el que se disipa el calor. Estos son transformadores con refrigeración natural o forzada. [9]

Para equipos de potencias pequeñas, es suficiente la superficie externa del transformador para evacuar el calor al exterior por convección natural y radiación. Este tipo se corresponde con los transformadores de refrigeración en seco y los de baño de aceite de baja potencia. Por el contrario, cuando las potencias son grandes, será necesario que los transformadores consten de algún sistema auxiliar de refrigeración que se encargue de la circulación forzada de aire o aceite, aumentando así la capacidad de evacuar el calor. Para esto es necesario que el sistema cuente con unos radiadores externos de gran superficie en contacto con el ambiente (Figura 9).



Figura 9: Transformadores con sistemas de refrigeración de flujo natural [19].

En transformadores de altas potencias, el enfriamiento puede ser realizado por un intercambiador aceite-agua. En este caso, el aceite caliente es bombeado hacia el intercambiador, donde se refrigera con agua fría. Es un sistema con muy buenos resultados, pero también es costoso, y requiere disponer de una fuente constante de agua fría o de otro sistema para refrigerar el agua y recircularlo. (Figura 10)



Figura 10: Sistema de refrigeración líquido con ventiladores y radiadores [19].

La designación del sistema de refrigeración viene marcada por la norma IEC 60076-2. [20], mediante un código de 4 letras.

La primera letra nos dice cuál es el medio refrigerante en contacto con los devanados, conocido como refrigerante primario, como vemos en la Tabla 1.

Tabla 1: Símbolos y naturaleza del refrigerante primario.

Refrigerante	Símbolo
Aceite mineral	O
Pyraleno	L
Gas	G
Agua	W
Aire	A
Aislante sólido	S

La segunda letra del código hace referencia al tipo de circulación del refrigerante primario, véase en la Tabla 2:

Tabla 2: Tipo de circulación del refrigerante.

Naturaleza de la circulación	Símbolo
Natural	N
Forzada	F
Dirigida	D

La tercera letra hace referencia al fluido con el que se realiza la refrigeración externa del transformador, como se muestra en la Tabla 3:

Tabla 3: Símbolos y naturaleza del refrigerante secundario.

Refrigerante	Símbolo
Aire	A
Agua	W

Finalmente, la cuarta letra indica cómo es la circulación del refrigerante secundario, que tendrá las mismas opciones mostradas en la Tabla 2, pudiendo ser diferente al tipo de circulación del refrigerante primario.

De esta manera, por ejemplo, un transformador con refrigeración ONAF, tendrá como fluido primario el aceite (del tipo que sea), que circula de forma natural, y de refrigerante secundario el aire, que circula de forma forzada ayudado por unos ventiladores.

Esta codificación está recogida habitualmente en la placa de características de un transformador (Figura 11), junto con su potencia nominal, las tensiones nominales, y demás parámetros.

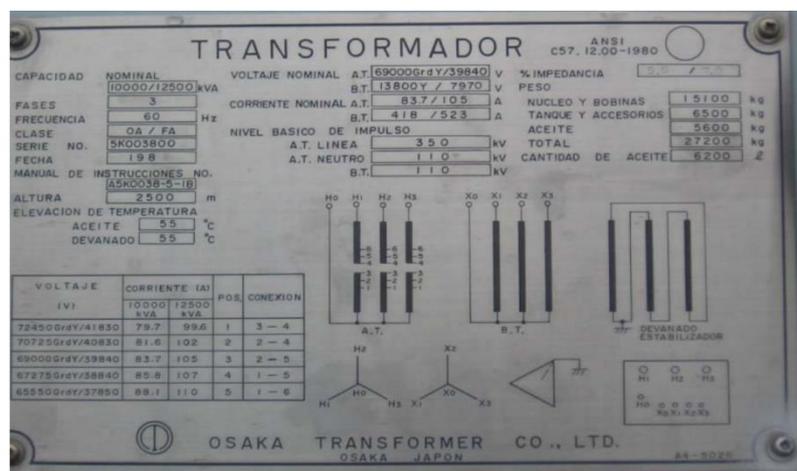


Figura 11: Placa de características de un transformador [21].

2.3 AISLANTES ELÉCTRICOS

Los líquidos refrigerantes aplicados en transformadores, como ya se ha comentado, han de tener una alta capacidad de transportar y absorber calor, además, deben tener una buena capacidad aislante ya que están en contacto con los devanados.

Un aislante eléctrico, conocido también como dieléctrico, se define como todo elemento formado a partir de una sustancia de una conductividad eléctrica tan baja que el paso de corriente a través de ella (corriente de fuga) es despreciable [22].

La conductividad de un medio va a depender en gran parte de la presencia en este de cargas en movimiento, lo que supone que el dieléctrico perfecto es la ausencia de materia, el vacío, ya que en este la conductividad es nula. Por tanto, se puede asumir que el resto de aislantes no serán perfectos, y una vez sometidos a una tensión eléctrica, van a sufrir el paso de cierta corriente.

Otras propiedades importantes en los líquidos aislantes y refrigerantes son la viscosidad, que tiene gran influencia en la transferencia de calor por convección, la densidad, de gran importancia en climas fríos donde el agua disuelta puede llegar a congelarse, la humedad, que también afecta a las propiedades eléctricas, la acidez, que genera contaminantes que atacan los aislantes. Todas estas y algunas otras son analizadas ampliamente en los próximos apartados.

Tradicionalmente se han utilizado diversos tipos de aceites para estas funciones, principalmente aceite mineral, derivado del petróleo, y actualmente también aceites basados en silicona y ésteres vegetales.

Como ya se ha dicho con anterioridad, los transformadores son máquinas fundamentales para el transporte y la distribución de la energía eléctrica, y han sufrido una evolución temporal desde que fueron creados. Los primeros fueron transformadores en seco, para posteriormente introducir los inmersos en aceite.

2.3.1 Aceites minerales

Los aceites minerales, proceden de la destilación fraccionada del crudo del petróleo y están constituidos por una mezcla de hidrocarburos, que le confieren unas propiedades físicas y químicas adecuadas para ser utilizados como aislantes y refrigerantes en transformadores, debido entre otras propiedades a su baja viscosidad, su disponibilidad y bajo coste.

A lo largo del tiempo van a sufrir un proceso de envejecimiento, en el que van a empeorar sus propiedades. La humedad, el oxígeno y la temperatura van a acentuar esta

problemática, haciendo que se formen lodos y sedimentos que dificultan el funcionamiento de la máquina.

Como desventajas de este tipo de aceite esta su inflamabilidad. Al calentarse va a generar vapores que pueden dar lugar a atmosferas explosivas, además de presentar una problemática medio ambiental al persistir cuando llegan al medio.

2.3.2 Aceites sintéticos

Primero surgieron los Piralenos, hidrocarburos aromáticos clorados (PCB), cuya principal ventaja radica en que son no inflamables y por ende no explosivos, y como gran inconveniente que son cancerígenos y difíciles de eliminar, por lo que fueron prohibidos.

2.3.3 Líquidos de alto punto de inflamación

Surgen para reemplazar a los PCB. Entre ellos están los hidrocarburos de alto peso molecular (HMWH), los ésteres sintéticos, de silicona y aceites vegetales.

2.3.3.1 Hidrocarburos de alto peso molecular

Mejoran a los aceites minerales en propiedades como mayor punto de inflamación y evaporación, pero son más viscosos.

2.3.3.2 Ésteres sintéticos

Medioambientalmente hablando son menos dañinos, ya que no generan compuestos tóxicos en caso de combustión y son biodegradables. Además, resisten mejor la oxidación y la humedad. Se producen a partir de ácidos y alcoholes orgánicos.

2.3.3.3 Aceites de silicona

Presentan características similares a los anteriores. En comparación con los aceites minerales son más viscosos, y sus propiedades aislantes y refrigerantes son muy parecidas, siendo menos perjudiciales medioambientalmente.

2.3.3.4 Aceites vegetales

Compuestos orgánicos obtenidos a partir de semillas u otras partes de plantas en cuyos tejidos se acumula una fuente de energía, presentan una alta viscosidad, baja volatilidad, alta dispersabilidad, y son biodegradables.

A pesar de los continuos avances en el estudio de distintos aceites, no existe a día de hoy el fluido perfecto, y ninguna de las alternativas se ha impuesto al uso de aceites minerales, que siguen siendo los más utilizados por su bajo coste y contrastada validez.

Una comparativa de algunas de las principales propiedades de estos fluidos es recogida por la Tabla 4:

Tabla 4: Propiedades de refrigerantes de transformador [23].

Denominación	Densidad	Conductividad térmica (W/m°C)	Permitividad dieléctrica relativa	Rigidez dieléctrica (kV/cm)
Hidrocarburos	900	0,16	2,2	200
Piralenos	1820	0,01	4,5	290
Aceites de Si	960	0,15	2,56	200-300
Aire	1293	0,024	1	32

2.3.4 Fluidos alternativos

Las investigaciones más recientes en fluidos aislantes y refrigerantes se están llevando a cabo con nanofluidos. Se trata de fluidos que poseen una fase líquida en cuyo seno se encuentran nanopartículas en dispersión estable, y sin sedimentación apreciable en el tiempo. Se define nanopartícula como aquella partícula de un material cuyas dimensiones están en la escala del nanómetro, poniéndose como límite superior en la mayoría de los estudios encontrados los 100 nm [24]. Estas, fundamentalmente compuestas por metales y sus óxidos, cambian las propiedades del fluido, a modo de los aditivos.

Para fluidos refrigerantes de transformador se busca que sus capacidades térmicas y dieléctricas se vean potenciadas, incrementando su capacidad de refrigeración y la seguridad durante su funcionamiento y, en consecuencia, el tiempo de vida esperable del transformador [23]. Estas propiedades, junto con otras tales como la humedad, acidez o viscosidad deben ser controladas a la hora de definir si un nanofluido es aplicable en un transformador.

2.4 PROPIEDADES Y NORMATIVAS DE LOS DIELECTRICOS

Como se ha expuesto en el apartado anterior, la baja conductividad eléctrica es un factor fundamental a la hora de seleccionar un aislante para una aplicación en este campo, pero además hay otras características que deben cumplir. En este apartado se recogen y

explican por separado, todas las propiedades significativas de estos, y sus características, así como las diferentes normativas que les son aplicables. Estas se centran tanto en estipular que metodologías son válidas para la medición de cada propiedad como en establecer límites numéricos en sus magnitudes, de obligado cumplimiento.

Las principales propiedades para cada tipo de aceite se recogen en la norma UNE-EN 60296, 61099 y 62770 para aceites minerales nuevos, orgánicos sintéticos nuevos, y ésteres naturales nuevos, respectivamente.

2.4.1 La viscosidad

Esta es una de las propiedades de mayor importancia. Se define como la resistencia de los líquidos a fluir, por causa del rozamiento de unas moléculas con otras y con el material que contiene al líquido. La viscosidad tiene gran influencia en la transferencia de calor, ya que cuanto menor sea ésta, más fácil será la circulación del fluido, lo que representa una mejor transferencia de calor. Al ser una propiedad termodependiente, se puede asegurar que disminuye en los líquidos con el aumento de la temperatura, por tanto, es de gran importancia saber cómo será la viscosidad del refrigerante en el rango de temperaturas para el que se ha diseñado la instalación.

No existe una norma específica para la medición de la viscosidad en fluidos dieléctricos, debe recurrirse a normas generales. Sin embargo, las normas de la Comisión Electrotécnica Internacional (CEI) sí que fijan valores umbral para fluidos de pretendida aplicación en transformadores. Estos son para una viscosidad cinemática a 40°C de 12, 50, y 35 mm²/s, para aceites minerales, naturales y sintéticos respectivamente, siendo estos límites superiores, según las normas UNE-EN 60296, 61099 y 62770.

2.4.2 La densidad

Definida como masa por unidad de volumen. Toma importancia en climas fríos, ya que el agua libre al congelarse forma unos cristales que flotarán por la diferencia de densidad con el aceite, esto puede conducir a fallos como arcos eléctricos en los conductores. Por otro lado, no existen evidencias de que la densidad se vea afectada por el deterioro del aceite en el tiempo.

Como en el caso de la viscosidad, la CEI no presenta una norma propia, pero si se conocen valores límite que deben tener los aceites para su uso en transformadores. La densidad de estos medida a 20°C no debe exceder los 1000 kg/m³, para cualquier tipo de aceite.

2.4.3 La conductividad térmica

Entre los tres mecanismos de transferencia de calor, como son la convección, la radiación y la conducción, esta última predomina sobre las demás en materiales sólidos. Esta transferencia de calor se produce a través de impactos e interacciones entre las moléculas y átomos del material, en forma de movimiento, energía cinética. Esta capacidad de transmisión de calor está representada por el coeficiente conductivo, k . Cuanto mayor es este parámetro más fácilmente la energía calorífica se transfiere a través del material.

Sin embargo, k tiene influencia sobre la convección, ya que el coeficiente convectivo depende de ella, además de otros parámetros como la viscosidad o la temperatura.

En el caso de materiales presentes en un transformador, tanto sólidos como líquidos, su capacidad de disipar el calor es de vital importancia, puesto que es necesario el paso fácil de energía calorífica de las pérdidas a través de estos hacia el exterior. Se suelen seleccionar materiales con una alta conductividad térmica, exceptuando las partes de la máquina en las cuales puede haber contacto con los operarios. En el caso de los fluidos, además, deben reunir las condiciones necesarias para contar con un coeficiente convectivo suficientemente elevado. La normativa sobre fluidos dieléctricos no recoge valores recomendados al respecto.

Dentro de la normativa americana, la norma ASTM D2717 se ocupa de establecer la metodología para la medición de conductividad térmica en líquidos [25]. Esta se basa en el uso de dispositivos *hot transient wire*, que cuentan con un puente de Wheatstone, formado por cuatro devanados dispuestos como se muestra (Figura 12). El circuito está alimentado por una tensión conocida que genera una intensidad constante, que recorre un electrodo de platino (R_x) termorresistivo. Esta intensidad por efecto Joule genera energía calorífica que tiene que ser disipada a través de la muestra a testar, en contacto con el electrodo. Durante el proceso se produce un gradiente de temperatura en el electrodo que es monitorizado a través de la variación de resistividad, controlada a su vez mediante la medición de tensiones. De esta forma conocido el calor disipado, las dimensiones del equipo y el gradiente de temperaturas, se obtiene la conductividad térmica del medio a través del cual se refrigera el electrodo.

Las mediciones realizadas de esta forma deben ser lo suficientemente rápidas para que se evite la formación de ciclos convectivos, tal que el mecanismo principal de transferencia de calor que tenga lugar sea la conducción. A esto ayuda el hecho de que el tamaño de las muestras sea pequeño y que los picos de calor estén limitados.

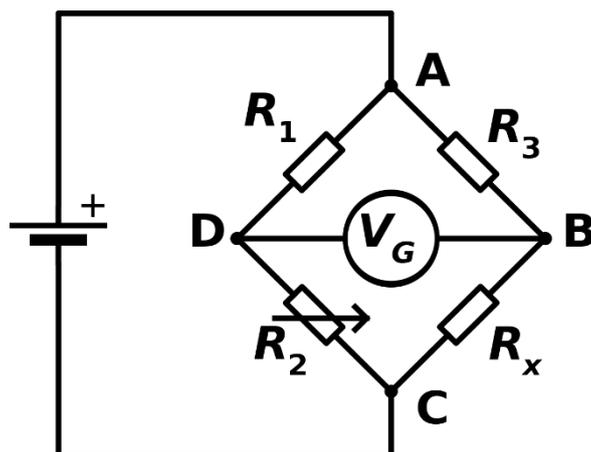


Figura 12: Circuito eléctrico de Puento de Wheatstone [26].

2.4.4 Higroscopicidad. Contenido en humedad

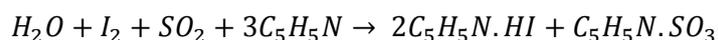
Es la capacidad de absorción de la humedad de un fluido, fuertemente potenciada por su polaridad. Un dieléctrico líquido, tradicionalmente aceite, en contacto con aire húmedo [27], o tras su oxidación o degradación al envejecer, absorbe cierta carga de agua en suspensión. Esta humedad afecta negativamente a las propiedades dieléctricas del aislamiento, como la rigidez dieléctrica o la resistividad.

Estas gotas en suspensión, a la larga se suelen agrupar, aumentar de tamaño y caer por diferencia de densidad al fondo del depósito, lo que obliga a eliminar el agua acumulada, especialmente en instalaciones en contacto con el aire ambiente, o sometidas a elevadas temperaturas.

En la norma UNE-EN 60814 [28] se describen los métodos basados en la valoración de Karl Fischer para determinar el contenido en agua tanto de materiales celulósicos como en líquidos aislantes que cumplan una serie de condiciones, principalmente relacionadas con su viscosidad.

El método consiste en una reacción entre el agua presente en la muestra con yodo, dióxido de azufre, una base orgánica, y un alcohol, en un medio disolvente orgánico tampón. Originalmente se utilizaban piridina y metanol, ocurriendo las reacciones siguientes:

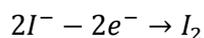
Ecuación 2



Ecuación 3



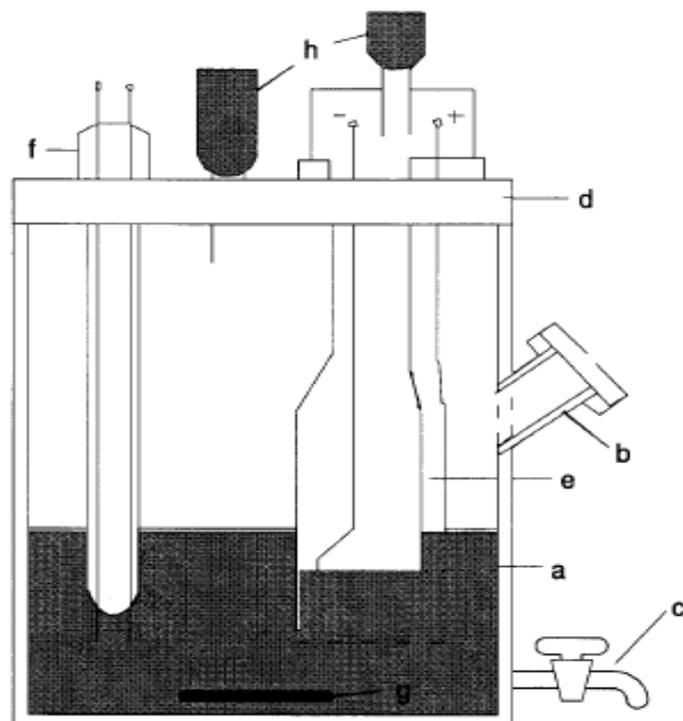
En la valoración culométrica, el yodo se genera electrolíticamente a partir de su forma iónica con el electrolito, de manera proporcional a la cantidad de electricidad que circula por el electrodo, de la siguiente manera:

Ecuación 4

Así, por cada mol de agua se consume estequiométricamente un mol de yodo, y para generarlo a partir de los iones, se hacen necesarios dos mol de electrones. Si la carga de un electrón es de $1,6 * 10^{-19}C$, resulta en una necesidad de carga de aproximadamente 195704 C para ese mol de agua, 10,71 C por cada mg de agua presente en la muestra.

Utilizando esta relación entre cargas, y cantidad de agua, se puede calcular cuánto hay presente en una muestra a partir de la corriente necesaria para crear el yodo que con ella reacciona.

Como se ha dicho con anterioridad, este procedimiento se realiza con un valorador culométrico Karl Fischer, el cual cuenta con una célula electrolítica con dos compartimentos conectados por un diafragma poroso y su correspondiente circuito electrolítico. El compartimento anódico contiene al reactivo, el disolvente, y a la muestra a analizar, con agitación, siendo en el cual se realiza la valoración. Mientras, el catódico contiene un reactivo anhidro. Un electrodo doble de platino, aplica una corriente alterna de intensidad constante, generando una diferencia de potencial entre ambos cables, la cual se reduce drásticamente en presencia de yodo libre, detectándolo cuando aparece al consumirse la humedad, e indicando el punto en que termina la valoración, lo que permite traducir las cargas consumidas hasta ese preciso momento en contenido en agua. (Figura 13)



- a Recipiente de valoración (compartimento anódico)
- b Boca de inyección de muestra
- c Grifo de vaciado
- d Tapa de politetrafluoroetileno
- e Electrodo generador (compartimento catódico)
- f Par de electrodos de platino para la medida del potencial
- g Barra agitadora recubierta de politetrafluoroetileno
- h Tubos desecadores

Figura 13: Celda electrolítica de Karl Fischer.

Una vez realizada la medición de humedad, el aparato devuelve el dato en forma de masa de agua (m), en μg , mientras que debe expresarse como un factor adicional, en mg de agua por kg de muestra de dieléctrico, por lo que antes de proceder con la medición debe realizarse un pesado de la muestra (M , en gramos):

Ecuación 5

$$\text{contenido en agua} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{m}{M}$$

Existe cierta variabilidad del método en función de la viscosidad de la muestra. Mientras que con fluidos con concentraciones superiores a 2 mg/kg de agua y de viscosidades hasta $100 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C no se incluyen variaciones respecto a la anterior metodología, conocida como de valoración directa, salvo por un paso añadido de dilución, los que no reúnen estas condiciones de viscosidad se analizan mediante el método de arrastre de vapor.

Este introduce una modificación que consiste en calentar la muestra hasta una temperatura de 130°C en un recipiente cerrado para que desprenda su contenido en humedad, trasladándolo a la célula apagada con una corriente de nitrógeno seco (menos de 10 mL/L de agua) durante 10 minutos. Pasado ese plazo, se enciende el aparato y se mide el contenido en agua.

Según la normativa, los límites superiores de contenido en agua para aceites minerales debe ser 30-40 mg/kg, para aceites naturales y sintéticos 200 mg/kg.

2.4.5 La acidez

Es la medida de en qué grado el aceite cuenta con contaminantes ácidos, ya sea de forma natural, o producidos durante el envejecimiento. Es función de la concentración de cationes de hidrógeno presente en una muestra, liberados por las sustancias ácidas. Estos cationes, presentes en el fluido atacan a otros aislantes y a los conductores, generan contaminantes y reducen las propiedades dieléctricas, por lo que suele ser indicativo de la necesidad de reemplazo del aceite, como una medida de control su calidad.

La norma UNE-EN 62021 [29] establece los métodos de ensayo para determinar esta propiedad y comprende varias partes, cada una específica para los distintos aislantes. El procedimiento es idéntico, pero los márgenes en los resultados en los cuales un ensayo se considera válido cambian.

La acidez se calcula como la cantidad de base en miligramos de KOH por gramo de muestra necesaria para que esta, en un disolvente específico, alcance un pH de 11,5 valorado potenciométricamente. (Figura 14).

Se utiliza un valorador de pH automático que cuenta con una bureta automática que posee un mínimo de 0,005 mL de precisión, un electrodo indicador de vidrio para disoluciones no acuosas y otro electrodo de referencia. La lectura del potencial se va automáticamente presentando frente a los volúmenes del valorador, creando una curva, en la cual se produce un cambio brusco del pH tras un punto de inflexión de la derivada primera del potencial.

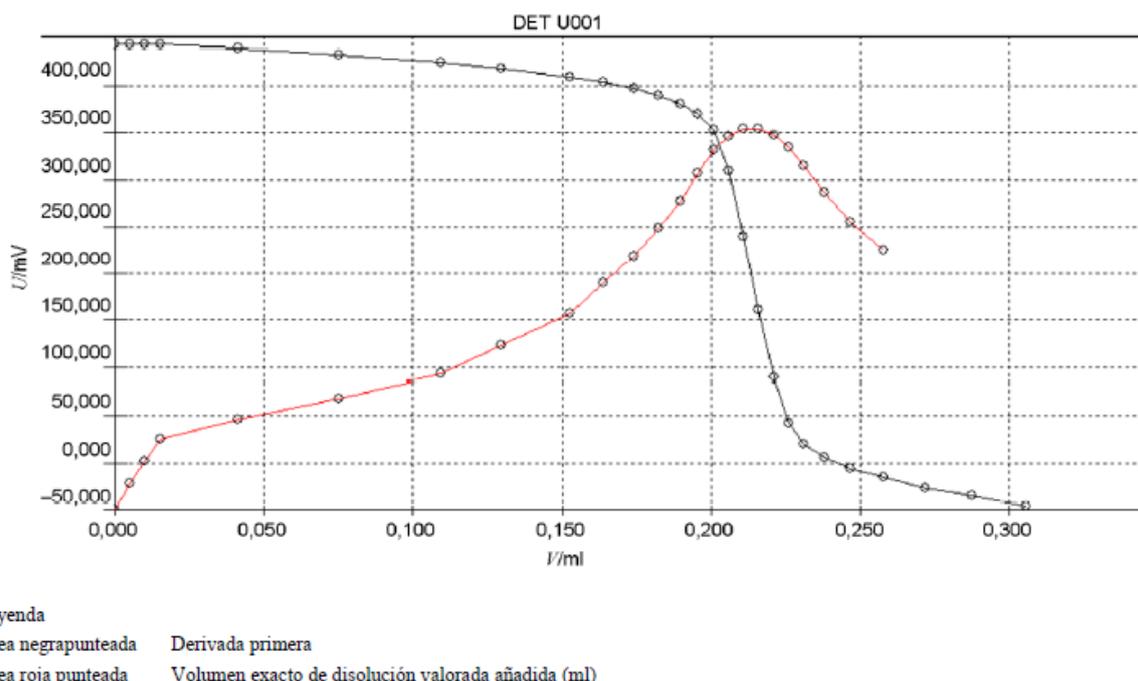


Figura 14: Curva de valoración potenciométrica.

El reactivo de hidróxido potásico en disolución alcohólica por norma debe tener una concentración de 0,05 M, que se prepara a partir de disoluciones alcohólicas de hidróxido potásico diluidas con isopropanol, el electrodo de referencia es cloruro potásico.

Debe valorarse un blanco en cada tanda de muestras y por duplicado, al igual que cuando se cambia a un nuevo lote de disolvente, consistiendo en $20 \pm 0,1$ ml de dicho disolvente, hasta que esas dos valoraciones consecutivas no difieran en más de 0,005 ml, sin superar un valor de 0,06 ml.

Las muestras, por duplicado también, consistirán en $5 \pm 0,1$ g de aceite, disueltas en $20 \pm 0,1$ ml de disolvente, agitadas hasta la estabilización del pH, pero evitando lo más posible la entrada de aire al fluido.

La lectura del ensayo se corresponde con el volumen de disolución alcohólica de KOH que proporciona la bureta, V_1 , que ha de sustituirse en la siguiente ecuación para obtener la acidez, con una precisión de 0,01 expresada en mg KOH/g de aceite utilizado.

Ecuación 6

$$\text{acidez} = \frac{(V_1 - V_0) * M * 56,1}{m}$$

Teniendo a V_0 como el volumen de reactivo de KOH consumido en el blanco en ml, M será su molaridad en mol/l, 56,1 será la masa molar de KOH en g/mol y finalmente, m es la masa de muestra utilizada en g.

Los resultados del ensayo serán validados cuando la diferencia entre análisis sucesivos semejantes con la misma muestra no exceda el valor medio el 6% en aceites nuevos, y el 12% en los usados, y además, la diferencia entre análisis independientes con la misma muestra no debe exceder el valor medio el 28% en aceites nuevos y el 12% en usados.

En el caso de aceites no minerales, para ensayos sucesivos, realizados en condiciones idénticas con la misma muestra, se considera que serán válidos si la diferencia en sus resultados no supera el valor medio en un 6% para el caso de esteres y siliconas sintéticas nuevas, 9% para esteres naturales nuevos, y 12% si se trata de aceites usados. Así mismo, para análisis independientes con la misma muestra se fija una diferencia máxima respecto al valor medio del 28% en aceites nuevos y 35% en usados.

Como en los casos anteriores existen límites superiores para esta propiedad, que en el caso de aceites minerales será 0,01 mg KOH/g, de 0,06 mg KOH/g para aceites naturales, y 0,03 mg KOH/g para ésteres sintéticos.

2.4.6 La rigidez dieléctrica

Ya se comentó que a través de todo aislante sometido a una tensión habrá una corriente de paso, ya que ningún aislante es perfecto, y además esta corriente por efecto Joule producirá un calentamiento. Por otra parte, un aumento de la temperatura hace que disminuya la resistividad, y por la ley de Ohm que aumente la intensidad de la corriente. Por tanto, se puede asumir que con una tensión suficientemente elevada, el aumento de la corriente y de la temperatura podría desencadenar la perforación del aislamiento y un fallo de la instalación.

La rigidez dieléctrica queda definida por la normativa como la capacidad del aislante de un equipo eléctrico de resistir solicitaciones eléctricas, a oponerse a ser perforado por la corriente eléctrica, fenómeno conocido como ruptura.

La rigidez es expresada como la relación entre la tensión máxima que soporta el aislante, sin que aparezca la perforación, y el espesor del mismo. Desde el punto de vista de un aislante esta es una propiedad de gran importancia, dado que cuanto mayor sea mejor será su capacidad de resistir mayores tensiones. Esta relación crece al aumentar el espesor del material. Además, también depende de otros factores como la humedad, el tiempo, y la temperatura, puesto que al alcanzar una temperatura límite, la rigidez comienza a disminuir. Por esta razón es importante encontrar un aislante cuya temperatura límite esté por encima de la temperatura de trabajo máxima.



Figura 15: Formación del arco eléctrico a través del material aislante [30].

Los fluidos constan de una ventaja, su capacidad autoregenerante, dado que en caso de perforación, el líquido fluye ocupando el espacio creado. Pierde sentido hablar de resistencia a la perforación, tratando mejor el concepto de tensión de ruptura como el voltaje que un sistema aislante puede soportar. Esta tensión depende del tipo de excitación eléctrica a la que esté sometido el fluido, de si el campo eléctrico generado es variable o constante, o de si el fluido es puro o no, en cuyo caso se necesitaran tensiones de menor valor.

Este proceso de ruptura en fluidos consiste en la formación de una zona conductiva en el material y en consecuencia la generación de un arco eléctrico (Figura 15). Al someter a un campo eléctrico un aislante este comienza a ionizarse creando electrones y cationes. Los electrones poseen gran movilidad debido a su pequeño tamaño, migrando con facilidad al polo positivo del campo, mientras los cationes, más grandes y más lentos, tienden a permanecer inmóviles y a potenciar el campo en esa zona. Esto hace que el área del material afectada por la ionización se expanda como una onda, en un proceso retroalimentado conocido como streamer, hasta que alcanza la totalidad del medio situado entre los polos del campo, llegando a la situación antes mencionada [31] [32].

Para que los resultados sean fiables deben obtenerse a la temperatura de funcionamiento del transformador [27]. Se calcula tras eliminar las partículas sólidas, humedad y aire disuelto en un proceso de filtrado en vacío, debiendo alcanzar una tensión dieléctrica AC superior a 70KV. Debido a sus mayores viscosidades, para los fluidos alternativos se

proporciona un tiempo previo de entre 15 y 30 minutos para los naturales, y de al menos una hora para los sintéticos, hasta la eliminación de burbujas visibles en el líquido.

Existen diferentes tipos de ensayos de medición de esta propiedad, en función de las características de la tensión aplicada, diferenciando entre tensión alterna de ruptura, tensión de ruptura de impulso (lightning), o tensión de principio de descarga parcial. Cada tipo de ensayo cuenta con su propia normativa. Este documento se centra en el ensayo de tensión alterna de ruptura cuya norma es la UNE-EN 60156 [33]

La norma establece un método muy específico para la medición de la tensión alterna de ruptura en fluidos, en cuanto a manejo de la muestra, control de la temperatura y equipo a utilizar, y será válido tanto para muestras nuevas de líquido, o muestras ya tratadas de viscosidad hasta 350 mm²/s a 40°C.

El ensayo se basa en someter al líquido a un campo eléctrico, con un incremento de la tensión de alterna constante, hasta que se alcance la ruptura. Se irá aumentando la tensión desde cero a una velocidad de 2,0 kV/s, con una precisión de 0,2 kV/s. La ruptura se detecta en el momento en el que forma un arco eléctrico entre los electrodos, lo cual abre el circuito de alimentación de forma automática.

El resultado de esta prueba va a depender de la forma y tamaño de los electrodos, de su separación, del fluido, de la velocidad de aumento del voltaje, de si existe agitación o de si se repite el método en la misma muestra. Es por esto que la norma es muy concreta sobre cómo deben ser estas variables.

La norma dictamina que la célula debe tener un tamaño de entre 350 y 600 ml, ha de ser de material aislante, transparente y químicamente inerte, cubierta y fácilmente desmontable. Así mismo, los electrodos han de estar pulidos y ser de latón, bronce o acero inoxidable, de 12,5 a 13 mm de diámetro, en eje horizontal, sumergidos 40 mm por debajo del nivel del fluido, deben estar a 12 mm de distancia de cualquier otro elemento físico, y a 2,5 mm el uno del otro (Figura 16). La norma requiere que se tenga un control permanente del acabado de los electrodos, que conserven su pulimento, y que sean tratados con disolventes.

Como en todos los casos se cuenta con límites, en este caso inferiores para los distintos tipos de aceites, siendo estos 30, 35 y 45 kV para aceites minerales, naturales y sintéticos respectivamente, según las normas UNE-EN 60296 [34], 62770 [35] y 61099 [24].

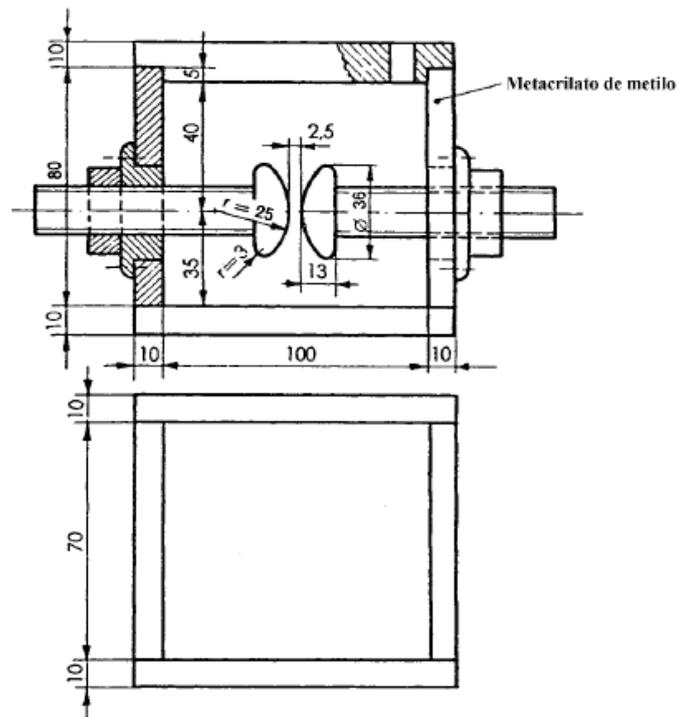


Figura 16: Célula y electrodos según la norma.

2.4.7 Comportamiento dieléctrico

Incluye propiedades tales como la permitividad relativa, el factor de disipación dieléctrica, y la resistividad ante la corriente continua.

Estas son propiedades que indican el grado de contaminación que alcanza un fluido aislante en su envejecimiento, y como esto afecta a las características dieléctricas del fluido y por consiguiente al funcionamiento de la máquina. Mientras la permitividad relativa solo se ve afectada con una contaminación importante, los parámetros restantes pueden verse perjudicados frente a cantidades pequeñas.

Tanto la permitividad relativa como el factor de disipación dieléctrica dependen de la temperatura, y de la frecuencia de la tensión aplicada. Estas propiedades pueden verse modificadas si se someten a una corriente continua antes de su medición, por lo que si se va a medir la resistividad, esta medición debe tener lugar después, dejando los electrodos cortocircuitados durante un minuto tras los ensayos de alterna.

2.4.7.1 La resistividad

Es la principal propiedad de un dieléctrico, dado que de ella dependerá la capacidad del aislante. Es la propiedad que mide la oposición de la materia, en una dirección, al paso de

la corriente eléctrica. Según la norma UNE-EN 60247 [36], se mide en Ohmio-metro ($\Omega \cdot m$), es la relación entre la intensidad de campo eléctrico continuo y el valor estacionario de la densidad de corriente que atraviesa al material.

Su magnitud opuesta es la conductividad eléctrica, la cual será mayor en sustancias que presenten cargas y aún más si estas están en movimiento. Por esto la resistividad es menor en líquidos polares o en sólidos metálicos o iónicos, viéndose afectada en las situaciones en las que aumente la presencia de cargas o su movilidad en el seno de un aislante, como por ejemplo la contaminación con partículas, la humedad, o el aumento de la temperatura.

Al aplicar una corriente continua a un fluido, esta, con el tiempo, va a cambiar las características del mismo, debido a la migración de cargas en su seno, por lo que la relación antes dada no es exacta, salvo cuando la medición se realiza a una tensión suficientemente baja y con cierta rapidez para que este fenómeno sea despreciable. La medición depende también de la magnitud del campo eléctrico.

Por tanto, la temperatura debe estar perfectamente controlada, las medidas han de realizarse con gradientes de tensión y polaridades semejantes, para que sean comparables, deben estipularse tiempos de electrificación en torno a un minuto, regulable en relación con la viscosidad del fluido, para prevenir que la migración de cargas varíe los resultados.

La normativa exige que la tensión continua sea tal que someta al líquido a un campo eléctrico de 250 V/mm, durante 60 ± 2 segundos. Como ocurre con el factor de potencia, las mediciones se realizan sobre dos porciones distintas de una misma muestra, con un intervalo entre muestras de 5 minutos en los cuales se mantienen cortocircuitados los electrodos de la célula. A partir de las lecturas de corriente y tensión promedio, se obtiene la resistividad según la Ecuación 7.

Ecuación 7

$$\rho = k * \frac{V}{I}$$

Teniendo a V como la tensión del ensayo en voltios, a I como la lectura de la corriente en amperios, y a k como la constante de la célula en metros, que se obtiene de acuerdo con la Ecuación 8

Ecuación 8

$$k = 0,113 * C$$

Siendo C la capacidad de la célula vacía en pF.

La norma IEC 60093 describe los instrumentos y circuitos de ensayo con la precisión adecuada para realizar este ensayo (Figura 17).

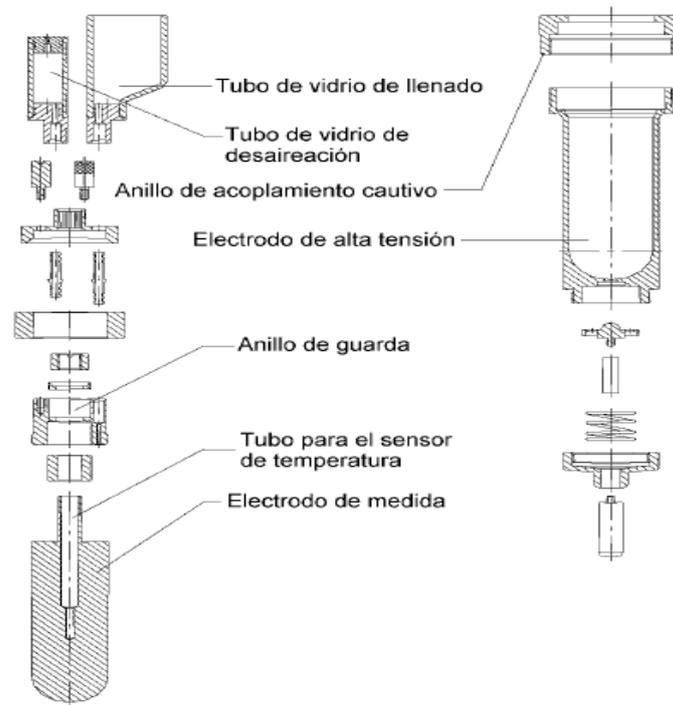


Figura 17: Ejemplo de célula.

2.4.7.2 Constante dieléctrica o permitividad relativa

Es la relación entre la capacidad de un condensador cuando usa como dieléctrico el material aislante, y la capacidad cuando usa el vacío. Otra definición para esta propiedad es la tendencia relativa de un material a polarizarse en presencia de un campo eléctrico, a fin de anular el campo eléctrico interno del material.

Si su aplicación es en un condensador, interesa que sea lo mayor posible, sin embargo, cuando se trata de aislamiento, lo interesante es disminuir la componente capacitiva, teniendo menor constante dieléctrica.

Es muy variable en líquidos aislantes. Los no polares presentan valores bajos, independientes de la frecuencia y que varían con la temperatura levemente con los cambios que produce esta en la densidad. Por otra parte, los polares presentan valores altos en comparación, ya que tienden más a reorientarse, y muy dependientes de la frecuencia y temperatura. Esto se suma a lo apuntado anteriormente en la resistividad, y que apoya el uso de fluidos apolares como aislantes. En estos, la contaminación o la presencia de

humedad puede llegar a influir en su permitividad, a concentraciones importantes, mientras que la de fluidos polares apenas se vería afectada.

La Norma UNE-EN 60247 [36] indica que, a frecuencia entre 40 y 62 Hz, primeramente se obtiene la constante del electrodo C_e , que será la relación entre la capacidad de la célula de ensayo limpia con aire seco C_a , y la capacidad de la célula con un líquido (C_n) de permitividad conocida ε_n , como se muestra en la fórmula:

Ecuación 9

$$C_e = \frac{C_n - C_a}{\varepsilon_n - 1}$$

Una vez obtenida la constante del electrodo se puede estimar la capacidad de corrección C_g :

Ecuación 10

$$C_g = C_a - C_e$$

Posteriormente se obtiene la permitividad relativa ε_x de la siguiente manera:

Ecuación 11

$$\varepsilon_x = \frac{C_x - C_g}{C_e}$$

Teniendo como C_x a la capacidad de la célula llena con el líquido a ensayar, es fundamental que la temperatura con la que se conocen los datos de partida sea la misma a la que se obtiene C_x para así garantizar una mejor precisión.

2.4.7.3 Factor de pérdidas dieléctricas y factor de potencia

Son pérdidas dieléctricas las pérdidas de potencia activa que tienen lugar en el aislante por causa de la corriente de fuga, por efecto Joule. El factor de pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) es un criterio para cuantificarlas por medio de una representación fasorial.

En un aislante la magnitud de estas pérdidas es pequeña, tiende a cero, por lo que en el caso ideal serían despreciables, dando una potencia aparente puramente reactiva en la cual el desfase sería 90° , y el factor de potencia nulo. Pero en la realidad el desfase no alcanza los 90° , y el ángulo de pérdidas (δ) representa la diferencia entre el desfase real (φ) y el ideal.

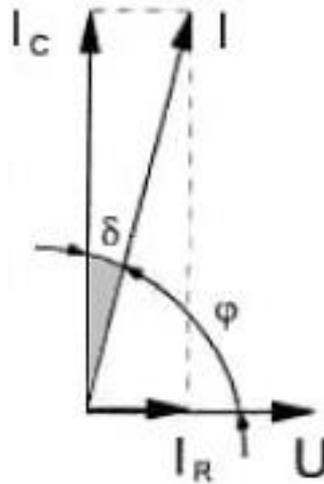


Figura 18: Ángulo de pérdidas dieléctricas [37].

El seno de δ es igual al coseno de φ , el factor de potencia, y por la pequeña amplitud de δ , se puede decir que su seno y su tangente son equivalentes, por lo que:

Ecuación 12

$$\cos \varphi = \tan \delta$$

La energía almacenada en un dieléctrico es proporcional a su permitividad ϵ , por lo que el factor de pérdidas dieléctricas, al que estas son proporcionales, se obtiene multiplicando esta constante por la tangente del ángulo de pérdidas.

Como es de esperar, en un aislante interesa que las pérdidas dieléctricas sean lo menores posible, por lo que el valor de la tangente de δ o factor de potencia también lo debe ser, contribuyendo a minimizar el calentamiento de los materiales.

El factor de pérdidas dieléctricas depende de la temperatura, de la tensión aplicada, pero sobre todo de la frecuencia, mostrando normalmente una tendencia inversa a esta. Un aislante será aplicable si a la frecuencia de trabajo sus pérdidas dieléctricas son asumibles. Igualmente, debido a la relación entre el factor de potencia y conductividad también existe entre este parámetro y el factor de pérdidas dieléctricas. Los contaminantes que afectan la conductividad/resistividad también lo hacen sobre la $\tan \delta$.

La normativa del ensayo UNE-EN 60247 demanda que su medición se realice a una temperatura elevada y tensión alterna entre unos valores que generen un campo eléctrico entre 0,03 y 1 kV/mm, y con una frecuencia entre 40 y 62 Hz. Si este punto no se cumple, podría convertirse el resultado del ensayo siguiendo la siguiente ecuación.

$$\tan \delta_{f1} = (\tan \delta_{f2}) * \frac{f_2}{f_1}$$

Dados los elevados valores de temperatura y frecuencia que se recomiendan en este método, las pérdidas dieléctricas pueden atribuirse a la conductividad del líquido, es decir, a la presencia de cargas libres en su seno, siendo una variación de estas un indicativo de contaminantes.

La lista de dispositivos válidos para la realización de este ensayo se encuentra en la norma IC 60250, y se trata de puentes capacitivos de corriente alterna y circuitos de ensayo.

Los umbrales superiores para esta propiedad son 0,005 para aceites minerales, 0,05 para aceites naturales, y 0,03 en el caso de ésteres sintéticos. Según las normas UNE-EN 60296 [34], 62770 [35] y 61099 [24].

2.5 ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Como se vio en el apartado 2.3 actualmente los nanofluidos están siendo estudiados como fluidos alternativos a los tradicionales fluidos de transformador. Dentro del objetivo de lograr equipos más eficientes y/o más potentes, la aplicación de nanofluidos de capacidades mejoradas respecto a esos fluidos tradicionales puede ser una vía factible para lograrlo [38]. La primera investigación en este sentido data del año 1998, cuando *Segal et al.* [39] decidieron trasladar los estudios con nanofluidos al campo de los aceites dieléctricos, obteniendo resultados que incentivaron la incorporación de otros grupos investigadores y la continuación de estos estudios hasta el día de hoy.

El presente apartado pretende recopilar el conocimiento en este campo alcanzado en estos años, concretamente qué nanofluidos se han sometido a estudio (nanopartículas y fluidos base), sus métodos de preparación, que propiedades han sido objeto de interés y con qué metodologías se han estudiado, que resultados se han obtenido, y que teorías se han utilizado para justificarlos.

2.5.1 Nanopartículas y nanofluidos.

A la hora de hablar de nanofluidos para aplicación en transformadores conviene aclarar que, en su estudio, principalmente se utilizan nanopartículas de óxidos metálicos. La mayoría de las referencias consultadas preparan nanofluidos de magnetita (Fe_3O_4) y maghemita (Fe_2O_3) [30] [40] [41] y óxido de titanio (TiO_2) [42] [43] [44] [45], seguidos de alúmina (Al_2O_3)

[46] [47] y sílice (SiO_2) [47] [48]. Con menos ejemplos están el óxido de zinc (ZnO) [49], de cobre (CuO) [50] [51], y ya de manera casi anecdótica óxido de circonio (ZrO) [52] o de cerio (CeO) [53]. Los principales motivos para la utilización de estas son su relativo bajo precio y la estabilidad que presentan frente a otras sustancias, al ya estar oxidados y ser resistentes a altas temperaturas.

Existen otros estudios basados en nanopartículas de diversa composición, como metálicas de cobre y aluminio [51], sales binarias como nitruro bórico [54] [55] (que se considera aislante) o de aluminio [56], sustancias orgánicas como nanotubos de carbono (NTC) o grafeno [55] [57]. Estos suponen solo una pequeña fracción de los estudios publicados.

En relación a los fluidos que se utilizan como medio anfitrión, suelen usarse algunos de los aceites refrigerantes vistos en apartados anteriores (2.3), en especial los minerales [40] [40] [46] [47] [48] [49] [50] [51] [52] [53] [55] [56] [57], por su bajo coste, los años de experiencia como fluido dieléctrico estándar, y sus contrastadas prestaciones. Igualmente se usan los vegetales [30] [41] [45] [56], ya que, como pretendidos futuros sustitutos del mineral (por su mayor biodegradabilidad), es interesante comparar su funcionamiento como fluido base de un nanofluido. De manera similar también hay ejemplos con aceites sintéticos [47]. Mientras que nanofluidos con base mineral se encuentran con todos los tipos de partículas antes mencionados, ejemplos de base vegetal solo se han encontrado con óxidos de hierro y titanio y nitruro de aluminio.

Retomando el asunto de la fracción sólida de los nanofluidos dieléctricos, desde este punto de vista, entre sus propiedades las más interesantes se encuentran aquellas que teóricamente afectan a las principales características del fluido base como son las conductividades térmicas y eléctricas. Tal es así que existe una clasificación de partículas en función de la conductividad de la sustancia que las compone (Tabla 5), condición que afecta a las propiedades como aislante del nanofluido. Esta clasificación no se extiende hacia la equivalente térmica, ya que comparativamente los sólidos, incluidos los óxidos metálicos, con más conductivos térmicamente que cualquier aceite de transformador, como se puede ver en la Tabla 6. Algunos de esos sólidos presentan conductividades entre 10 y 10000 veces mayor que las del aceite mineral.

Tabla 5: Nanopartículas de óxidos metálicos [58, 43].

Tipos	Óxidos metálicos
Conductoras	Fe_3O_4 , ZnO
.Semiconductoras	TiO_2 , CuO

Aislantes	SiO_2 , Al_2O_3
-----------	--

Tabla 6: Conductividades térmicas de las sustancias madre de las nanopartículas [43].

Material	NTC	SiO_2	CuO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZnO	TiO_2	SiC	Aceite
k (W/m·K)	3000	10- 1,38	76,5	1,39	80	35	4	8,4	35	0,1

2.5.2 Propiedades de los nanofluidos termo-dieléctricos

Los diferentes trabajos de investigación revisados durante la realización de este trabajo fin de grado se centran en el estudio de las propiedades de las que depende la eficacia como refrigerantes y aislantes de los nanofluidos. En los inicios de los nanofluidos predominó el estudio de las propiedades de las que depende su convectividad, ya que la idea inicial era aprovechar sus supuestas potenciadas capacidades para la refrigeración. Con el tiempo, de cara a su aplicación en transformadores, surgió la necesidad de caracterizar también sus propiedades aislantes, ya que la condicionan. Los primeros resultados obtenidos fueron sorprendentes por inesperados, ampliando definitivamente el foco de los estudios a los nanofluidos dieléctricos. Estudios posteriores además pretendieron identificar otros aspectos importantes de estos nanofluidos, como es su evolución y la de sus propiedades, con el tiempo y bajo las condiciones de trabajo, o la calidad de la interrelación con otros componentes de los transformadores como son los aislantes celulósicos.

2.5.2.1 Propiedades relativas a la capacidad refrigerante.

Los trabajos con nanofluidos de transformador surgieron con la idea de aprovechar las capacidades térmicas que estos ofrecían, ya que al añadir partículas sólidas conductoras a un medio donde el transporte de calor se realiza por convección hace que la conducción tome más importancia.

En este sentido los trabajos han sido diversos, realizados tanto con aceites vegetales como minerales y con varias de las nanopartículas antes mencionadas, recogidas en la Tabla 7. En esta misma se visualizan las variaciones de conductividad encontradas en los distintos nanofluidos siempre expresadas respecto de la conductividad térmica del fluido base. Aunque algunas de ellas alcanzan valores próximos al 20, 40, o 70% de incremento (hay

que tener en cuenta que la conductividad de estos aceites de transformador ronda el 0,1 W/m·K) la mayoría de ellas reflejan variaciones inferiores al 10% o incluso al 5%, siendo este el umbral de error habitual de los equipos de medición.

Respecto a estas variaciones, estudiando los datos de la tabla, las de mayor magnitud no se corresponden exactamente con aquellos nanofluidos de mayor concentración de fracción sólida o en la que esta sea más conductiva. De hecho las referencias [40] y [52] con similares condiciones presentan unas variaciones de k diferentes. Esto vuelve a ocurrir pero a la inversa si se comparan las referencias [46] y [47], ya que con concentraciones de alúmina diferentes entre 1 y 2 órdenes de magnitud muestran resultados no muy distanciados. Otra comparación interesante es entre las referencias [47] y [50], donde dos sustancias con conductividades muy diferentes presentan similares variaciones de k .

Para explicar estos fenómenos los investigadores se basan en cuatro teorías: el movimiento Browniano de las partículas en fluidos, el comportamiento de la interfaz fluido-partícula, el transporte mediante fonones balísticos, y la conductividad térmica superior de las partículas [60].

La primera teoría, justifica las mejoras de la convección y su coeficiente debido al movimiento browniano de las nanopartículas del fluido base, su mayor movimiento debido a la temperatura. Este movimiento estaría vinculado con la cuarta teoría, que dice que las nanopartículas crean continuamente clústeres temporales, debido a su movimiento, que suponen puentes conductivos para el transporte térmico. En relación a la segunda teoría, en las capas más cercanas de fluido alrededor de las partículas, sus moléculas aparentemente tienden a mantener una organización más regular, lo que hace que tengan un comportamiento más parecido a los sólidos, y por tanto más conductivo. Finalmente, de acuerdo con la tercera teoría, la onda calorífica se transportaría mediante fonones térmicos de carácter balístico entre nanopartículas cercanas, debido a su longitud de onda de los primeros y a las distancias y diámetros de las segundas [55] [61] [62]. De acuerdo con estas teorías contar con concentraciones más altas o con partículas más conductivas debería suponer que la conductividad resultante del nanofluido fuera mayor, siendo apoyado en [50].

Otra propiedad que afecta a la calidad de la refrigeración, ya que de ella depende el coeficiente convectivo, es la viscosidad. Esta es frecuentemente analizada en los trabajos realizados en este campo, calculando las variaciones respecto a los fluidos base que genera la presencia de nanopartículas. En teoría esta debería conllevar un aumento de la viscosidad, habiendo sido este apreciado en [42] [52]. Por el contrario en [43] [48] [55], la magnitud de las viscosidades no se ha visto influenciada por su presencia.

Tabla 7: Resultados de conductividad térmica recopilados.

Ref.	Fluido base	Nanopartícula	Conc.	Tamaño	Variación k
[59]	aceite mineral	TiO ₂	0,075%v	18nm	1,20%
[30]	aceite vegetal	Fe ₂ O ₃	<0,014%w	10 nm	45,00%
[56]	aceite mineral	AlN	<0,16%v	40 nm	7,00%
[42]	aceite residual	SiC/TiO ₂	<0,3%v	30nm_10 nm	23,00%
[46]	aceite mineral	Al ₂ O ₃	<0,6 g/l	<50 nm	16,00%
[50]	aceite mineral	NTC	0,5 %v	10-30 nm	8,50%
[48]	aceite mineral	SiO ₂	<0,1%w	15 nm	-1,60%
[55]	aceite mineral	BN	<0,1%w		76,00%
[47]	aceite mineral	Al ₂ O ₃	<1%v	<80 nm	≈7%
		SiO ₂		<100 nm	≈3%
		SiC		<80 nm	≈10%
	aceite sintético	Al ₂ O ₃		<80 nm	≈5%
		SiO ₂		<100 nm	≈3%
		SiC		<80 nm	≈5,5%
		Fe ₂ O ₃		<100 nm	≈3%
	[40]	aceite mineral		BN	0,1% w
Fe ₃ O ₄			20 nm	≈0,5%	

Las teorías que explican estos comportamientos se basan en las interacciones interparticulares, según las que los aumentos de viscosidad se deben a incrementos en

número y magnitud de estas. Esto mismo justifica la ausencia de efectos sobre la viscosidad cuando las concentraciones de nanopartículas son bajas, ya que el aumento de interacciones no sería suficiente. Esto coincide con los resultados experimentales recogidos en [48] [63] [64] donde las variaciones de viscosidad son prácticamente nulas. En [51], por el contrario, con elevadas concentraciones y tamaño de partícula, los aumentos de viscosidad superan el 60%.

2.5.2.2 Propiedades relativas a la capacidad aislante

Los estudios de propiedades dieléctricas en nanofluidos preparados con aceite de transformador dieron comienzo en el año 1998 con los trabajos de *Segal et al.* [39] y aún continúan hoy en día. Suelen comprender el estudio de la rigidez dieléctrica tanto mediante ensayos destructivos, generalmente de tensiones de ruptura, como no destructivos, aquellos en los que se estudian resistividad, factor de pérdidas dieléctricas y permitividad relativa, habiendo sido estas ya explicadas en el apartado 2.4.

El presente apartado se centra en los estudios de rigidez realizados a través de la tensión alterna de ruptura, al igual que en aquellos con ensayos no destructivos. Estos trabajos se han llevado a cabo con nanofluidos similares, en ocasiones idénticos, a los utilizados en los estudios de conductividad térmica, con aceite mineral o éster vegetal como bases y similares composiciones de fracción sólida, tal y como se puede ver en las tablas recopilatorias (Tabla 8 y Tabla 9).

En este punto hay que aclarar que, cuando están disponibles, los datos de rigidez dieléctrica (tensión de ruptura) incluyen los valores de contenido en humedad de las muestras testadas, ya que este parámetro condiciona en buena medida dicha propiedad.

La Tabla 8 resume los resultados obtenidos en ensayos de tensión alterna de ruptura, mostrando el tipo de fluido base usado, las diferentes nanopartículas, tamaños y concentraciones de estas, así como el tipo de surfactante en caso de utilizarlo. Se puede ver que las mejoras obtenidas oscilan alrededor del 20 y 30%, respecto al aceite puro, aunque en algunos casos no se han obtenido mejoras [51] [56].

Se puede observar como en los ensayos realizados con TiO_2 se obtienen resultados positivos [43] [45] [49] [52], ya sea con fluidos base mineral o vegetal, con diferentes tamaños de nanopartículas, o con diferentes concentraciones, los ensayos muestran que con esta sustancia se mejoran los valores entre un 25 y 30%. De manera similar ocurre con los óxidos de hierro, con mejoras entre el 20 y 25% [30] [41] [65]. Respecto a otras composiciones como CuO , ZnO , etc., se tienen pocas referencias para extraer conclusiones.

Tabla 8: Resultados de rigidez dieléctrica recopilados.

Ref	fluido	Nanopartículas	[ϵ]	Tamaño	Surfactante	BDV AC
[52]	aceite mineral	ZrO ₂	<0,05 %w	<50nm		22,90%
		TiO ₂	0,005 %w	<100nm		31,30%
[65]	aceite vegetal	Fe ₃ O ₄	1%w	30 nm	oleico	20% a 288 ppm
[43]	aceite mineral	TiO ₂	0,075%v	18nm	oleico	32,80%
[30]	aceite vegetal	Fe ₂ O ₃	<0,014%w	10 nm	oleico	20,60%
[56]	aceite mineral	AlN	<0,16%v	40 nm	KH550 y oleico	-30% a 3,5 ppm
[53]	aceite mineral	CeO ₂	<5%w	8 nm		15,00%
[51]	aceite mineral	Al ₂ O ₃	<0,1 %v	5 micras		-31,25%
		Al	<2 %v	10 micras		-62,50%
		Cu	<2 %v	100 micras		-9,37%
		CuO	<0,1 %v	500 nm		46,87%
[49]	aceite mineral	TiO ₂	<0,5 %v	46 y 105 nm		25% a 15 ppm
	aceite mineral	ZnO		34 nm		aprox 7 % a 15 ppm
[45]	aceite vegetal	TiO ₂	0,00625 %v			31%
[41]	aceite vegetal	Fe ₃ O ₄	0,03 % v	<43 nm	oleico	25%
[66]	aceite mineral	TiO ₂	0,075%v			20%
		SiO ₂	0,075%v			39,40%
		ZnO	0,075%v			40,63%

La tabla recoge investigaciones donde el tamaño de las partículas es más grande (del orden de las micras) [51], en ellas los resultados obtenidos empeoran las capacidades dieléctricas de los fluidos. Otros parámetros que tienen influencia sobre la rigidez dieléctrica son la concentración de nanopartículas [48] [49] [66] o el contenido en humedad [66]. Según estas referencias se producen aumentos de la tensión de ruptura al incrementarse la concentración de nanopartículas en los nanofluidos, aunque, según [30] [49] [52], estos aumentos tienen un límite en una concentración determinada, conocida como óptima. La

humedad por su parte actúa en sentido contrario, empeorando este parámetro [57] [66] [67]. En [67] se muestra que a pesar de que esto suceda, las rigideces en los nanofluidos suelen ser bastante mayores que las de sus aceites base para el mismo contenido en humedad. Respecto a su contenido en disolución en los fluidos dieléctricos está comprobado como los ésteres vegetales suelen absorber mayores proporciones de agua que sus homólogos minerales [68].

La Tabla 9 recoge los resultados de investigaciones que miden resistividades, permitividad y factor de pérdidas dieléctricas.

En el caso de la permitividad relativa, de acuerdo con las referencias, su valor apenas varía con la adición de nanopartículas a fluidos dieléctricos, ya que se trata de sustancias apolares y las concentraciones utilizadas son bajas [40] [52] [55] [65]. Esto queda evidenciado al observar los resultados de las investigaciones consultadas, donde el mejor resultado es una mejora del 13% [49], pero se da una concentración elevada en comparación con las usadas en el resto de referencias.

Tabla 9: Resultados de comportamiento dieléctrico recopilados.

Ref	Fluido	Nanop	[]	Tamaño	Surfactante	Resistividad	ϵ_r	Tan δ
[52]	aceite mineral	ZrO ₂	0,005-0,05%w	<50nm		24,50%		-34,40%
		TiO ₂	0,005%w	<100nm		42,30%		-56,25%
[65]	aceite vegetal	Fe ₃ O ₄	1%w	30 nm	oleico	33%	8,20%	-1%
[30]	aceite vegetal	Fe ₂ O ₃	<0,014%w	10 nm	oleico + térmico			400% aprox
[49]	aceite mineral	TiO ₂	<0,5%v	46 y 105 nm			13% aprox	
		ZnO		34 nm			8% aprox	
[40]	aceite mineral	Fe ₃ O ₄	0,1%w	20 nm	no	-90% aprox	1% aprox	100% aprox
		BN		50 nm		200% aprox	0,5% aprox	0% aprox

La resistividad, por su parte presenta mejoras en la mayoría de las referencias estudiadas en, tanto en aceite mineral [40] [52], como en éster vegetal [65], aunque es frecuente encontrar disminuciones en su magnitud [40].

Finalmente, el factor de disipación ($\tan \delta$) muestra tendencias similares a la resistividad, con mejoras y empeoramientos. Este parámetro depende de esta y de la permitividad, pero al no variar esta última solo seguirá las variaciones de la resistividad, ocurriendo que al aumentar la resistividad disminuye el factor de disipación, como ocurre en los estudios consultados [40] [52] [55] [65] y se observa en la Tabla 9.

La explicación más extendida a estos fenómenos se basa en la capacidad de las nanopartículas de polarizarse y generar trampas de potencial en su superficie, cuando son sometidas a campos eléctricos. Esto hace que las líneas de campo se concentren en la superficie de la nanopartícula, y dirijan los electrones hacia ellas, quedando atrapados. Esto está representado en la Figura 19.

Lo que ocurre es que al quedar atrapados cargan negativamente a las nanopartículas, contrarrestando estas la carga de los cationes, por lo que el campo no aumenta en esa zona, no propagándose la ionización en zonas adyacentes, frenando al streamer [31] [32] [30] [56].

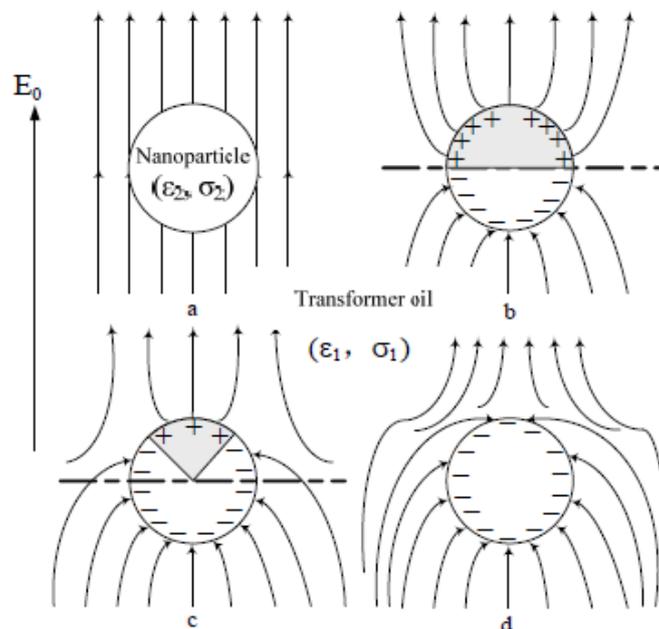


Figura 19: Polarización y carga de las nanopartículas y direcciones de las líneas de campo [69].

Según esta misma teoría se puede explicar la existencia de concentraciones óptimas, que son aquellas a partir de las que los efectos positivos de la presencia de nanopartículas comienzan a contrarrestarse debido al exceso de estas, y a la formación de caminos conductivos (eléctricamente) por su acumulación, como se ve en la Figura 20.

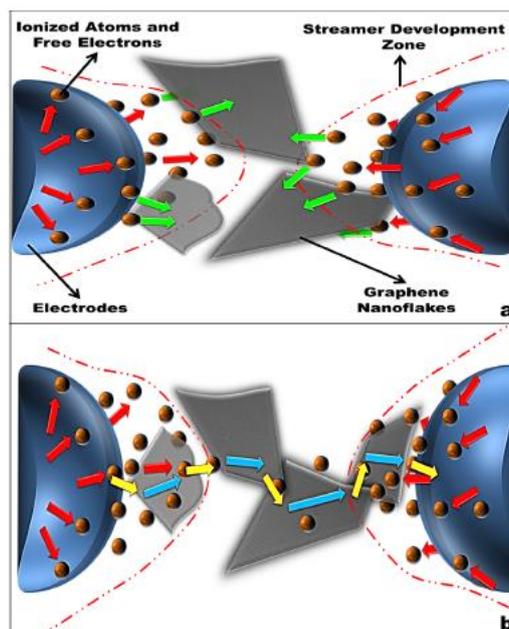


Figura 20: Formación de puente conductivo de nanopartículas [57].

2.5.3 Preparación y estabilidad

La preparación de nanofluidos se realiza según dos métodos, denominados como de uno o dos pasos [67]. Mientras el de dos pasos consiste en añadir las nanopartículas, comerciales o no, al fluido base, seguido de los necesarios pasos de dispersión, el método de un paso se diferencia en que se sintetiza la nanopartícula en el seno del propio fluido base. El método de un paso tiene como principal desventaja la permanencia de restos reactivos en el fluido, que pueden actuar como contaminantes. No se han encontrado ejemplos de su uso para nanofluidos dieléctricos, correspondiéndose todas las referencias estudiadas con el método de dos pasos.

Dentro del método de dos pasos, la forma más sencilla de obtener un nanofluido es a partir de nanopartículas comerciales, de las que ya se conoce su tamaño y composición, por lo que no requieren caracterización, como así ocurre cuando se sintetizan. Tras añadir las nanopartículas al fluido, se somete la mezcla a diversas técnicas de homogenización y dispersión, siendo la agitación magnética y los baños de ultrasonidos los más habituales (Tabla 10).

Algunos pasos adicionales durante la preparación son el secado de las muestras para evitar que la humedad afecte a sus propiedades, o la eliminación de burbujas de aire en suspensión. Esto se consigue mediante la aplicación de vacío a las muestras de nanofluido [48] [63] [65] aunque también, solo para el caso de las burbujas, manteniendo en reposo las

muestras un tiempo suficiente para que se disipen [47] [53]. Los periodos en ambos casos suelen rondar entre 12 y 24 horas de tratamiento.

Tabla 10: Tiempos de agitación.

Tiempos	Sonicación	Stirrer
<30 min	[65] [49] [56] [30]	[46] [48] [30] [53]
<2 h	[46] [48] [50]	[42]
<6 h	[43] [55]	[38]
<12 h	[42]	

Una característica íntimamente ligada a la metodología y condiciones durante la preparación es la estabilidad de la dispersión. Los nanofluidos, como ya se comentó, presentan una fase sólida en el seno de un líquido portante. Estas partículas están sometidas a fuerzas de flotación y gravitacionales, además de interacción con el medio circundante, que condicionan su permanencia en suspensión, ya que cuando las fuerzas gravitacionales vencen a la demás se produce la sedimentación. La magnitud de estas fuerzas depende del tamaño de las partículas, su densidad, sus características superficiales, de la densidad del fluido, de su naturaleza. Así, cuanto más grande son las partículas, más tienden a sedimentarse. De manera similar cuando estas están en altas concentraciones es más probable que choquen y se agreguen, lo que también facilita la sedimentación. Es por esto que, pese a que en teoría el uso de mayores concentraciones potencia el efecto de las nanopartículas sobre las propiedades del fluido base, los nanofluidos se preparan con concentraciones pequeñas, tal como se observa en la Tabla 11, donde se recoge que las concentraciones expresadas en % en volumen se encuentran por debajo del 5%, la mayoría de ellas incluso por debajo del 1%. Entre las que se expresan en % en masa ocurre de la misma forma, son inferiores al 5%, estando la mayoría por debajo del 0,1%.

Tabla 11: Concentraciones de los nanofluidos preparados en trabajos referenciados.

Concentración	Referencia
% volumen	
Hasta 0.05 %	364
Hasta 0.1 %	[42] [59]
Hasta 0.5 %	[49] [42] [56]
Hasta 1 %	[66] [70] [43]
Hasta 5 %	[71]
% masa	
Hasta 0.01 %	[65] [63]
Hasta 0.05 %	[52] [30]
Hasta 0.1 %	[48] [55] [40]
Hasta 0.5 %	[64]
Hasta 1 %	[65]
Hasta 5 %	[53]

Antes ya se comentó sobre la existencia de concentraciones óptimas respecto de las propiedades dieléctricas. Estas se encuentran en un rango inferior a las antes mencionadas, como se puede ver en la Tabla 12.

Además de a través de bajas concentraciones, existen tratamientos superficiales a las nanopartículas para intentar lograr estabilidades duraderas. Estos consisten en el cubrimiento de las partículas con sustancias que interactúen con el fluido de forma que ayuden a compensar las fuerzas gravitatorias. Estas sustancias en el caso de fluidos dieléctricos suelen ser de tipo orgánico formadas por cadenas de hidrocarburos, al igual que los propios aceites, con los que son compatibles. Además proveen a las partículas de

repulsión estérica, consistente en que debido al tamaño de dichas cadenas se evita que las partículas puedan aproximarse, y por tanto que se agreguen.

Tabla 12: Concentraciones óptimas encontradas en las referencias.

Concentración óptima aproximada	Referencia
% volumen	
Hasta 0.05 %	[49] [32]
Hasta 0.1 %	
Hasta 0.5 %	[56]
Hasta 1 %	
% masa	
Hasta 0.01 %	[52] [30] [57]
Hasta 0.05 %	[72] [57]
Hasta 0.1 %	[57]
g/l	
Hasta 0,1 g/l	[72] [52]
Hasta 1 g/l	[30] [57] [31]

En los artículos revisados se ha detectado el uso principalmente de ácido oleico (octadecenoico) [30] [41] [43] [56] [63] [65], aunque también hay ejemplos que usan Span80 [42], dodecilamina [64], o más frecuentemente ácido esteárico (octadecanoico), químicamente similar al oleico pero más económico [69] [73]. Mediante el uso de estos productos, en combinación con otros aspectos también útiles para facilitar la estabilidad, se han logrado nanofluidos con duraciones superiores a un año [30] [43] [73].

Las concentraciones utilizadas de surfactante también son muy pequeñas, ya que en exceso pueden ser contraproducentes, lo que se puede observar en la Tabla 13. Estas concentraciones se suelen expresar bien respecto al fluido base en gramos de surfactante por litro de fluido (g/l) o en % en volumen, o bien respecto de la cantidad de nanopartículas, en % en masa o en mililitro de surfactante por gramo de nanopartícula (ml/g).

Tabla 13: Concentraciones máximas de surfactante de las referencias estudiadas.

g/l	2,5		
	[65]		
%v	0,25%	1,50%	
	[47]	[74]	
ml/g	0,026	2	
	[30]	[72]	
%w	<1%	2-3%	22%
	[46]	[75]	[76]

2.5.4 Conclusiones

En base a todo lo expuesto en este apartado se ha comprobado lo positivo de la adición de nanopartículas sobre fluidos dieléctricos, habiendo encontrado mejoras tanto en la conductividad térmica como en la rigidez dieléctrica, no conllevando estas la contrapartida del empeoramiento de otras propiedades como la viscosidad. La tensión de ruptura de los nanofluidos suele verse mejorada en torno al 20-30% respecto a la de los fluidos base, que ya superan lo exigido por la normativa. Las mejoras de conductividad, sin embargo, no suponen un cambio significativo, ya que las conductividades de los fluidos base presentan magnitudes de partida pequeñas.

La preparación de nanofluidos se realizó siguiendo el método de dos pasos con nanopartículas comerciales, principalmente con aceites minerales y óxidos de titanio y hierro. Aunque también hay ejemplos con vegetal, la variedad de nanopartículas es menor. Las concentraciones utilizadas son pequeñas, encontrándose los óptimos en torno a 0,05% en masa.

La estabilidad de las dispersiones de nanofluidos suele ser bastante limitada en comparación con la permanencia media de un aceite en un transformador, sin embargo a través de tratamientos y la toma de decisiones durante la preparación se puede lograr que esta se prolongue en buena medida.

3 OBJETO DEL ESTUDIO

Desde el punto de vista de las futuras necesidades del diseño de transformadores, con el que se busca reducir el tamaño de los nuevos equipos, o de cara a permitir que equipos actuales en funcionamiento puedan alargar su vida útil al ganar en eficiencia, el cambio de los líquidos dieléctricos tradicionales por nanofluidos con propiedades mejoradas puede suponer un avance que permita lograr ambos objetivos

Se ha comprobado, a partir de numerosos trabajos en el campo de los nanofluidos dieléctricos revisados, como la transferencia de calor y las propiedades térmicas de los fluidos tradicionales se ven mejoradas, al añadirseles nanopartículas permitiendo reducir la cantidad de fluido necesaria para la refrigeración. De igual modo se han identificado mejoras en la capacidad aislante de los fluidos en propiedades como la resistividad, factor de pérdidas dieléctricas o tensión de ruptura, suponiendo contar con aislante capaces de trabajar en equipos con mayores potencias y tensiones.

Estos descubrimientos sin embargo se han logrado con investigaciones que aún no han abarcado durante estos años la totalidad de variables que influyen en que los nanofluidos muestren estas mejoradas propiedades. Primeramente, comenzando por las más obvias, la mayor parte de estudios se realiza con aceites minerales como base, existiendo relativamente pocos trabajos ejecutados con sus alternativas. Dentro de la plétora de posibles composiciones de nanopartículas, los estudios se limitan también en demasía a los óxidos metálicos, especialmente a la magnetita y al óxido de titanio.

En base a esto, este trabajo de fin de grado tiene como objetivo, una vez estudiadas numerosas investigaciones que respaldan el uso de nanofluidos, crear sus propias mezclas utilizando nanopartículas de óxidos metálicos menos comunes y fluidos alternativos a los aceites minerales. A fin de poder realizar comparativas, también serán incluidas al menos muestras preparadas con aceite mineral tradicional y con una composición de nanopartícula de las más frecuentes.

Siguiendo los métodos de preparación de probada eficacia en la bibliografía se procederá a medir cada una de las propiedades mencionadas en el estado del arte de este trabajo, evaluando las propiedades aislantes y refrigerantes de los compuestos y las propiedades que los afectan, así como la estabilidad de estos, ya que de ellas depende si los nanofluidos son o no aplicables.

Con los resultados obtenidos se pretenden identificar las concentraciones óptimas de los nanofluidos, de existir, para cada combinación de fluido base y nanopartícula propuesta.

Identificadas estas se pretende ampliar el estudio de la estabilidad de los nanofluidos básicos mediante la inclusión del análisis de los efectos de un tratamiento con surfactante, empleando dichas concentraciones optimas, estudiando igualmente como este afecta al resto de propiedades, a fin de encontrar también en que rango se encuentra la concentración de surfactante más beneficiosa.

4 METODOLOGÍA

Fijados los objetivos del presente estudio, en base a la información recogida en el estado del arte, y a partir de los mismos se establece la metodología a seguir en el desarrollo experimental que permita alcanzarlos.

Se propone la preparación de nanofluidos con dos representantes de los principales fluidos base aplicados en la refrigeración y aislamiento de los devanados de los transformadores de potencia, uno mineral y otro vegetal, mediante la adición de nanopartículas. Se pretende que estas sean relativamente novedosas en este tipo de estudio, para lo que se propone el uso de óxidos de cinc y de cobre, aunque también se pretende incluir en el estudio el uso de óxido de titanio, a modo de muestra de control, ya que el estudio de nanofluidos dieléctricos con este está más extendida, al menos cuando se habla de aquellos preparados con aceite mineral. En el caso de aceite vegetal, las tres composiciones propuestas se pueden considerar casi o totalmente inexploradas.

La preparación de nanofluidos se va a realizar en diferentes concentraciones, con el fin de identificar la existencia de una concentración óptima para cada combinación de componentes, seleccionadas en torno a concentraciones óptimas detectadas en la bibliografía. En caso de identificar dichas concentraciones óptimas se pretende repetir la preparación de las mismas, pero con la adición de un tratamiento habitual en los nanofluidos como es un surfactante. En este caso se ha seleccionado al ácido esteárico (octadecanoico) debido a su menor precio y al estar menos abordado en trabajos similares.

Los métodos de preparación de los mismos se van a ajustar a los vistos en las referencias bibliográficas, al igual que las propiedades a controlar, siendo estas aquellas de las que depende la capacidad refrigerante del nanofluido (conductividad térmica, viscosidad y densidad), también su capacidad aislante (contenido en humedad, rigidez dieléctrica, resistividad, constante dieléctrica y factor de pérdidas), así como su aplicabilidad (acidez y estabilidad). A fin de poder realizar comparativas, muestras sin nanopartículas de ambos fluidos base se van a someter a los mismos tratamientos y ensayos.

Los métodos de ensayo, aquí recogidos, se realizan de acuerdo con los establecidos por las respectivas normativas.

4.1 COMPONENTES DE LOS NANOFLUIDOS

Los fluidos base utilizados han sido proporcionados por uno de los principales fabricantes europeos de fluidos dieléctricos, y se encuentran ya en aplicación en transformadores en funcionamiento. Se trata de un aceite mineral derivado del petróleo y un éster vegetal

derivado de la soja. Sus respectivas propiedades, proporcionadas por el fabricante, se muestran en la Tabla 14 y cumplen con lo establecido por la norma IEC 60296 para aceites minerales nuevos y la norma IEC 62770 para aceites naturales nuevos, utilizados en aplicaciones electrotécnicas, salvo en su acidez.

Tabla 14: propiedades de los fluidos de transformador estudiados [77].

Propiedades	Unidad	Valor garantizado mínimo		Valor garantizado máximo		Valor típico		
		Vegetal	Mineral	Vegetal	Mineral	Vegetal	Mineral	
Aspecto		Brillante y transparente						
Densidad a 20°C	g/cm ³			1,00	0,895	0,91	0,84	
Viscosidad	40°C	mm ² /s			50	12	39,2	10,3
	100°C	mm ² /s			15	3	8,5	2,7
Punto de congelación	°C			-10	-40	-25	-48	
Punto de inflamación	°C	250	160			330	170	
Acidez total	mg KOH/g			0,6	1,2	0,38	0,39	
Contenido en agua	ppm			200	30	150	15	
Factor de pérdidas dieléctricas a 90°C				0,05	0,005	0,03	0,00074	
Tensión de ruptura dieléctrica	kV	35	70			65	>70	

Respecto a las partículas utilizadas en esta investigación, de TiO₂, ZnO y CuO, se trata de nanopartículas comerciales suministradas por el proveedor en formato polvo, como se ve en la Figura 21. La Tabla 15 recoge algunas características relevantes de estas sustancias.



Figura 21: Nanopartículas suministradas en polvo.

Tabla 15: Características de las nanopartículas.

Características	TiO_2	ZnO	CuO
Densidad (g/cm^3)	3,89	5,61	6,33
Pureza (%)	99,5	99,5	99,9
Tamaño medio (nm)	20	20	40-80
Forma	Esféricas	Cuasiesféricas	Esféricas
Superficie específica (m^2/g)	>120	50	11-17

Por último, el surfactante a emplear, el ácido esteárico, también comercial, cuenta con una composición similar al más utilizado, y que ya ha demostrado su eficacia, el ácido oleico (octadecanoico y octadecenoico, respectivamente). Sus características se resumen en la Tabla 16.

Tabla 16: Propiedades del surfactante

Densidad	20°C - 0,909 40°C - 0,910
Índice de acidez	387 - 389
Pureza	99%

4.2 TOMA DE MUESTRAS Y ALMACENAMIENTO

La norma UNE-EN 60475 [78] especifica el método por el que proceder a la toma de muestras de líquidos aislantes, ya sean estos minerales o no, con viscosidades inferiores a 1500 mm²/s, lo que se adecua a los fluidos que a utilizar en este estudio, de acuerdo con las propiedades recogidas en el apartado 4.1.

La normalización en metodología de toma de muestras busca que estas sean representativas, y que no se modifiquen sus características con la manipulación, de forma que los resultados que se obtengan al someterlas a ensayo sean también representativos, y comparables.

Primeramente, en la norma se establece que las muestras han de extraerse, del recipiente que las contiene, de la zona donde sea más probable que el fluido esté contaminado, siendo generalmente el fondo del mismo. Se deben utilizar equipos secos y limpios, evitando la presencia de partículas sólidas y el uso de trapos de limpieza para su mantenimiento. Cada fluido debe tener un equipo dedicado en exclusiva a su extracción, que será calentado, para eliminar la condensación de humedad en su superficie, y enjuagado en el propio fluido antes de extraer la muestra definitiva.

La cantidad de muestra extraída depende del número de ensayos que se quiera realizar. La normativa recomienda dos litros de muestra, de los cuales la mitad sugiere sea para medir rigidez dieléctrica. Los operarios, además de estar entrenados, han de ser advertidos de evitar el contacto directo tanto con las muestras, como con las partes de los recipientes en contacto con ellas.

En lo referido al almacenamiento, la norma especifica que han de utilizarse recipientes de volumen adecuado, con cierre estanco y debidamente etiquetados con su contenido y fecha de extracción. Han de mantenerse selladas, a temperatura ambiente, deben estar protegidas de la luz.

4.3 PREPARACIÓN DE NANOFLUIDOS

La extracción de los fluidos base, tanto aceite mineral como éster vegetal, se realiza siguiendo la normativa de toma de muestras antes comentada. Se extrae algo más de 700 ml por fluido para cada muestra dentro de la misma tanda de ensayos, solo unos minutos antes de acometer la preparación de los nanofluidos, para que permanezcan expuestos al medio el menor tiempo posible.

Los 700 ml, tras medirlos con una probeta, se añaden en matraces Erlenmeyer de 1 l de capacidad con cuidado de no bañar las paredes de los mismos. Con estos volúmenes se cubren suficientemente las necesidades que fija cada metodología de ensayo a realizar de acuerdo con los objetivos de este estudio. El exceso respecto al volumen necesario para la preparación en sí de las muestras se almacena junto a estas y se utiliza para limpiar los equipos tras el testeo.

Inmediatamente se añaden las dosis estipuladas de nanopartículas. Para el pesaje de las mismas se utiliza una balanza modelo AS 220/C/2, de RADWAG, como la mostrada en la Figura 22. Las muestras se pesan sobre fragmentos de papel ya que los polvos se adhieren en menor grado que utilizando un vidrio de reloj. Estos fragmentos tienen las dimensiones adecuadas para formar unos canutos al enrollarlos tal que las muestras no corran riesgo de perderse y además permitir su introducción en los matraces sin que toquen las paredes. Tras la adición de las muestras, la diferencia de tara del papel antes y después de su uso se tiene en cuenta para ajustar los pesajes, aunque en la mayoría de casos es nula.



Figura 22: Balanza de precisión RADWAG AS 220/C/2 [79].

Las dosis de nanopartículas de cada muestra se corresponden con las concentraciones mostradas en la Tabla 17. Se expresan en los tres formatos más frecuentes en las

referencias del estudio bibliográfico para facilitar la comparación de resultados a posteriori. Estos son % en peso de nanopartícula respecto al fluido base (%w), gramos de nanopartícula por litro de fluido base (g/l) y % en volumen de nanopartículas respecto al fluido base (%v). La equivalencia entre ellas se obtiene a partir de las densidades de fluidos base y fracción sólida del apartado anterior.

Cuando se expresan en g/l los valores de concentración son independientes de que componentes se están utilizando, lo que no ocurre en los demás casos ya que en porcentaje en masa depende de la densidad de fluido base y en porcentaje en volumen de la del óxido metálico en polvo.

Las concentraciones a utilizar han sido elegidas viendo los resultados de las investigaciones consultadas en el estudio bibliográfico, constatando que para estas concentraciones en torno al 0.05% en peso se han obtenido resultados beneficiosos e interesantes.

Tabla 17: Concentraciones y equivalencias de las nanopartículas.

Vegetal (%w)	0,0094	0,0188	0,0485	0,0672	0,0954
Mineral (%w)	0,01	0,02	0,052	0,072	0,102
Todas (g/l)	0.09	0,17	0,43	0,64	0,86
TiO₂ (%v)	0,0022	0,0044	0,0114	0,0158	0,0224
ZnO (%v)	0,0015	0,0031	0,0079	0,0109	0,0155
CuO (%v)	0,0014	0,0027	0,007	0,0097	0,0138

Una vez añadidas las nanopartículas se introduce un imán a la mezcla y se le somete a una agitación magnética de 40 minutos de duración (Figura 23 y Figura 24), tiempo suficiente para crear la dispersión del fluido necesaria antes de proceder con los ultrasonidos. A este tratamiento se somete tanto al blanco (aceite puro, tanto vegetal como mineral, sin nanopartículas), como a las cinco concentraciones de las tres nanopartículas con ambos aceites.



Figura 23: Agitador magnético con placa calefactora VELP ARE [80].



Figura 24: Mezclas de nanofluidos sometidas a agitación magnética.

Pasados los 40 minutos de la agitación magnética, se introduce la mezcla en botes de vidrio debidamente sellados (Figura 25), evitando cuanto sea posible que este en contacto con el aire húmedo que pueda afectar a las posteriores mediciones.



Figura 25: Botes de nanofluidos.

Estos botes se introducen en un baño de ultrasonidos ELMA, modelo Elmasonic P 300H (Figura 26 y Figura 27), durante 10 horas, a una frecuencia de 37 kHz, a lo que sigue un periodo de reposo de 12 h para disipar las burbujas de aire que este tratamiento produce.



Figura 26: Baño de ultrasonidos Elmasonic P 300H [81].



Figura 27: Muestras de nanofluidos sometidas a agitación por ultrasonidos.

Esta metodología de preparación permite comenzar los ensayos tras 24 horas, al tiempo que se prepara la siguiente tanda de muestras y optimizar los tiempos de trabajo. La selección de tiempos de agitación y reposo, recogidos en la Tabla 18, coincide además con los vistos en los estudios que se usan de referencia.

Tabla 18: Tiempos de agitación y reposo.

	Agitación Magnética	Agitación por ultrasonidos	Reposo
Tiempos	40 min	10 h	12 h

En el caso de las muestras surfactadas el procedimiento para su preparación es el mismo, con la salvedad de que el surfactante es añadido, en la proporción adecuada, en un paso previo antes de las nanopartículas, para permitir que entren en contacto con él al mismo tiempo que con el fluido base. Se va a tomar como referencia la concentración utilizada en

[76], de un 22% expresado en masa de surfactante respecto a masa del contenido de nanopartículas. En esta referencia esta concentración es identificada como la óptima respecto a lograr las mejores propiedades del nanofluido.

4.4 PERMITIVIDAD RELATIVA. FACTOR DE PÉRDIDAS DIELECTRICAS. RESISTIVIDAD.

Este ensayo se realiza siguiendo la norma UNE-EN 60247, como ya se explicó con anterioridad. Para medir estas propiedades se utiliza un BAUR DTL 2a (Figura 28 y Figura 29). Las precisiones de este aparato son respectivamente del 1% + 0,00008 en el factor de disipación, $\pm 1\%$ respecto de la permitividad relativa, y de $\pm 3\%$ respecto de la resistividad, siendo estos porcentajes expresados en función del valor medido [82].



Figura 28: Ensayador de aceites aislantes BAUR DTL 2a.

Este equipo ya posee las normas instaladas en su memoria, solo hay que seleccionarlas antes de comenzar la medición, al hacerlo, el sistema se adapta a lo que fija la normativa, respecto a temperatura, tiempos de ensayo, a las tensiones necesarias. Respetando siempre el orden de los ensayos, siendo la medida de la resistividad la última en realizarse (500 voltios en ambas polaridades).

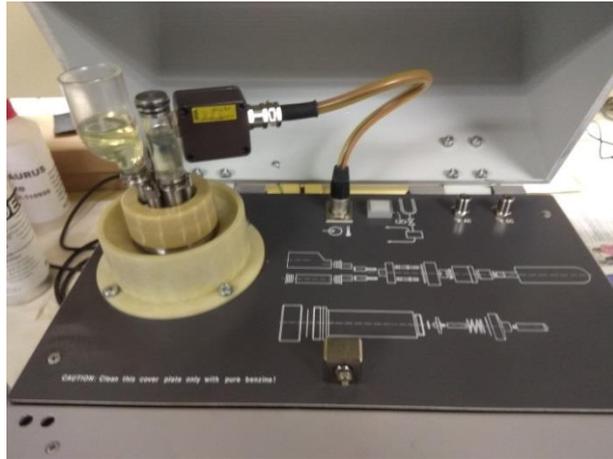


Figura 29: Vista de la celda.

Siempre antes de comenzar las mediciones se debe homogeneizar la celda, introduciendo cantidades del fluido que se va a ensayar para lavarlo, pulsando el botón de drenado para eliminarlas, proceso que ha de repetirse entre cada medición donde se cambie de muestra.

Las muestras añadidas deben ser aproximadamente de 45 ml para que lleguen a las zonas donde se sitúan los electrodos, una forma de garantizar esto es que el nivel del aceite en ambos brazos de la celda sea visible, lo que se aprecia en la Figura 29. Una vez introducida la muestra en la celda, añadiéndola evitando que se formen burbujas, se cierra el equipo y se pulsa start.

El fluido comienza a calentarse hasta alcanzar $90 \pm 0,25$ °C, tras 10 minutos comienza la medición, el equipo proporciona los resultados de las tres propiedades directamente.

Se realizan dos ensayos con dos muestras distintas del mismo fluido de manera consecutiva, obteniendo la media de cada uno de los parámetros, siempre que se cumplan las condiciones de validación (Tabla 19).

Tabla 19: Diferencias máximas en las propiedades entre dos muestras consecutivas [36].

Validación de resultados	Factor de disipación	Permitividad	Resistividad relativa
% sobre la mayor de las dos mediciones	<0,0001+25%	<5%	<35%

4.5 RIGIDEZ DIELECTRICA

Se evalúa a través de la medición de la tensión alterna de ruptura, sometiendo una muestra de fluido a un campo eléctrico en el que la tensión de CA aumenta constantemente hasta llegar a la ruptura, que no es más que la aparición de la corriente eléctrica a través de dicha muestra entre los electrodos que generan el campo. Para este ensayo se requiere que el aceite presente una viscosidad cinemática inferior a $350 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C .

El equipo utilizado es un ensayador de aceites aislantes b2 bA 100 (Figura 30, y Figura 31), con una resolución de $0,1 \text{ kV}$ y una precisión de $\pm 1 \text{ kV}$ [83]. Este equipo automático cuenta con las normas precargadas, debiendo ser seleccionada la norma correspondiente antes de comenzar el ensayo, que se realiza de acuerdo con ella.

La rigidez dieléctrica es muy sensible a la presencia de agua y partículas, por lo que muestras y celda han de manipularse con extremo cuidado, procurando que el contacto con el aire sea el menor posible, evitando que se formen burbujas de aire, lavando con parte de la propia muestra las paredes de la celda y los electrodos para homogenizarlos.

Tras activar la medición la muestra se agita magnéticamente durante 5 minutos. El equipo realiza después seis mediciones de ruptura con la misma muestra, haciendo una pausa de 2 minutos entre cada una de ellas, registrando el valor de la tensión a la que tiene lugar en kV. Una vez realizadas las mediciones el equipo nos muestra en la pantalla los valores de las seis mediciones, así como el valor medio, la temperatura y la desviación.



Figura 30: Ensayador de aceites aislantes b2 bA 100.



Figura 31: Vista con tapa abierta del b2 bA 100.

Una vez acabado el ensayo se retira el fluido de la celda y esta es lavada con acetona o etanol, para eliminar los restos de partículas. Tras la última muestra se procede a pulimentar los electrodos con un guante de algodón, y se rellena la celda con fluido base fresco, para que los electrodos queden protegidos del ambiente.

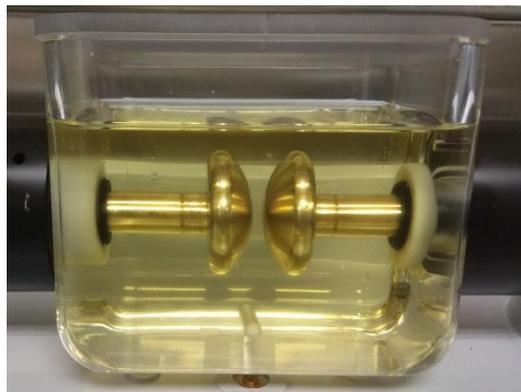


Figura 32: Celda de ensayo, vista de los electrodos del b2 bA 100.

4.6 HUMEDAD

Su medición debe ser la que se produce en primer lugar, nada más abrir los botes, a la par que la de la rigidez, ya que el contenido en humedad es la propiedad más sensible a la exposición y al paso del tiempo. Por esta misma razón es primordial que todos los materiales y utensilios necesarios para la realización de este ensayo estén correctamente desecados.

La medida de la humedad se realiza mediante un tirador culométrico, preprogramado y automático (Figura 33).



Figura 33: Culombímetro Metrohm 899 [84].

La célula del tirador contiene un electrodo generador en el cual se añade un reactivo denominado catolito (5 ml), a la celda se le añade el reactivo anolito (100 ml), o electrolito metalónico de yodo. Tanto el anolito como el catolito deben ser adecuados para la muestra que será analizada y para el tipo de celda utilizada.

El anolito contiene metanol, cloroformo imidazol, y dióxido de azufre, el catolito contiene metanol, ambos son solubles en agua, y se recomienda protegerlos de la humedad.

Antes de añadir las muestras es necesario el acondicionamiento de la célula, este viene marcado por el equipo, en pantalla se mostrará el mensaje *Conditioning OK*, e incluye el análisis del contenido en humedad una vez se ha acondicionado, para así conocer cuanta humedad aporta el exterior, y restar esta de las muestras analizadas.

Una vez que la celda esta lista para realizar las mediciones se introduce la muestra a ensayar en el anolito, de tamaño variable, aunque normalmente comprendido entre 0,15-0,35 g. Esto se hace rápidamente para reducir lo máximo posible la entrada de humedad exterior.

El equipo va controlando la cantidad de corriente eléctrica que pasa por el electrodo generador, a la vez que el de platino mide la tensión, hasta que detecta un cambio brusco, devolviendo el contenido másico en agua en ppm de muestra en función de la masa de muestra añadida, que se introduce por teclado. Como en todos los ensayos, la medición se realiza dos veces, quedando el valor medio redondeado al 0,01%.

Es importante para garantizar la fiabilidad de los resultados, proceder al cambio del anolito si se ve turbio, o si se tarda demasiado tiempo en analizar el ensayo, lo que significa que el reactivo está cerca de agotarse.

4.7 ACIDEZ

El equipo utilizado para determinar esta propiedad es un 848 Titrino plus (Figura 34), el cual permite realizar valoraciones volumétricas automáticamente mediante potenciometría.



Figura 34: Titrador Metrohm 848 [85].

Este equipo permite seleccionar el análisis a analizar, comenzando por la valoración. A medida que se va realizando y añadiendo reactivo de forma automática el tirador ofrece en su display la formación de la curva potenciométrica de valoración.

Al finalizar el proceso, el equipo muestra los resultados que serán validados si, al repetirse el ensayo, se cumplen las condiciones que establece la norma, para aceites naturales, dos mediciones consecutivas a partir de un mismo aceite serán válidas si la diferencia de los resultados no supere el 9% en aceites nuevos y el 12% en los envejecidos, mientras que para esteres naturales los valores serán de 6% en los nuevos y de 12% en los envejecidos.

4.8 DENSIDAD

Para la medida de esta propiedad, se utiliza un densímetro Mettler Toledo (Figura 35 y Figura 36) modelo DM40, con un límite de error de $0,0001 \text{ g/cm}^3$, y un rango de temperaturas de 0 a 91°C .

La densimetría se basa en la vibración inducida electromagnéticamente de un tubo de vidrio en forma de U. El tubo en U tiene fijado un electroimán, y un transmisor induce la vibración. Un sensor mide el periodo de la vibración T . Se denomina periodo a un movimiento de avance y retroceso completo, su duración es el periodo de la vibración T . La máxima desviación en sentido vertical es la amplitud A .

El número de periodos por segundo es la frecuencia f . Cada tubo de vidrio vibra con una frecuencia característica:

Ecuación 14

$$f = \frac{1}{T} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

La frecuencia es una ecuación de la masa total, la cual varía cuando se llena el tubo con líquido. Cuando la masa aumenta disminuye la frecuencia, es decir, el periodo de la vibración T será más largo, y ello de acuerdo a la siguiente formula:

Ecuación 15

$$T = \sqrt{\frac{\rho * V_c + m_c}{k}} \text{ [s]}$$

Siendo ρ la densidad de la muestra en la muestra de medición (g/cm^3), V_c el volumen de la muestra (capacidad de la celda de medición) (cm^3), m_c la masa de la celda de medición (g), y k la constante de la celda de medición (g/s^2).

Por consiguiente la densidad ρ se calcula del siguiente modo:

Ecuación 16

$$\rho = \frac{k}{4\pi^2 V_c} * T^2 - \frac{m_c}{V_c}$$

Primeramente las muestras se agitan suavemente antes de extraer de ellas con ayuda de una jeringa, previamente homogeneizada, la dosis necesaria para realizar el ensayo. Esta se introduce en la célula de forma que el nivel supere de largo el límite de la misma, asegurando así que no hay burbujas ni quedan contaminantes. Para evitar que la muestra salga de la célula se mantiene la jeringa conectada, taponándola. Con la muestra introducida el propio equipo se encarga de ajustar la temperatura de la misma a la de ensayo. Tras este acondicionamiento se realiza la medición de la densidad. Este proceso se repite, ya que se ha fijado la medición de la densidad entre 20 y 70 °C, en intervalos de 10 °C.



Figura 35: Densímetro Mettler Toledo.

Una vez que el equipo ha llegado a medir el último valor de la densidad, correspondiente a los 70°C, se retira la jeringa y se procede a expulsar el fluido de la célula mediante aire insuflado, a la vez que se fija el ajuste de temperatura a 20°C para que vaya enfriando. Tras esto se limpia la célula con agua inyectada, que arrastra los restos de muestra, y con acetona, para eliminar los últimos restos de muestra que queden y también de agua. Por último se vuelve a soplar el circuito, quedando seco.



Figura 36: Pantalla del densímetro Mettler Toledo.

4.9 VISCOSIDAD

Para esta medida se utiliza un viscosímetro rotacional Haake VT 550 (Figura 37), que cuenta con un cabezal giratorio introducido dentro de un baño con la muestra a testar en una capsula. Mide la resistencia al giro de su cabezal que le proporciona la muestra, a través del par de torsión, con un error máximo del 0,5% [86]. Este, que es proporcional a la viscosidad, se da a una determinada velocidad establecida de giro, adecuada a la muestra de fluido concreta, de entre las que tiene preprogramadas. El equipo calcula la viscosidad dinámica a partir de la velocidad, el par y factores geométricos del sensor y la devuelve por pantalla.



Figura 37: Viscosímetro Haake [87].

El equipo tiene un motor paso a paso con hasta 100 velocidades predefinidas, sigue las normas DIN 53019 e ISO 3219, las mediciones pueden realizarse manualmente, o internamente mediante métodos programados o controlados por ordenador.



Figura 38: Viscosímetro de laboratorio.

La temperatura de la muestra se controla a partir de un circuito calefactor formado por un baño termostático que calienta agua y lo conduce hacia una camisa que envuelve la capsula de muestra y la atempera. Las mediciones se realizan entre 15 y 60°C, una vez se observa en la pantalla del baño que la temperatura se estabiliza.

4.10 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Para esta medida se utiliza un equipo KD2 PRO (Figura 40), instrumento de medida de conductividad térmica y resistividad térmica en sólidos porosos y líquidos, basado en la tecnología *hot transient wire*. El equipo puede utilizar cuatro diferentes modelos de sensores, en este caso y específicamente para líquidos y nanofluidos e utiliza el KS-1, con un límite de error de $\pm 0,01$ W/m·K [88].

Las muestras se introducen en viales de vidrio sellados de unos 20 ml de capacidad, para asegurar la escasez de muestra y evitar los ciclos convectivos. Los sellos de los viales tienen una envolvente metálica ajustable y una capucha de silicona perforable. El sensor KS-1 se hace pasar a través de la capucha para entrar en contacto con la muestra, que está en posición invertida de forma que las burbujas de aire se alejen del sensor. El conjunto sensor-vial se mantiene vertical con la ayuda de un pie de laboratorio como se puede ver en la Figura 36. Este montaje se mantiene en el interior de un horno con el que se fija la temperatura en un rango entre T ambiente y 70°C.

El conductímetro, en el exterior del horno, realiza una serie de medidas automáticamente cada 15 minutos, mide en intervalos de 1 segundo durante un ciclo de calentamiento y

enfriamiento de 90 segundos. Por cada temperatura fijada en el horno el aparato esta midiendo una hora y media, garantizando de esta forma que se alcance el equilibrio térmico.



Figura 39: Horno y equipo de laboratorio.



Figura 40: Medidor de conductividad KD2 PRO [89].

El aparato muestra los valores de conductividad promedio de cada serie directamente en la pantalla del equipo o bien se pueden descargar los registros de cada segundo para su análisis.

4.11 ESTABILIDAD

La comprobación de la estabilidad se realiza de manera visual, poniendo atención en la coloración de las muestras de nanofluido.

De cada nanofluido preparado se toman unos 18 ml y se introducen en idénticos viales sellados que los usados para albergar las muestras de los test de conductividad térmica.

Estos permanecen estáticos y aislados de la luz exterior en cajas, siendo sacados periódicamente para el control del avance de la sedimentación y la toma de fotografías.

Igualmente se toman muestras de los blancos sin nanopartículas a fin de comparar visualmente su aspecto con los nanofluidos. La periodicidad de la observación de estas muestras es diaria en el inicio, cambiando a dos días y una semana cuando su evolución se ralentiza.



Figura 41: Ejemplo de los viales usados para el control de la estabilidad.

5 RESULTADOS

En este apartado se recogen los resultados de todos los ensayos realizados en esta investigación, para cada combinación de nanofluido y nanopartícula testado, conocidos como básicos ya que no incluyen surfactante, y en cada concentración, recogidas para su mejor comprensión en la tabla. Partiendo de los resultados de esta primera etapa de estudio, se termina de plantear la preparación de nanofluidos con tratamientos surfactantes, se lleva a cabo y se testean de manera similar a los nanofluidos de partida, recogiendo también en este apartado los resultados obtenidos.

5.1 PROPIEDADES DE LOS NANOFLUIDOS BÁSICOS

Para facilitar la comprensión y comparación de los resultados, estos se presentan propiedad a propiedad.

5.1.1 Rigidez dieléctrica

Comenzando con las muestras de nanofluido de éster vegetal sin surfactar, al igual que las de aceite mineral abordadas a continuación, fueron sometidas a test de rigidez dieléctrica sometiéndolas a tensiones alternas de acuerdo con la normativa y metodologías explicadas en apartados anteriores. La Figura 42 muestra los valores promedio de tensión de ruptura dieléctrica obtenidos para cada concentración de nanopartículas, incluido el blanco (muestra 0%), en función de la composición de las mismas que fue añadida. La precisión de ± 1 kV del equipo parece suficiente de acuerdo con los resultados obtenidos.

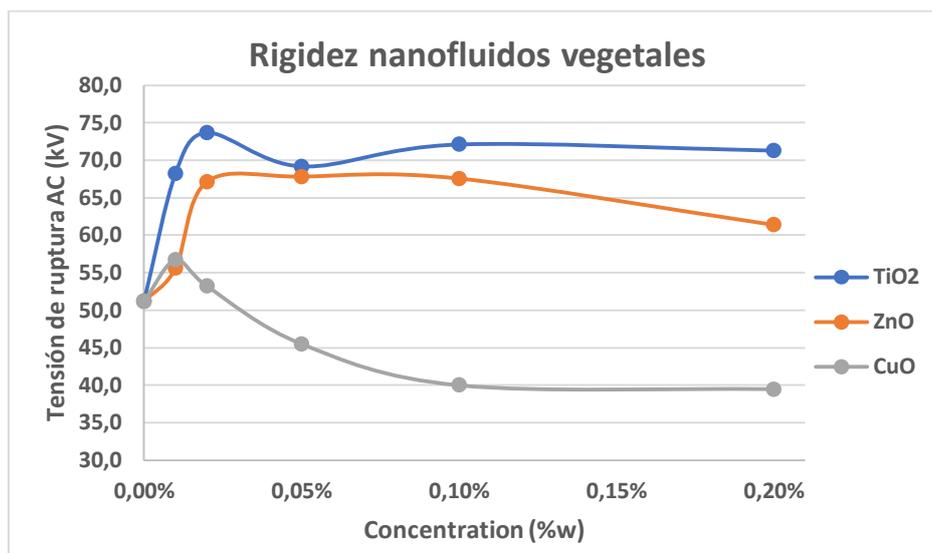


Figura 42: Rigidez dieléctrica de nanofluidos con aceite vegetal.

Se puede observar que los nanofluidos con ZnO y TiO₂, mejoran en todo momento el valor de la tensión de ruptura que se obtuvo con el blanco, que es de unos 50 kV, mientras que el nanofluido que contiene CuO como nanopartícula solo mejora los valores del aceite vegetal puro para concentraciones del orden e inferiores al 0,02% en masa, empeorando cuando se supera dicho valor.

Las respectivas concentraciones óptimas, de acuerdo con cómo se las define en la bibliografía revisada, se encuentran en torno al 0,02% de TiO₂ y al 0,01% para el CuO, mientras que en el caso del ZnO se muestra ambigua en un rango entre el 0,02% y el 0,1%. Estas mejoras se corresponden con aumentos de la rigidez de algo más de 50 kV (51.2 kV) a casi 75 (73.5 kV), en torno a 67 kV y más de 55 kV (55,9 kV) respectivamente para el éster vegetal y sus nanofluidos de óxidos de titanio, zinc y cobre. Los incrementos óptimos son por tanto del 44%, 32,5% y 10,9 % para los nanofluidos en el orden anterior.

También aumentos se comprueban a partir de los resultados promedio obtenidos con los aceites y nanofluidos minerales, si bien las curvas de la Figura 43 que los representa se muestran más erráticas en esta ocasión, ya que oscilan más entre incrementos y descensos de la tensión de ruptura, lo que no ocurría con los ésteres vegetales.

En este punto se debe llamar la atención sobre el cambio de concentraciones realizado respecto a la planificación, al reducir la amplitud de su rango, al eliminar la muestra de 0,2% y sustituirla por una del 0,07%. Esta decisión se tomó en base a los resultados obtenidos con el éster vegetal al comprobar que al aumentar que la última muestra se alejaba del punto óptimo en las tres preparaciones.

Las concentraciones óptimas en esta ocasión se dan en el nanofluido con TiO_2 en 0,02%. Los de ZnO y CuO la presentan en 0,05% en masa de contenido de nanopartículas, pasando de los 20,3 kV del aceite mineral puro a los 27,9 kV, 32 kV y 25.2 kV de las muestras con concentraciones óptimas de nanopartículas de TiO_2 , ZnO y CuO respectivamente. Las variaciones relativas óptimas encontradas en este caso equivalen a 37,5%, 57,8% y 24,1% con el orden anterior.

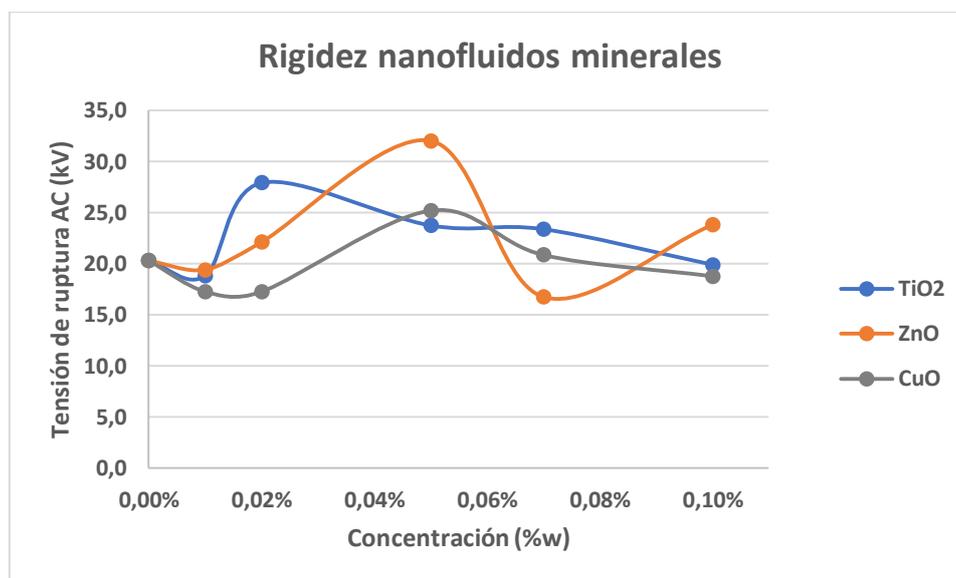


Figura 43: Rigidez dieléctrica de nanofluidos con aceite mineral.

En base a estos datos se puede ver que los nanofluidos preparados con TiO_2 y con ZnO, muestran mejoras sustanciales en comparación con aquellos preparados con CuO, siendo las variaciones del mismo orden entre los distintos fluidos base, para las mismas nanopartículas, cuando se relativizan respecto a las rigideces base.

5.1.2 Comportamiento dieléctrico

Porciones de las mismas muestras se sometieron mediciones de resistividad, permitividad y factor de disipación. Los resultados de la permitividad relativa no detectaban la influencia de la presencia de nanopartículas, ya que no se observaron variaciones respecto la magnitud mostrada con los fluidos base, que fueron de 2.8 y 2.1 para el éster vegetal y el aceite mineral, y sus nanofluidos, respectivamente. Esto concuerda con las investigaciones vistas con anterioridad, en las que las variaciones de esta eran prácticamente nulas a bajas concentraciones.

El resto de propiedades se representa por separado, para cada combinación de partícula y fluido base, para permitir su mejor visualización. Para el nanofluido de base vegetal con TiO_2 , se observa en la Figura 44 que los valores de las resistividades tanto positiva como

negativa son superiores a los del aceite puro, manteniéndose prácticamente constantes a medida en que aumentan las concentraciones. Estas van a par que la variación del factor de disipación, ya que el aumento de la resistividad también supone una mejora (disminución) de su magnitud respecto a la que tenía el blanco, y confirman los resultados vistos en la tensión de ruptura, la mejora de la rigidez dieléctrica.

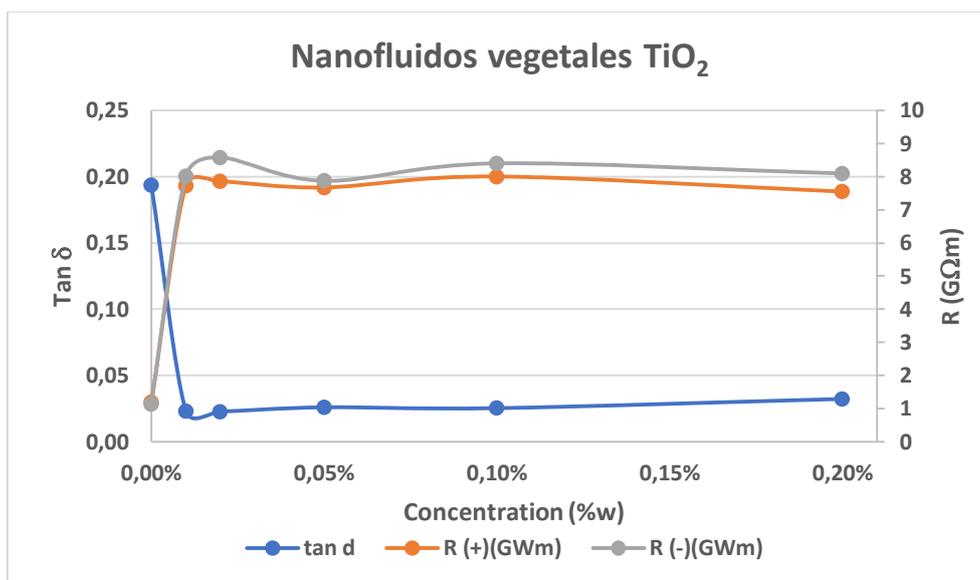


Figura 44: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido TiO₂ con aceite vegetal.

Misma tendencia se encuentra en los resultados de los nanofluidos de éster vegetal preparados con ZnO y CuO (Figura 45, Figura 46 y Figura 46), aumentando los valores de la resistividad en ambas polaridades, y disminuyendo el factor de disipación dieléctrico. Sin embargo, no es tan marcada en el caso de las muestras con CuO, reflejando en parte que la mejora de la rigidez no es tan alta con esta composición de nanopartículas. No se encuentra sentido igualmente a que tras alcanzar la concentración óptima la rigidez empeore mientras que resistividad y factor de disipación mejoren hasta niveles similares a los otros nanofluidos vegetales.

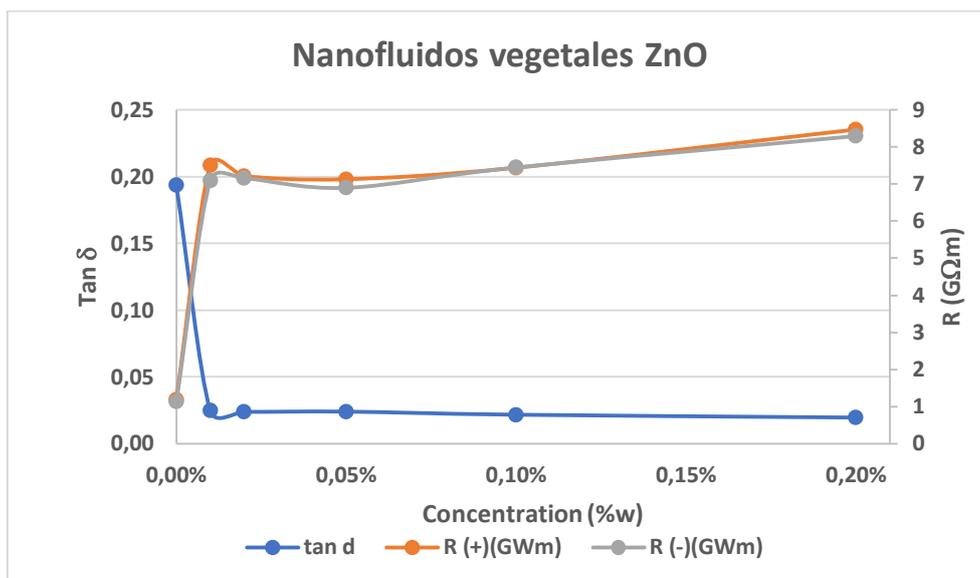


Figura 45: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido ZnO con aceite vegetal.

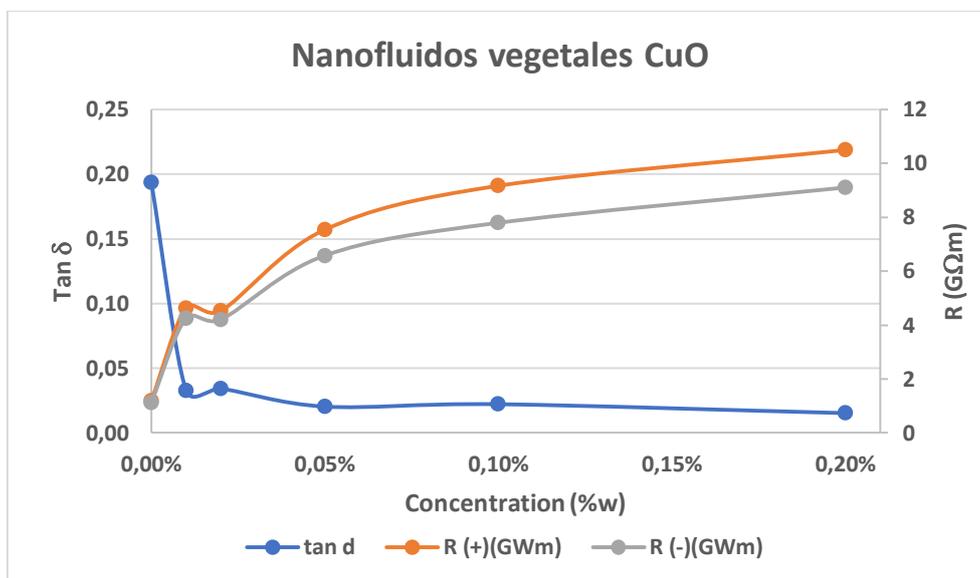


Figura 46: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido CuO con aceite vegetal.

Los resultados de los nanofluidos de aceite mineral con estas propiedades vuelven a mostrarse erráticos como ocurre con la tensión de ruptura (Figura 47, Figura 48, y Figura 49). Las resistividades aumentan con la concentración con las tres composiciones de nanopartícula, exceptuando el último tramo de concentraciones del CuO. A la par, los factores de disipación disminuyen como en las muestras con base vegetal, de nuevo con la excepción de las muestras con CuO en su último tramo de concentraciones, donde sufren una subida muy importante, coincidiendo con la bajada de resistividad.

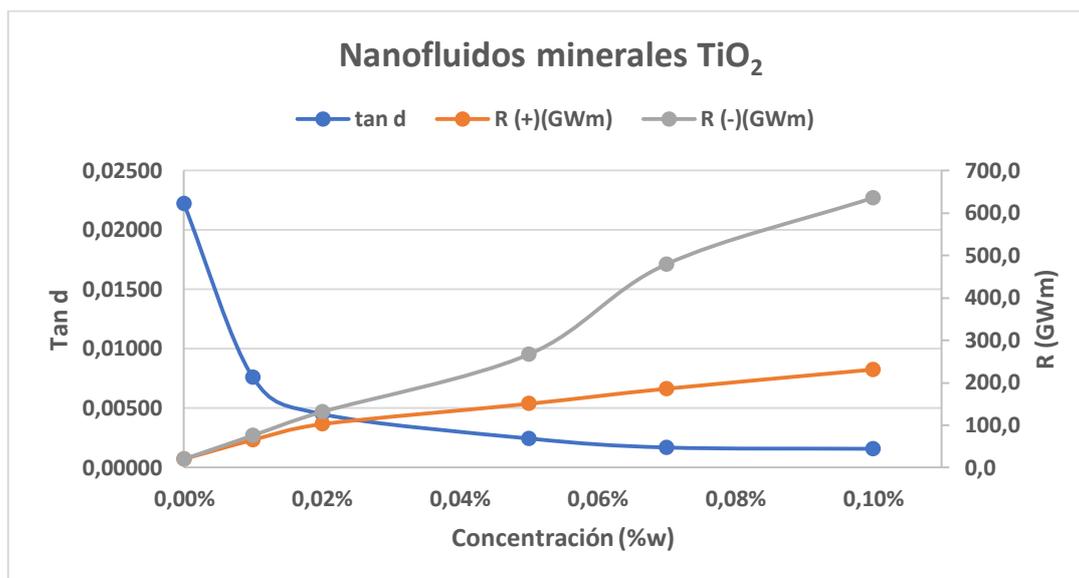


Figura 47: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido TiO₂ con aceite mineral.

Estas tendencias no se corresponden con los valores de tensión de ruptura, lo que ya ocurría con los nanofluidos vegetales de CuO, lo que lleva a pensar que estos dos parámetros no estén tan ligados con la rigidez dieléctrica como se describe en trabajos previos.

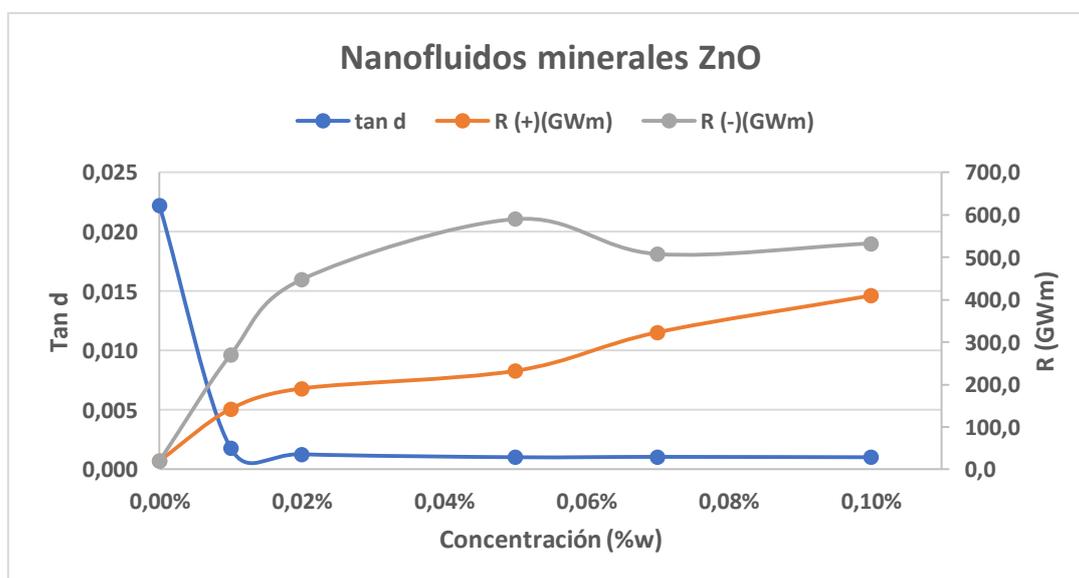


Figura 48: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido ZnO con aceite mineral.

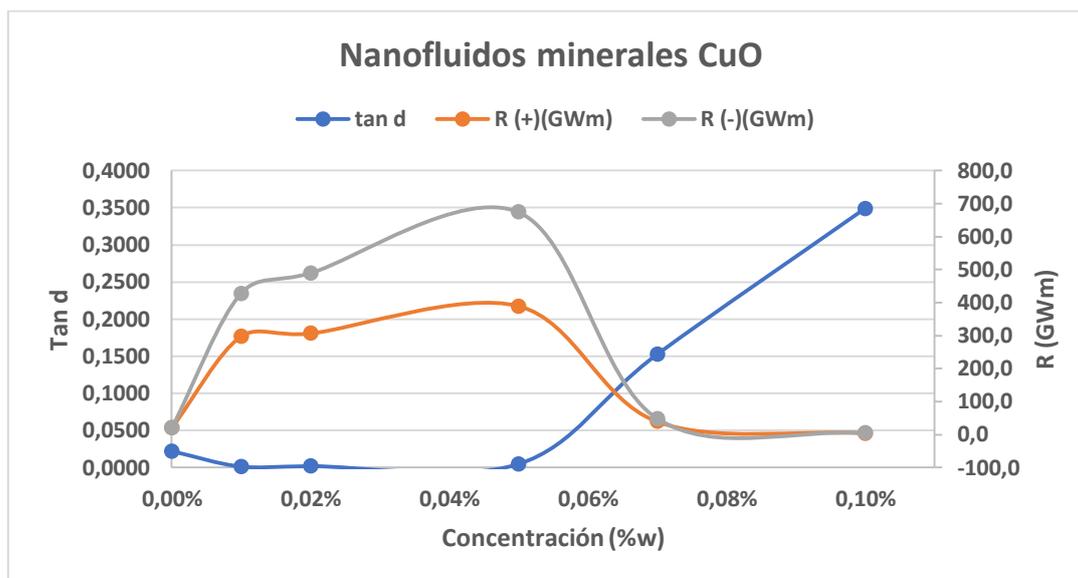


Figura 49: Resistividad y factor de pérdidas dieléctricas nanofluido CuO con aceite mineral.

5.1.3 Humedad

El contenido de humedad de las muestras testadas dieléctricamente puede ser útil para la explicación de los resultados, ya que influye sobre ellos, tal y como recoge el estudio bibliográfico.

Las muestras de base vegetal presentan humedades del mismo orden de magnitud, crecientes con la concentración (Figura 50), a pesar de que las muestras se preparan de manera simultánea e intentando protegerlas de la exposición al medio. Comparando las curvas del contenido de humedad con las de tensión de ruptura no parece que los mínimos de esta última coincidan con los picos de humedad, ya que la muestra con menor tensión de ruptura es el éster base, el blanco, que es además la de menor proporción de humedad. Esto coincide con lo visto en [58] donde los nanofluidos tenían mayores tensiones de ruptura que los fluidos base. Respecto al descenso de la rigidez en las muestras de cobre a partir de la tercera concentración no puede deberse a la humedad, ya que es similar a la que tiene la muestra con la concentración óptima. La única parte de estas gráficas donde se puede suponer cierta relación es en la mayor pendiente de decaimiento de la rigidez de los nanofluidos vegetales de ZnO entre las dos últimas muestras, coincidente con un aumento en 100 ppm del contenido de humedad.

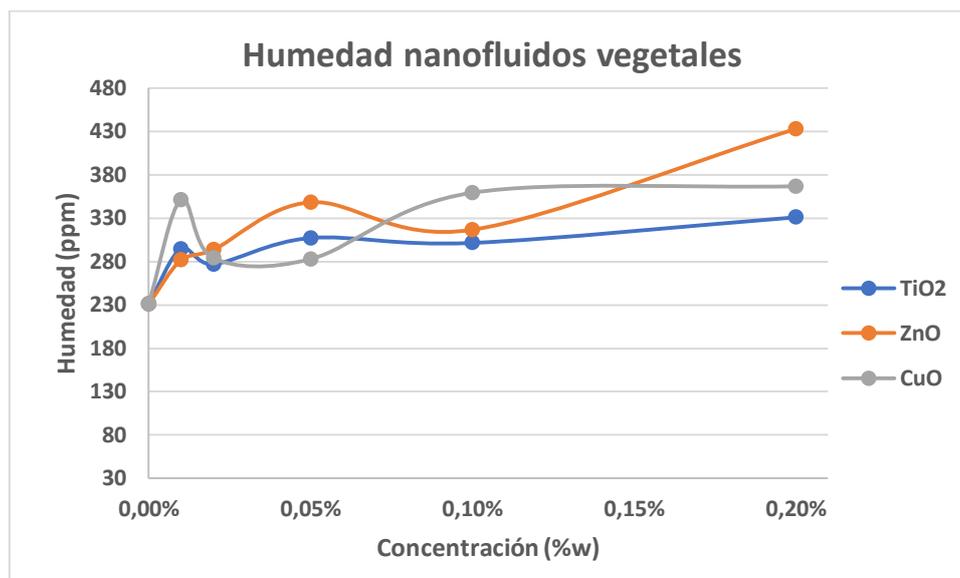


Figura 50: Valores de humedad de los nanofluidos con aceite vegetal.

En la Figura 51, las muestras con base mineral, a excepción de un primer tramo, también parecen tener tendencia a ganar humedad cuanto mayor es su fracción sólida. Esto hace que tampoco sean justificables los vaivenes de la rigidez con cambios en la humedad de las muestras.

Las muestras llegan a incluso casi duplicar el contenido de las bases, tendencia a aumentar la humedad de los nanofluidos respecto de los fluidos base que ya ha sido comentada en la revisión bibliográfica, al igual que la mayor querencia hacia la humedad de los ésteres vegetales y sus nanofluidos en comparación con los aceites minerales que se puede comprobar al comparar las dos gráficas de este subapartado. Esta situación también se puede visualizar cuando se comparan los umbrales de contenido en agua de la normativa de fluidos dieléctricos y aquellos proporcionados por el fabricante de los fluidos base como valores límites de sus productos.

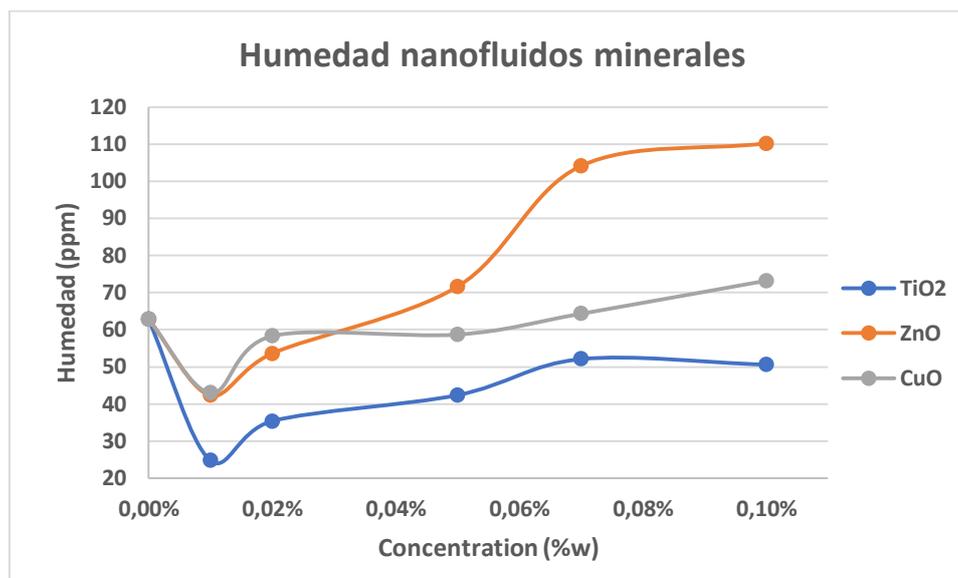


Figura 51: Valores de humedad de los nanofluidos con aceite mineral.

5.1.4 Acidez

La acidez es un parámetro que controlar, ya que puede llegar a condicionar la aplicabilidad de un fluido dieléctrico. En el caso de los nanofluidos aquí tratados, al contar con óxidos metálicos, considerados estables, estos supuestamente no deberían influir sobre este parámetro como consecuencia de su acción como reactivos. Sin embargo, sí que pueden actuar como catalizadores de reacciones de degradación/oxidación que den lugar a un aumento de la acidez.

La Figura 52 y la Figura 53 recogen respectivamente la evolución encontrada de la acidez de las muestras con ésteres vegetales y aceites minerales. En ambos casos se puede ver como esta variable se llega a duplicar respecto al contenido que tienen los fluidos base, aunque de partida el aceite mineral es mucho más ácido. Esto coincide con los datos del fabricante, ya que fija umbrales máximos de acidez superiores para los aceites base minerales. Mientras que el valor obtenido para este último coincide con el valor típico dado por el fabricante, el del éster vegetal está en torno a una octava parte.

Los valores encontrados en los nanofluidos superan los umbrales fijados por la normativa para ambos tipos de fluidos dieléctricos, pero esto ya ocurre con las especificaciones dadas por el fabricante de los fluidos base. Sin embargo, precisamente al tratarse de nanofluidos queda la duda de si esta les es aplicable, pues se ha podido comprobar en el 2.4.5 que es frecuente adaptar los umbrales al tipo de fluido dieléctrico.

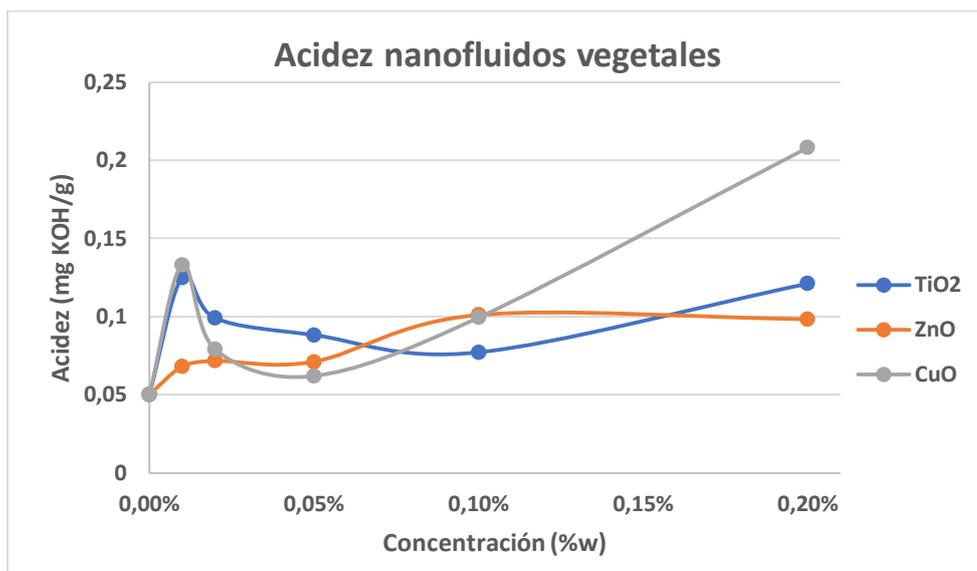


Figura 52: Acidez en nanofluidos con aceite vegetal.

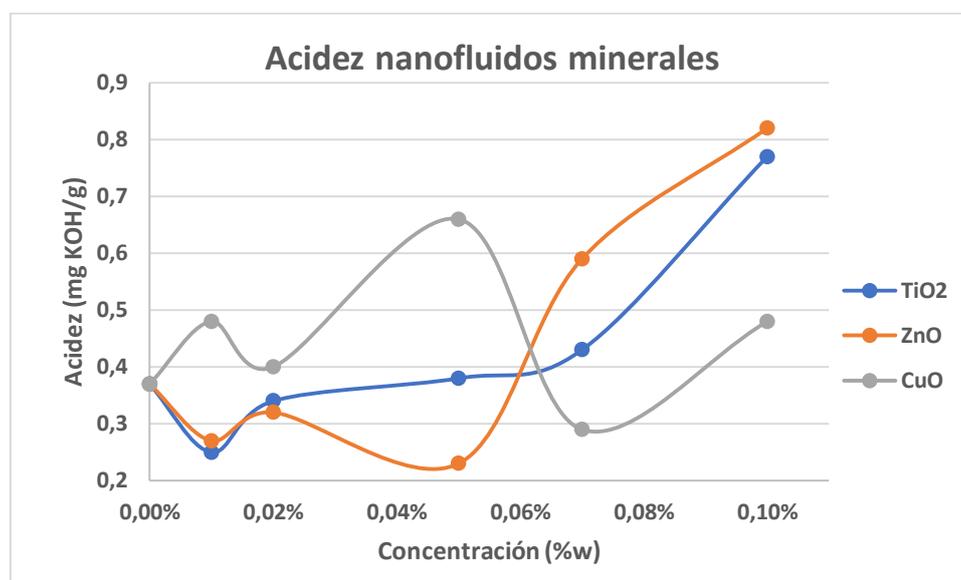


Figura 53: Acidez en nanofluidos con aceite mineral.

5.1.5 Densidad

La densidad de las muestras de nanofluido, como era esperable debido a las bajas concentraciones de nanopartículas añadidas, recogida en las siguientes figuras (Figura 54, Figura 55, y Figura 56 para la base vegetal y Figura 57, Figura 58, y Figura 59 para la mineral) se ve en todos los casos prácticamente inalterada, si bien si se puede intuir en las imágenes (y ver en los datos numéricos), ya que las líneas son coincidentes, que las muestras más densas son las que tienen mayor fracción sólida. Esta conclusión está avalada por la precisión del equipo de medición que llega a la diezmilésima y es capaz de identificar variaciones de esa magnitud.

Sus evoluciones con la temperatura también son las esperadas, descendiendo linealmente con ella.

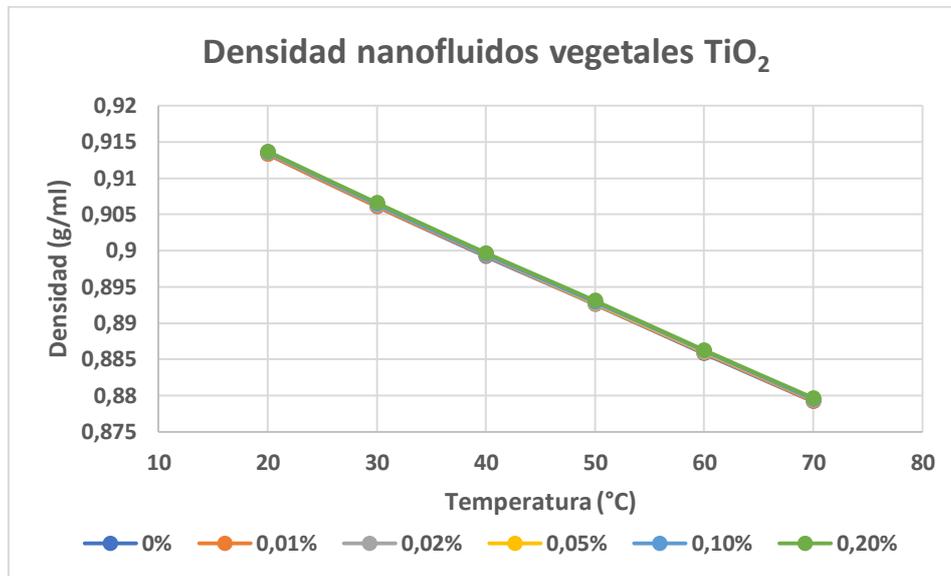


Figura 54: Densidad de TiO_2 en aceite vegetal.

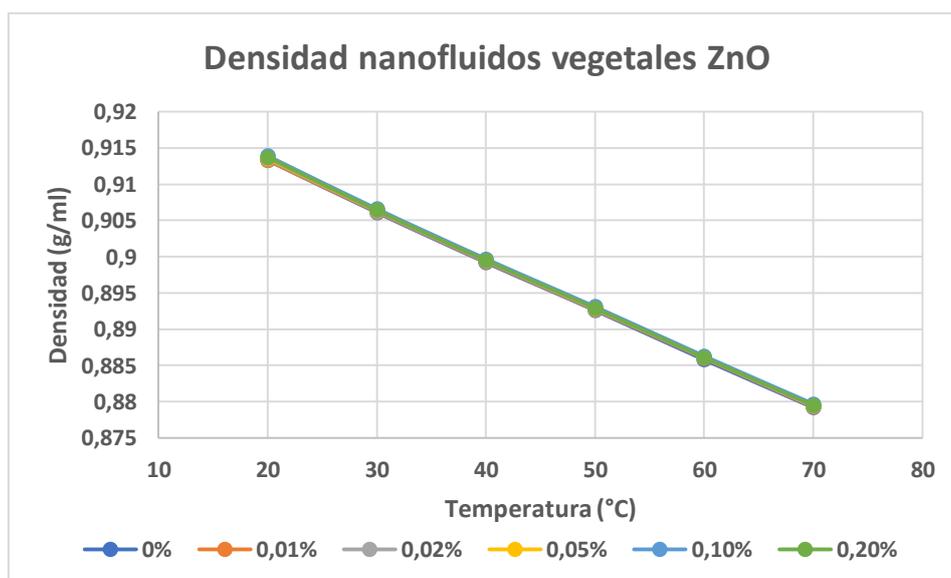


Figura 55: Densidad de ZnO en aceite vegetal.

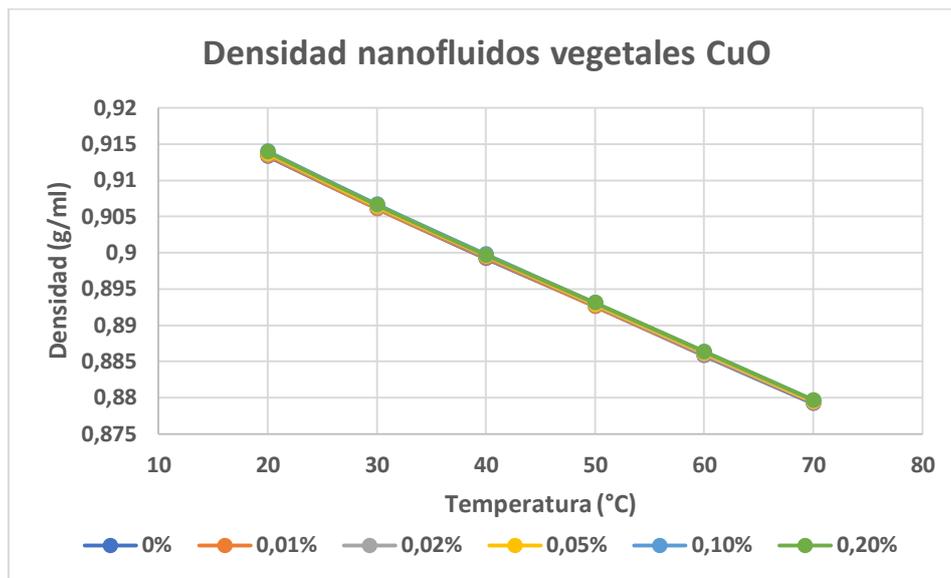


Figura 56: Densidad de CuO en aceite vegetal.

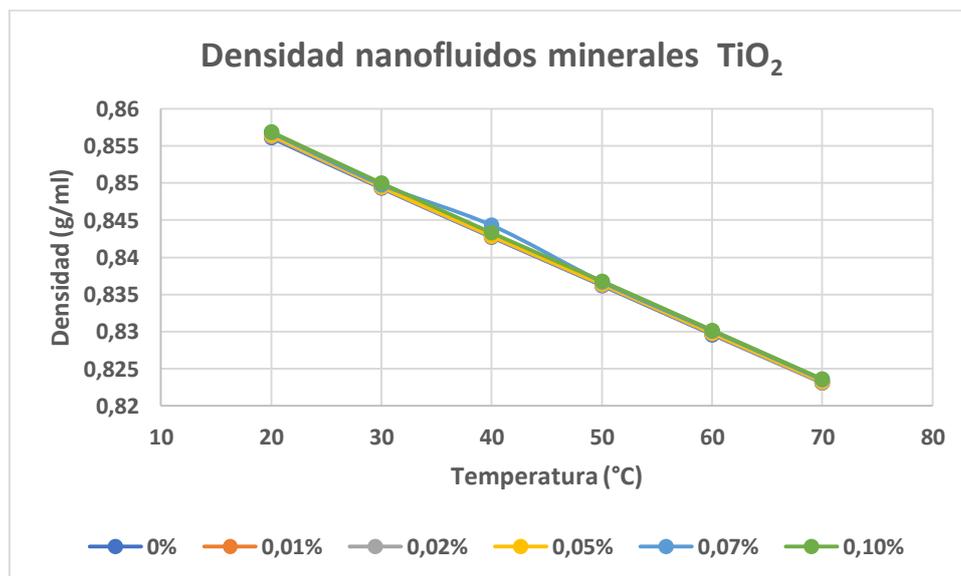


Figura 57: Densidad de TiO₂ en aceite mineral.

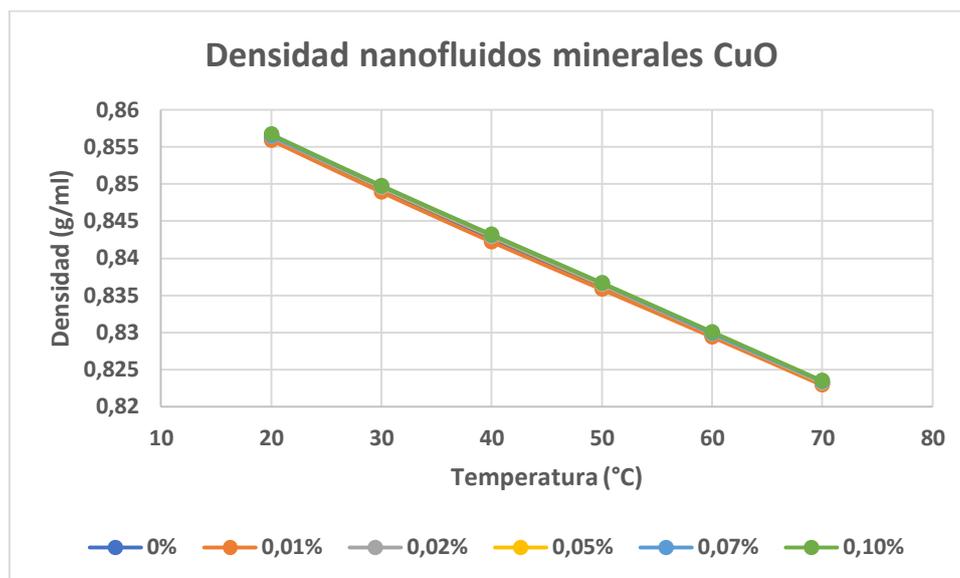


Figura 58: Densidad de CuO en aceite mineral.

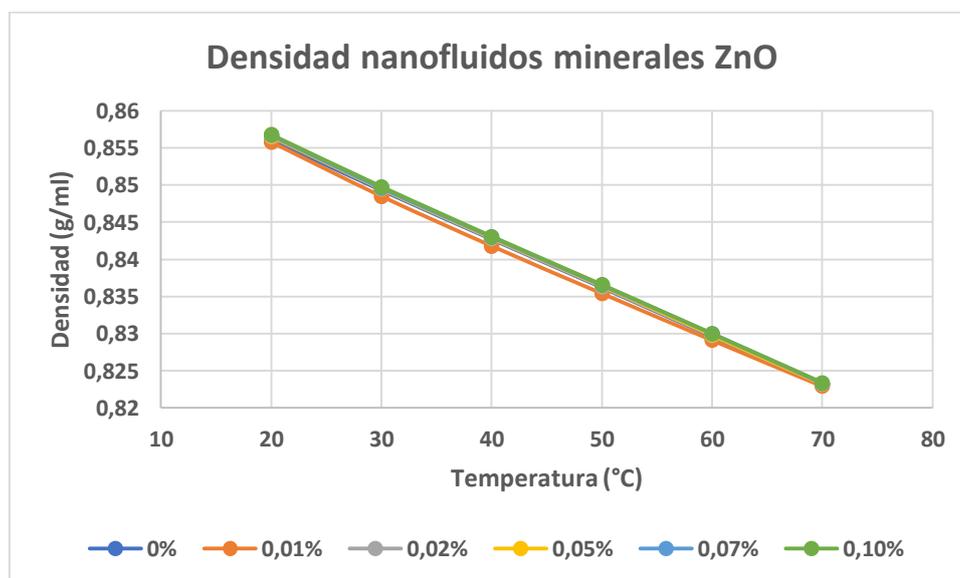


Figura 59: Densidad de ZnO en aceite mineral.

5.1.6 Viscosidad

La viscosidad es un parámetro importante pues puede condicionar la presencia e intensidad de los ciclos convectivos, lo que puede llegar a suceder si un nanofluido tiene demasiado contenido en fracción sólida.

Las muestras estudiadas vuelven a mostrarse respecto a la viscosidad como ya se comprobó respecto de la densidad. Lo escaso de las concentraciones usadas resulta en relativamente bajas afecciones de la viscosidad, como se puede ver en las figuras de este subapartado que recogen los resultados de los fluidos de base vegetal (Figura 60, Figura

61, y Figura 62) y mineral (Figura 63, Figura 64, y Figura 65). Estas se encuentran en un rango de entre -11 y 11% en las muestras de base vegetal y entre -10 y 25% en las de mineral. Estas variaciones están en los rangos habituales vistos en la bibliografía, y no suponen la superación de los límites de la normativa. Comparando las viscosidades obtenidas en las muestras sin nanopartículas con las proporcionadas por el fabricante, existe coincidencia con el aceite mineral en torno a 10 mPa·s ($\approx \text{mm}^2/\text{s}$), pero no en el caso del éster vegetal de 35 mPa·s. Sin embargo, un análisis más cercano de cada gráfica y de los resultados numéricos no permite observar un orden lógico que relacione la mayor concentración de sólidos con una mayor viscosidad, los resultados se intercalan. Esto podría deberse al error experimental con el que cuentan los equipos utilizados, combinado el del propio viscosímetro con el del controlador de temperatura del baño isotermal, aunque parece exagerado que dicha combinación de errores alcance tales magnitudes si solo la del viscosímetro es del 0,5%. Se puede ver también como al calentarse las muestras descenden en su viscosidad, lo que también ocurre con los fluidos base y permite su aprovechamiento en la refrigeración de transformadores a sus temperaturas de funcionamiento.

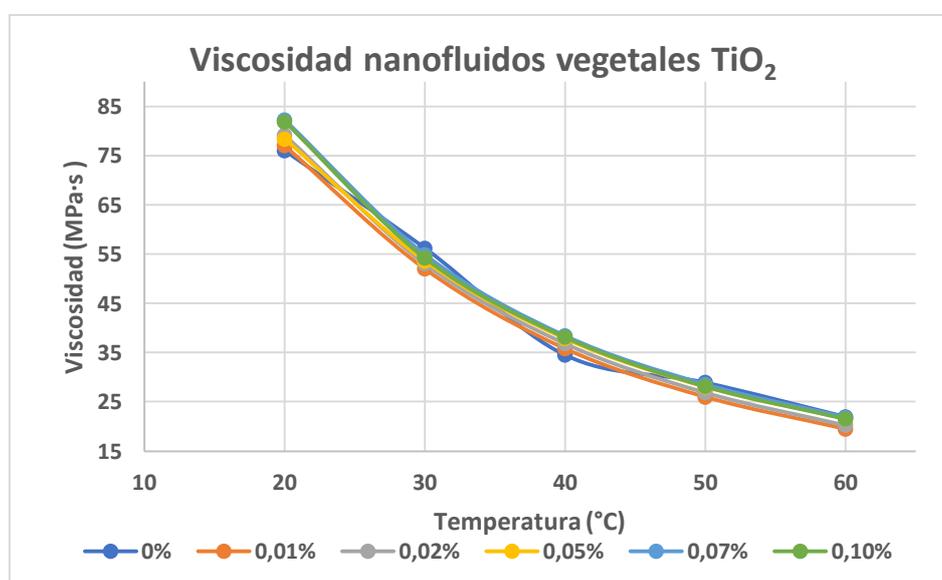


Figura 60: Viscosidad de TiO_2 con aceite vegetal.

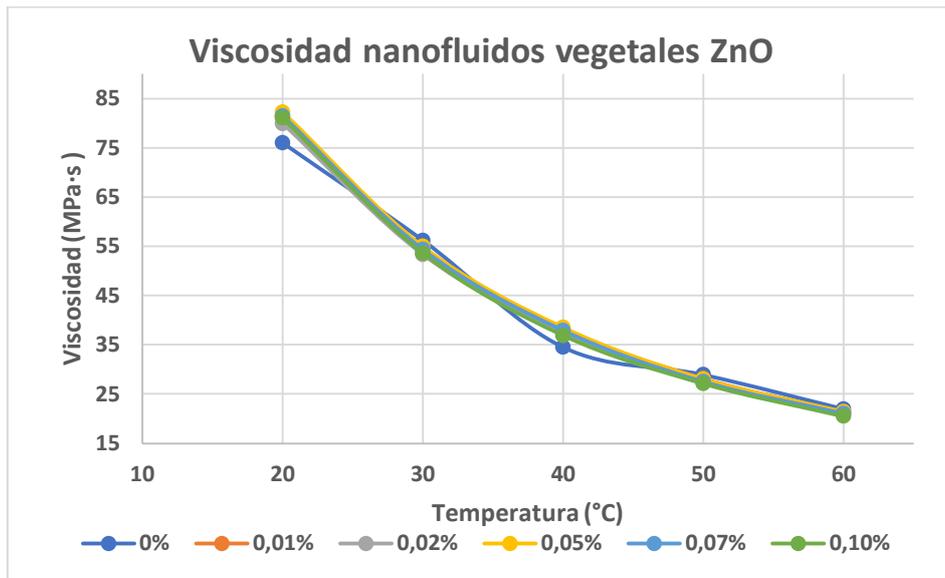


Figura 61: Viscosidad de ZnO con aceite vegetal.

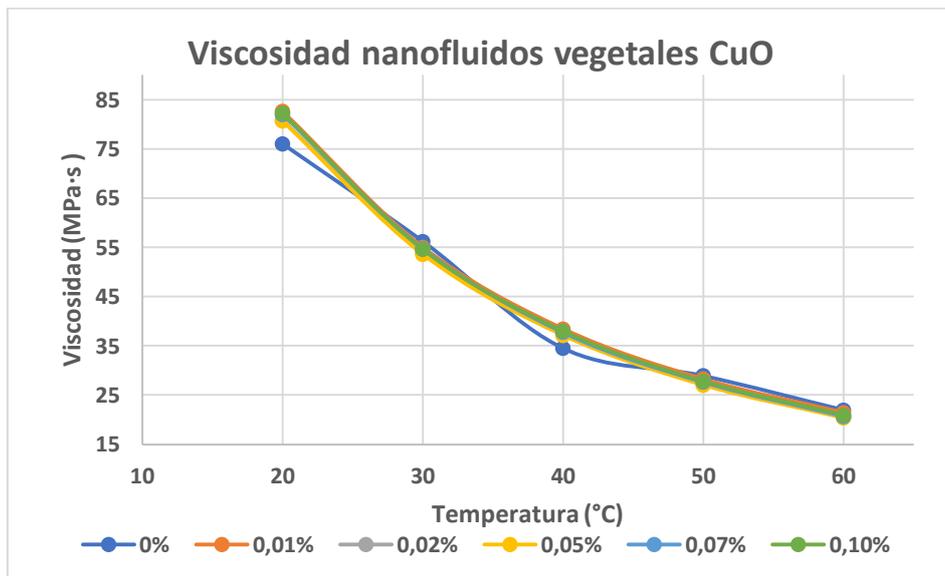


Figura 62: Viscosidad de CuO con aceite vegetal.

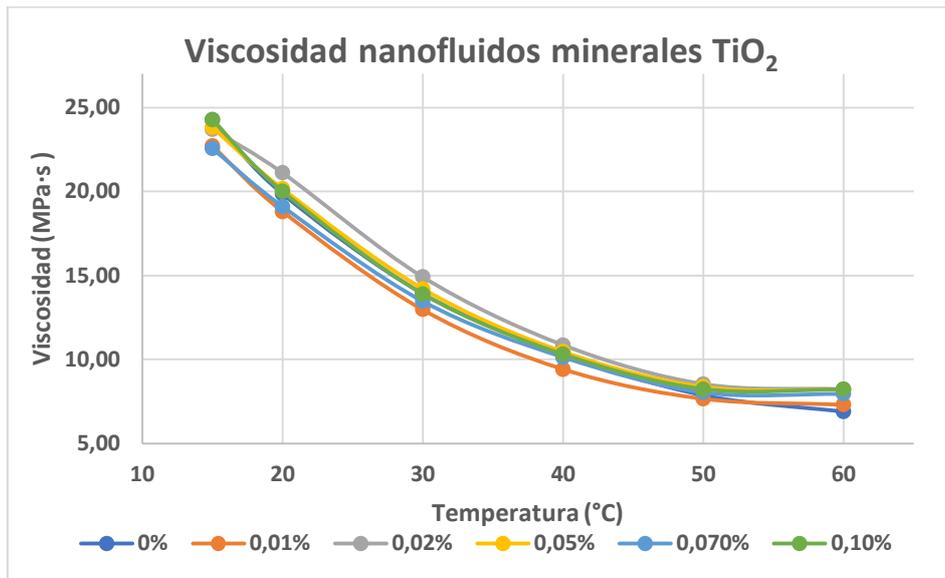


Figura 63: Viscosidad de TiO₂ con aceite mineral.

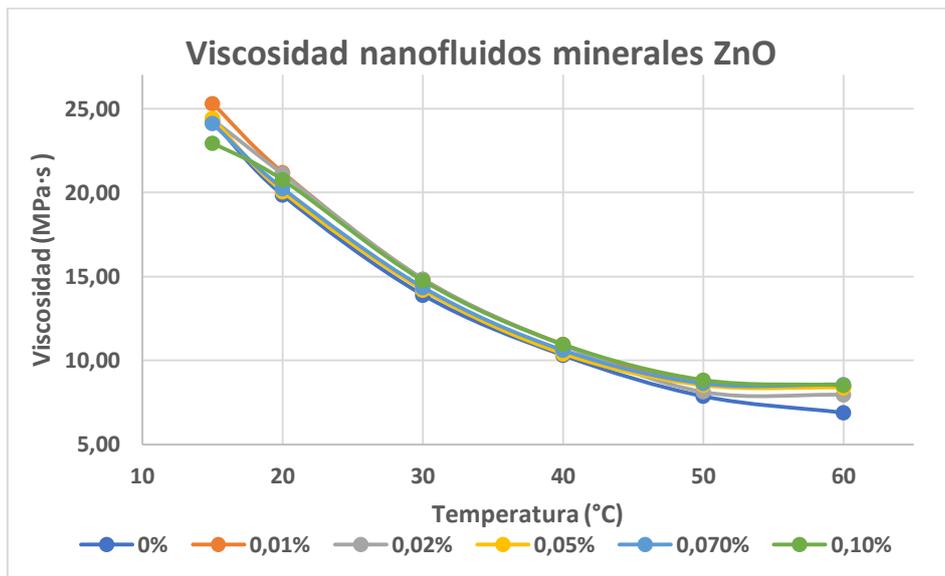


Figura 64: Viscosidad de ZnO con aceite mineral.

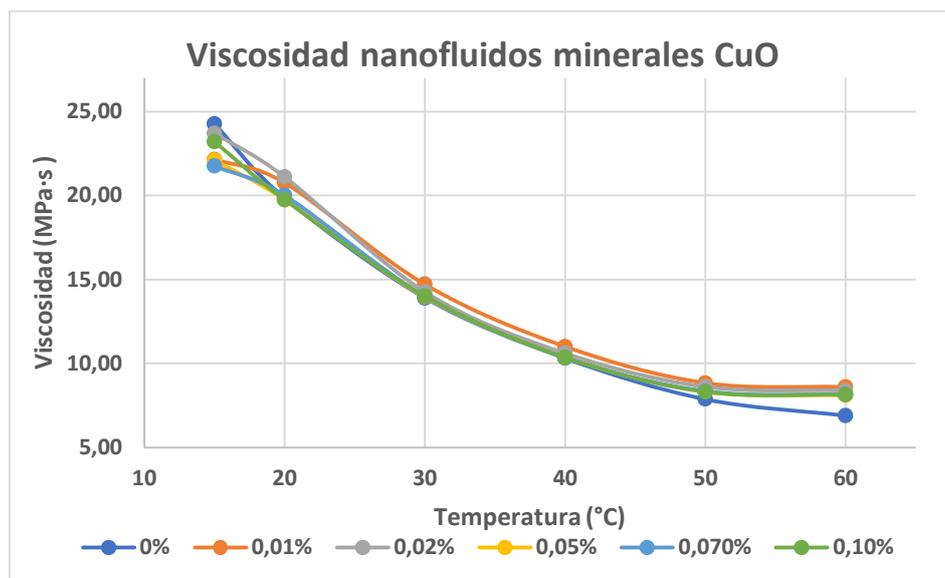


Figura 65: Viscosidad de CuO con aceite mineral.

5.1.7 Conductividad térmica

La conductividad térmica es otro de los factores principales que se deben considerar en los nanofluidos dieléctricos. Los gráficos aquí representados contienen la nube de puntos obtenida del conductímetro para cada muestra de nanofluido, clasificadas en función de fluido base y tipo de nanopartícula, a diferentes temperaturas, extrayendo a partir de cada conjunto una línea de tendencia por regresión lineal.

Analizando estos resultados vuelve a comprobarse una baja afección de la conductividad por parte de la presencia de las nanopartículas, pese a que estas son más conductoras que los fluidos base, probablemente debido a las bajas concentraciones de nanopartículas, tal y como se vio en la revisión bibliográfica, con diferencias entre las distintas concentraciones inferiores al 1 %, cuando el error del equipo de $\pm 0,01$ W/m·K para estas mediciones supera el 5%, y que tampoco tienen una lógica clara ya que no se presentan en orden en función de la concentración. Esto sucede tanto para las muestras con base vegetal (Figura 66, Figura 67, y Figura 68), como para las de base mineral (Figura 69, Figura 70, y Figura 71), que cuentan de partida con un fluido portante menos conductor térmicamente.

Comparando los resultados entre las partículas participantes dentro de un mismo fluido tampoco se ven diferencias importantes, que hubieran sido justificables por su diferente composición y tamaño.

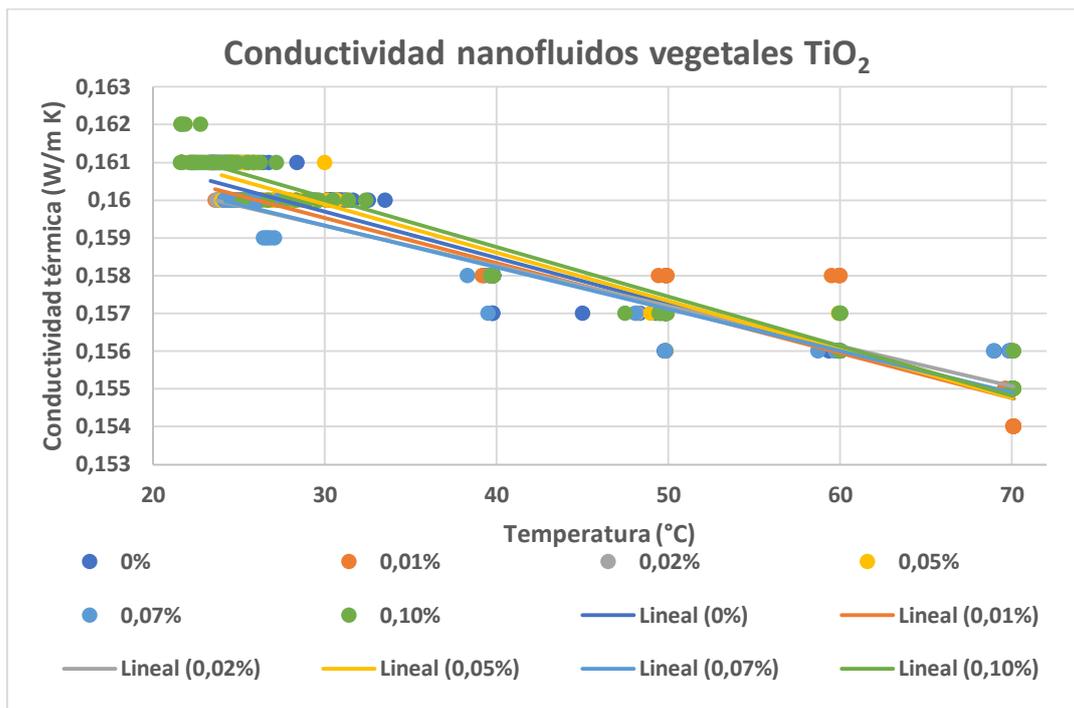


Figura 66: Conductividad térmica aceite vegetal con TiO₂.

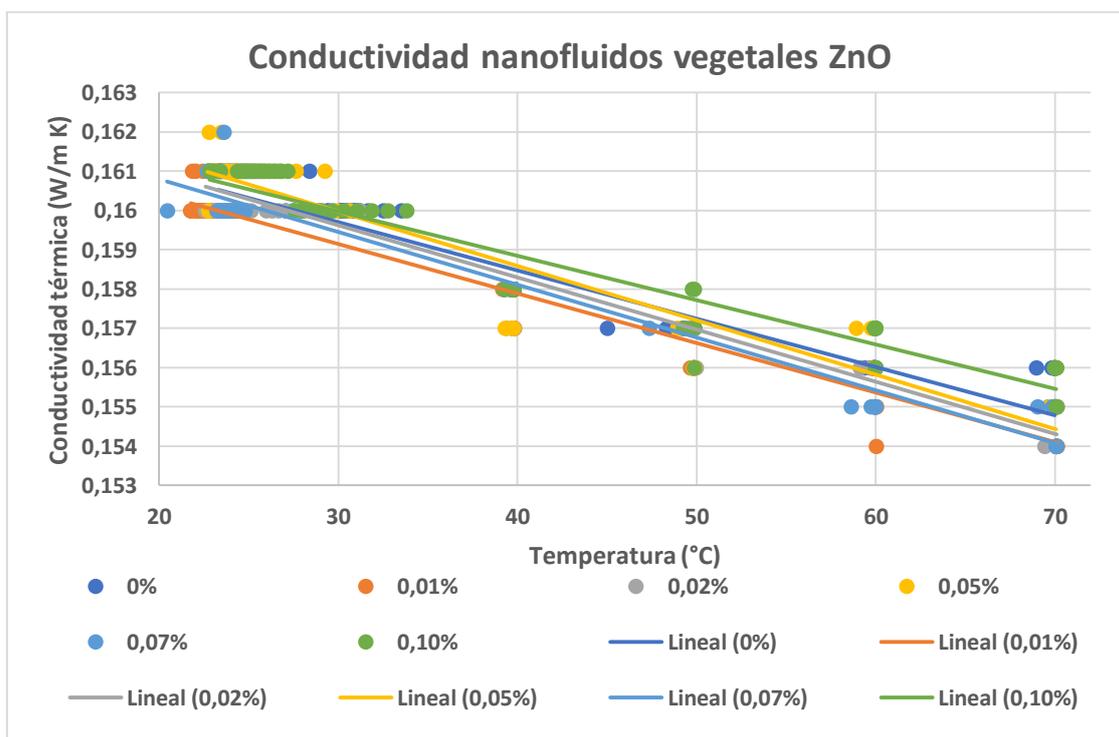


Figura 67: Conductividad térmica aceite vegetal con ZnO.

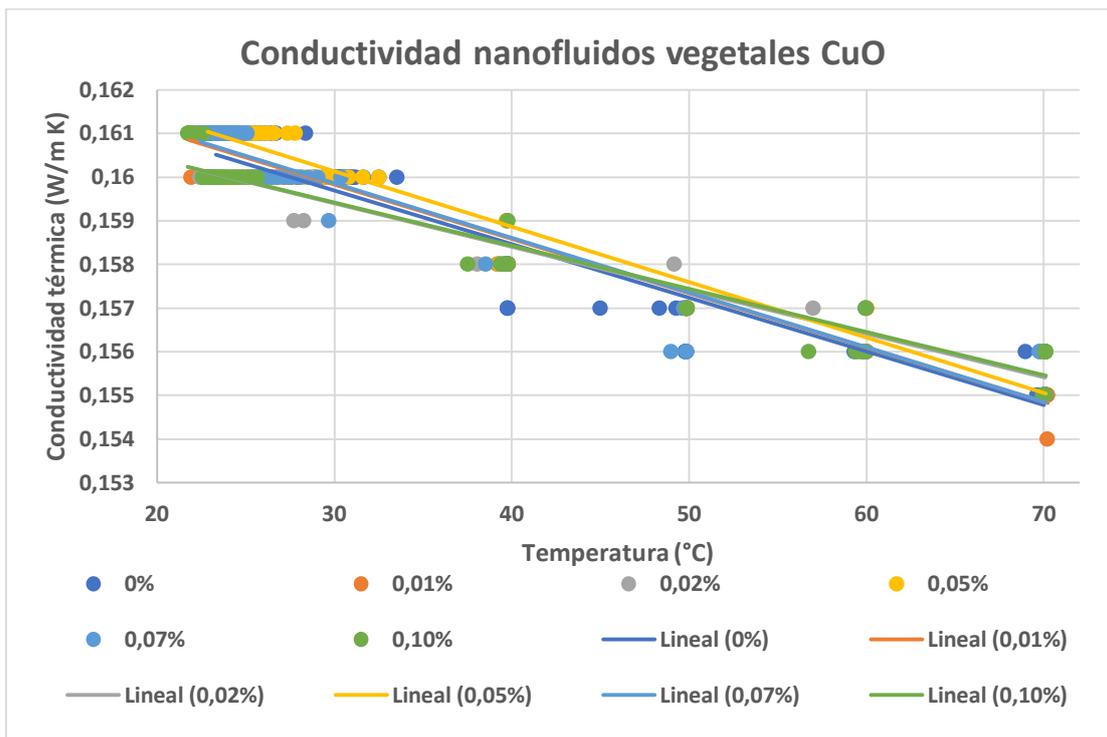


Figura 68: Conductividad térmica aceite vegetal con CuO.

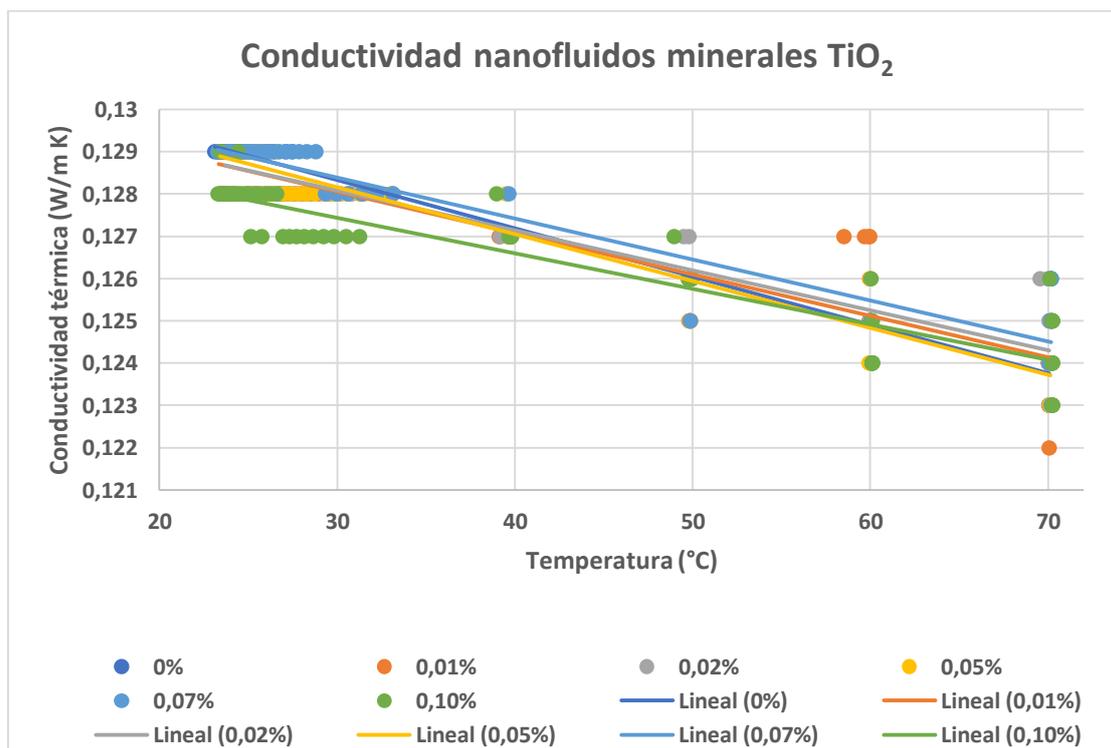


Figura 69: Conductividad térmica aceite mineral con TiO₂.

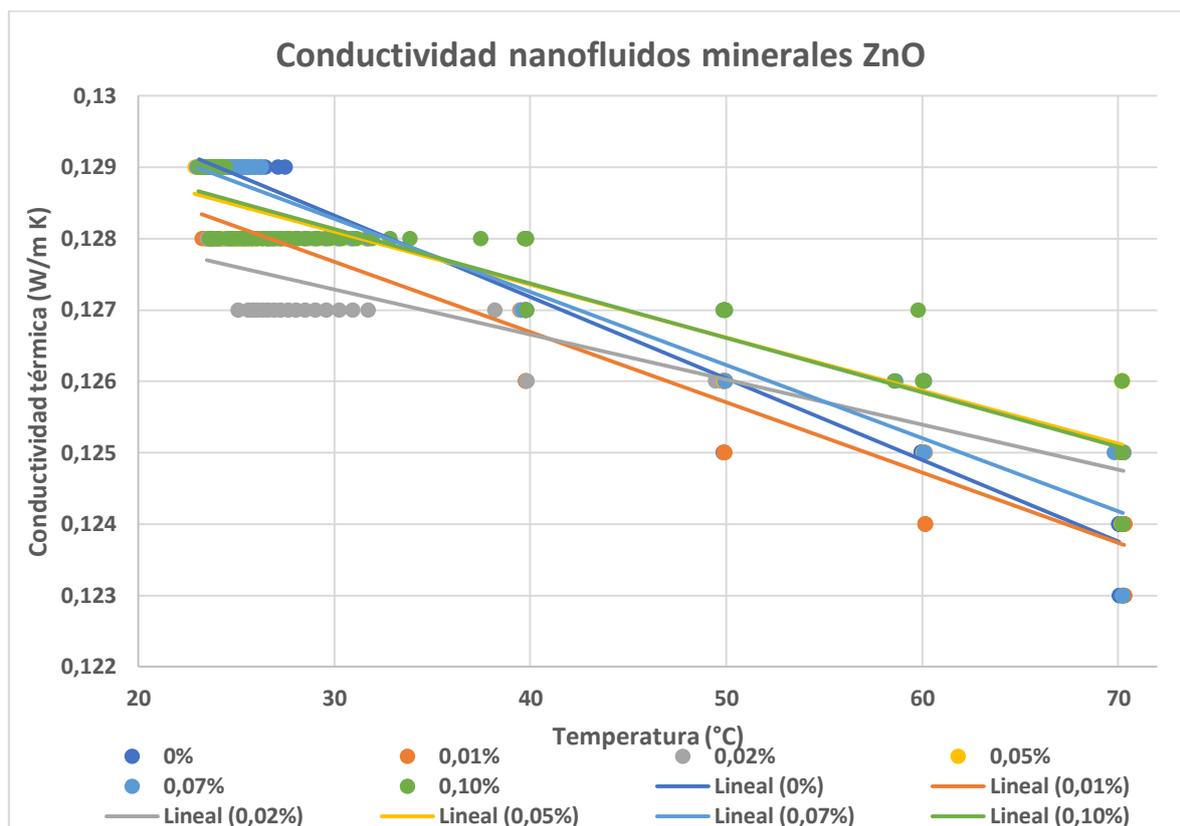


Figura 70: Conductividad térmica aceite mineral con ZnO.

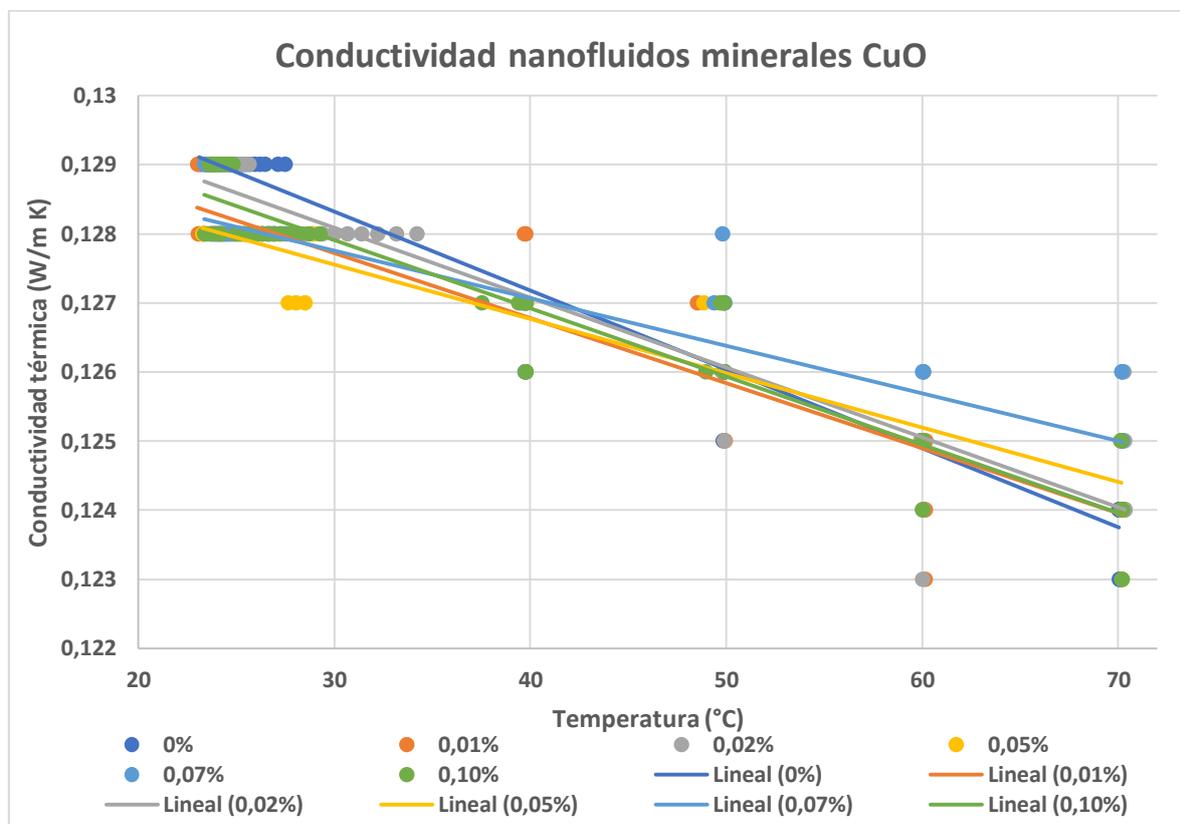


Figura 71: Conductividad térmica aceite mineral con CuO.

5.1.8 Estabilidad

Como se comentó anteriormente, las muestras fueron introducidas en viales de 18 ml aproximadamente, para estudiar su estabilidad de manera visual. Se introdujeron muestras de ambos fluidos base con las diferentes concentraciones de las tres nanopartículas antes mencionadas, incluidos los blancos.

Las muestras fueron fotografiadas periódicamente, para observar su evolución en el tiempo, como muestran las figuras, con las muestras colocadas en orden creciente de concentración de izquierda a derecha en cada imagen (Figura 72, Figura 73, Figura 74, Figura 75, Figura 76, y Figura 77). Durante la observación visual de la estabilidad suele observarse cómo a medida que pasa el tiempo la zona del fondo de los viales muestra un color cada vez más intenso, debido a la sedimentación y acumulación de las partículas, mientras que la parte superior se va clarificando asemejándose su color al del fluido base, quedando una zona central del vial se puede ver la mezcla más homogenizada y que conserva el aspecto del nanofluido similar, aunque con una tonalidad cada vez más tenue. Cuanto más tiempo pasa la parte superior del vial aumenta su grosor a la vez que la central disminuye, hasta su desaparición, coincidiendo en el fondo la zona clarificada con las nanopartículas sedimentadas.

En las muestras aquí preparadas se puede observar este fenómeno. Comparándolas se ve que las nanopartículas tardan más tiempo en sedimentarse en los fluidos con base vegetal, más viscosos y densos, ya que en un rango de tiempo similar (5-6 días tras la preparación) se ve como las de base vegetal aún son estables, mientras que las que usan aceite mineral están totalmente sedimentadas.

Esto ocurre especialmente con las mezclas con TiO_2 y ZnO , y que tras más de 20 días aún mantienen cierta estabilidad de dispersión, lo que no ocurre con los nanofluidos vegetales con CuO , lo que se explicaría debido a que el diámetro medio de estas últimas es de 2 a 4 veces mayor.

Según lo estudiado en la bibliografía en relación al efecto de las concentraciones sobre la estabilidad, se supone que mientras más grandes sean estas, antes se formarán agregados, y antes la mezcla dejará de ser estable, ya que al aumentar la masa de las partículas se provoca que vayan al fondo de la mezcla, con mayor facilidad. Esto no concuerda con los comportamientos vistos en este estudio, donde no se observa con claridad que una determinada concentración se mantenga más tiempo en dispersión, teniendo que, mientras la muestra más concentrada de óxido de titanio parece la más

estable, cuando se trata del óxido de zinc esto ocurre con la muestra inmediatamente anterior.

Las estabilidades observadas, en resumen no son adecuadas en vista de los largos periodos de permanencia de los fluidos dieléctricos en los transformadores.



Figura 72: Muestras de base vegetal y TiO_2 recientes y tras 5 y 23 días.



Figura 73: Muestras de base vegetal y ZnO recientes y tras 5 y 22 días



Figura 74: Muestras de base vegetal y CuO recientes y tras 5 y 20 días.



Figura 75: Muestras de base mineral y TiO_2 recientes y tras 1 y 5 días.



Figura 76: Muestras de base mineral y ZnO recientes y tras 1, 3 y 6 días.



Figura 77: Muestras de base mineral y CuO recientes y tras 1, 2 y 5 días.

5.2 PROPIEDADES DE LOS NANOFLUIDOS SURFACTADOS

En esta parte de la investigación se ha querido evaluar el efecto del ácido octanoico como surfactante sobre los nanofluidos, tanto minerales como vegetales, en sus concentraciones óptimas de nanopartículas una vez detectadas. Estas han resultado ser de 0,02%w en el caso del TiO_2 , y de 0,05%w en el caso del ZnO, con aceite mineral. En el caso del óxido de cobre, pese a detectar una concentración óptima, se ha decidido no seguir experimentando en esta fase ya que los resultados obtenidos con anterioridad, especialmente los de rigidez dieléctrica y estabilidad, no son alentadores.

El aceite mineral ha sido elegido para una primera etapa en la que se identifique la concentración óptima de surfactante, ya que sus muestras son las más inestables.

Una vez elegidas las nanopartículas con sus concentraciones, el siguiente paso es saber cuánto surfactante se debe añadir a la mezcla. Para ello este trabajo se basa en una investigación anterior [76] que utiliza una concentración óptima de surfactante de 22%w en masa respecto al peso de las partículas, lo que hace que al traducirlo respecto al volumen del fluido base la equivalencia varíe en función de la concentración de nanopartículas. Así, para muestras más concentradas habrá más surfactante y representará más % en volumen respecto al fluido. Para las concentraciones antes comentadas de nanopartículas, de 0,02%w de TiO_2 y de 0,05%w de ZnO, las equivalencias de varias concentraciones en torno a la óptima se recogen en la Tabla 20. Para asegurar comprender la concentración óptima dentro del rango de concentraciones de surfactante aplicadas, se va a diferenciar la selección de las mismas para cada concentración de nanopartícula. Las de óxido de titanio

0,02% están entre 0,2 y 1% en volumen, mientras que las de óxido de zinc están entre 0,4% y 1,5%.

Tabla 20: Concentraciones de surfactante para nanofluidos dieléctricos.

Concentración nanopartícula	Concentración surfactante							%v (s/f)
	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	1,00	1,50	
0,02%	5,40	10,81	16,21	21,62	27,02	54,04	81,06	%w (s/n)
0,05%	2,16	4,32	6,48	8,65	10,81	21,62	32,42	

La evolución de la dispersión en estas muestras se observa en la Figura 78 y en la Figura 79 (los blancos se incluyen a partir de la segunda imagen). No se detecta una mejora de la estabilidad del nanofluido óptimo de TiO_2 con estas concentraciones de surfactante respecto a las muestras preparadas sin él, cuya evolución se expone anteriormente. Tras uno y cinco días sus aspectos son equivalentes.



Figura 78: Muestras surfactadas con TiO_2 y su evolución tras 1, 3, y 6 días.

De la misma forma al comparar las muestras con óxido de zinc se identifica que incluso la presencia de surfactante es contraproducente, ya que la muestra sin surfactar se mantenía en dispersión al menos un día, y la surfactada no lo consigue.



Figura 79: Muestras surfactadas con ZnO y su evolución tras 1 y 5 días.

Al ver que no se conseguía mantener las nanopartículas dispersas correctamente en un periodo de tiempo, se decidió multiplicar por diez las concentraciones de surfactante para conseguir un nanofluido estable, en un segundo intento, interpretando que las concentraciones de surfactante añadidas no fueron suficientes para lograr una mejora de la estabilidad.

De esta forma se procede a estudiar la estabilidad con concentraciones de surfactante de entre 2 y 10% en volumen para el caso de TiO_2 y entre el 3 y el 15% en volumen para ZnO .

Las imágenes de la evolución de las muestras de este segundo intento se recogen en la Figura 80 y en la Figura 81. Para su correcta interpretación se debe aclarar que el primer vial se corresponde con aceite puro, mientras que las muestras de nanofluido están colocadas en orden descendente de concentración de surfactante.

Las muestras de nanofluido de óxido de titanio reflejan una mejora en la estabilidad, mayor cuanto más alta es la concentración de surfactante, llegando incluso a alcanzar los cinco días, cuando la muestra original sin surfactante ya había precipitado en ese plazo. Tras nueve días aun se conserva la dispersión en parte, aunque ya se identifica una zona clarificada.

Por el contrario las muestras de óxido de zinc no responden positivamente a la inclusión de más surfactante.



Figura 80: Segundo intento de muestras surfactadas de TiO_2 , tras 1, 5, y 9 días.



Figura 81: Segundo intento de muestras surfactadas de ZnO , tras 1 y 5 días.

En vista a estos resultados se han preparado muestras de nanofluidos tanto de base mineral como vegetal, con las concentraciones óptimas de TiO_2 y ZnO , utilizando la concentración de surfactante con mejores resultados de estabilidad.

Se utiliza el mismo proceso de preparación y estabilidad, con la única excepción de añadir las concentraciones correspondientes de surfactante, y posteriormente se procede a medir todas las propiedades de interés.

5.2.1 Rigidez dieléctrica

La Figura 82 compara las variaciones de tensión de ruptura obtenidas en las muestras óptimas de nanofluidos de base vegetal con las que se han recogido al testar las muestras surfactadas, éster vegetal (VS), de nanofluido vegetal de óxido de titanio (VSTiO_2) y de

óxido de zinc (VSZnO). Mientras la adición de nanopartículas de óxidos de zinc y titanio mejoran de manera importante (por encima del 30%) la rigidez, la presencia de surfactante resulta en un descenso de la misma, de hasta el 30%.

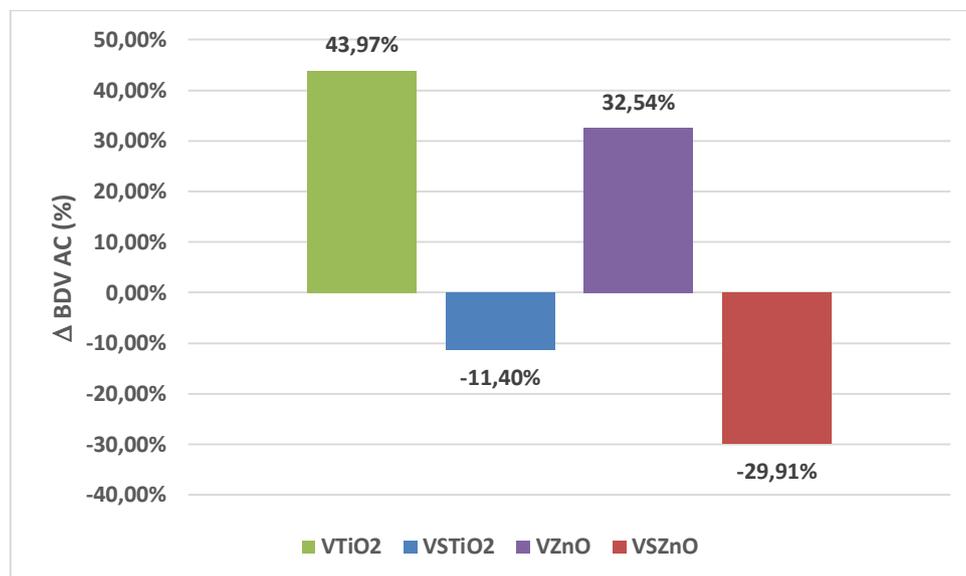


Figura 82: Variación de la tensión de ruptura en muestras vegetales surfactadas.

En la Figura 83 las muestras de base mineral tienen un comportamiento similar, teniendo aceite mineral surfactado (MS), con óxido de titanio (MSTiO₂) y con óxido de zinc (MSZnO), se ven aumentos frente a descensos cuando se comparan muestras sin surfactar con muestras surfactadas.

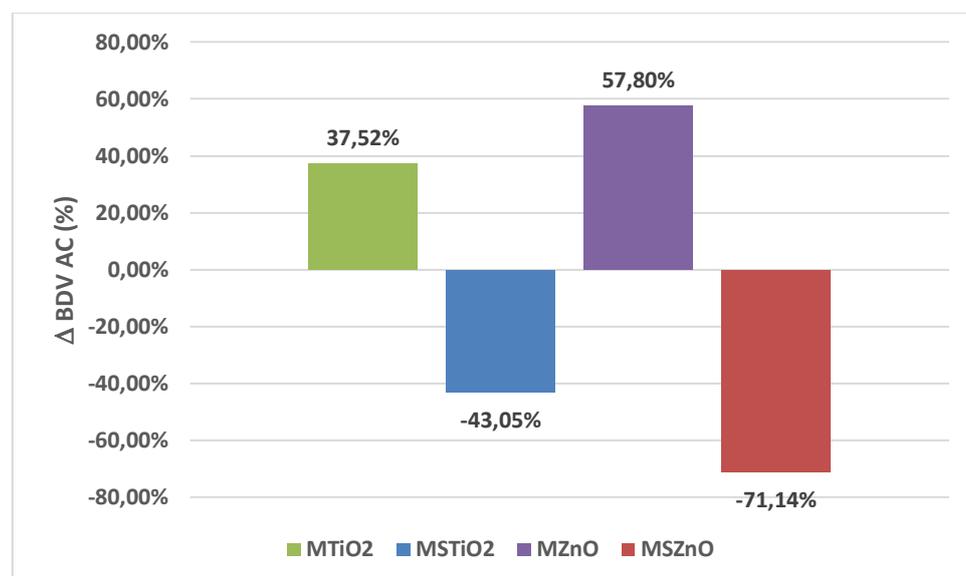


Figura 83: Variación de la tensión de ruptura en muestras minerales surfactadas.

Estas tendencias a disminuir la rigidez por la presencia de surfactante ha sido vista en referencias analizadas [48] [47], justificándose en base a que el cubrimiento de las partículas impide el acceso de los electrones a las trampas de potencial.

5.2.2 Densidad

En cuanto a la densidad de las muestras surfactadas, se puede apreciar (Figura 84) como apenas existe variación entre las muestras con éster vegetal como base. Por el contrario la adición de surfactante modifica en buen grado las densidades de las muestras de base mineral. Esto se debe a que la densidad del surfactante es similar al éster vegetal utilizado, superior a la del aceite mineral, por lo que es lógico que al añadirlo en una proporción semejante se produzca una elevación de la densidad. Estas densidades obtenidas experimentalmente coinciden con las calculadas a partir de volúmenes y de densidades de los componentes.

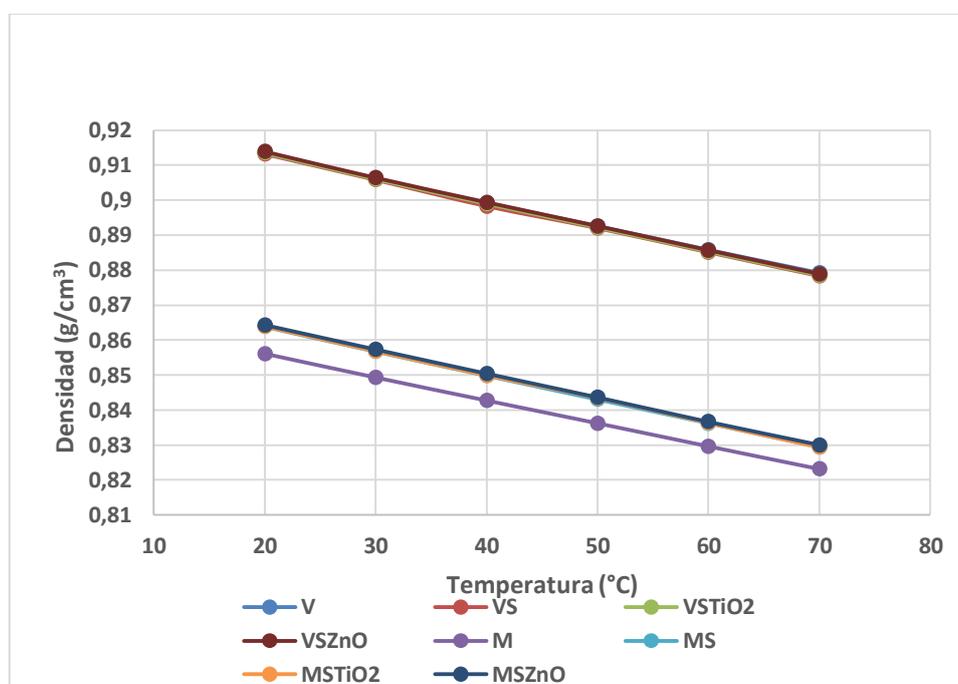


Figura 84: Densidad de muestras con surfactante.

5.2.3 Viscosidad

Con la viscosidad sucede en paralelo a la densidad, solo que en esta ocasión el surfactante tiene una viscosidad similar al aceite mineral, por lo que es razonable que las muestras surfactadas no presenten viscosidades muy diferenciadas respecto a esa base. Es en esta ocasión que las muestras surfactadas de base vegetal sufren disminuciones de la viscosidad (Figura 85).

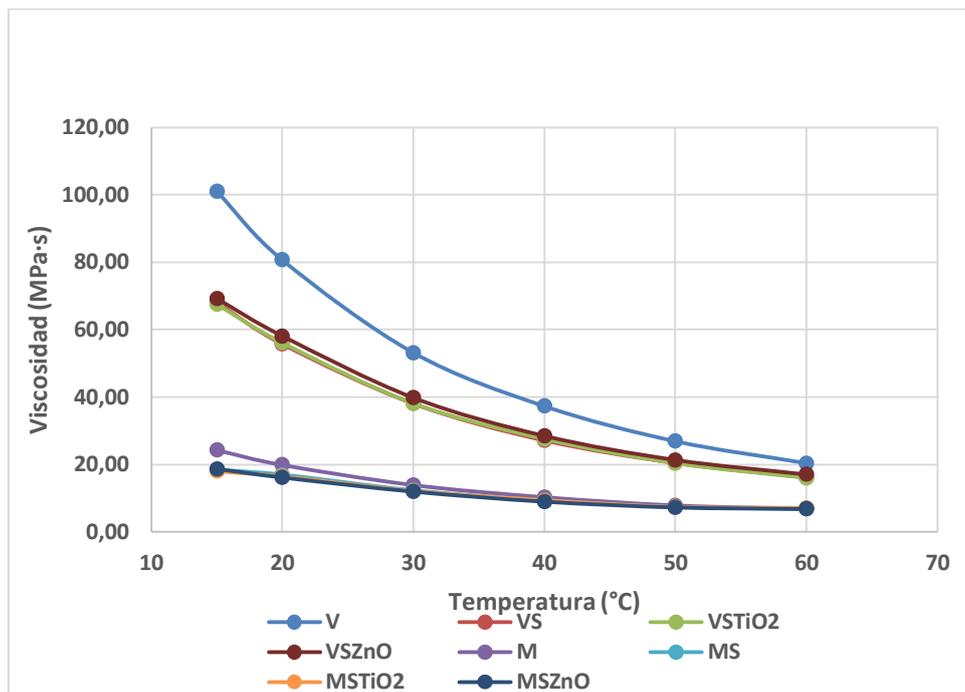


Figura 85: Viscosidad de muestras con surfactante.

5.2.4 Conductividad térmica

Se vuelve a identificar el prácticamente nulo efecto de las nanopartículas sobre los fluidos base en cuanto a su conductividad, al estudiar los resultados recogidos en la Figura 86, ya que las muestras surfactadas coinciden prácticamente en todo el rango de temperaturas. Respecto a los valores de las muestras de éster sin surfactar, se comprueba un descenso debido a que la conductividad térmica del surfactante es inferior a la de este.

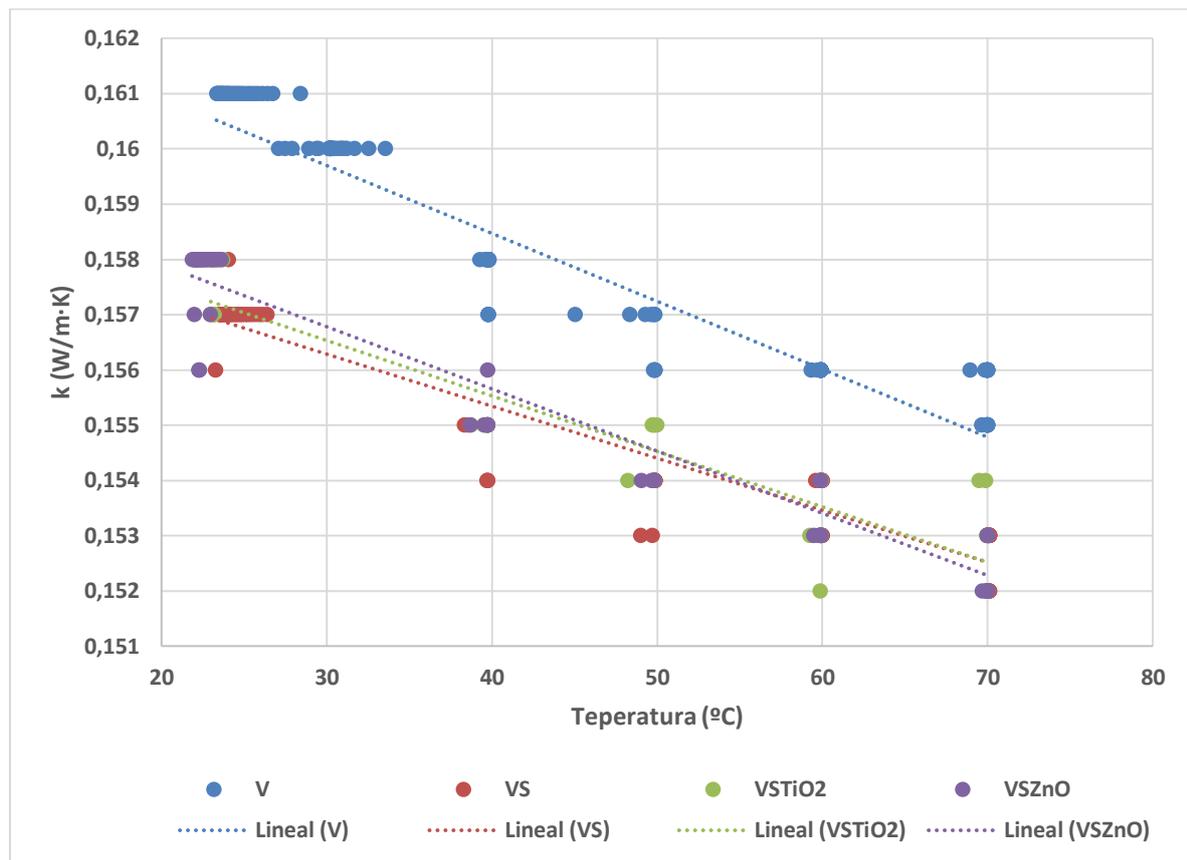


Figura 86: Conductividad de muestras vegetales surfactadas.

Esto no ocurre con los nanofluidos surfactados de base mineral (Figura 87), respecto del aceite mineral sin surfactar (M) ya que las conductividades térmicas del aceite y del surfactante son similares.

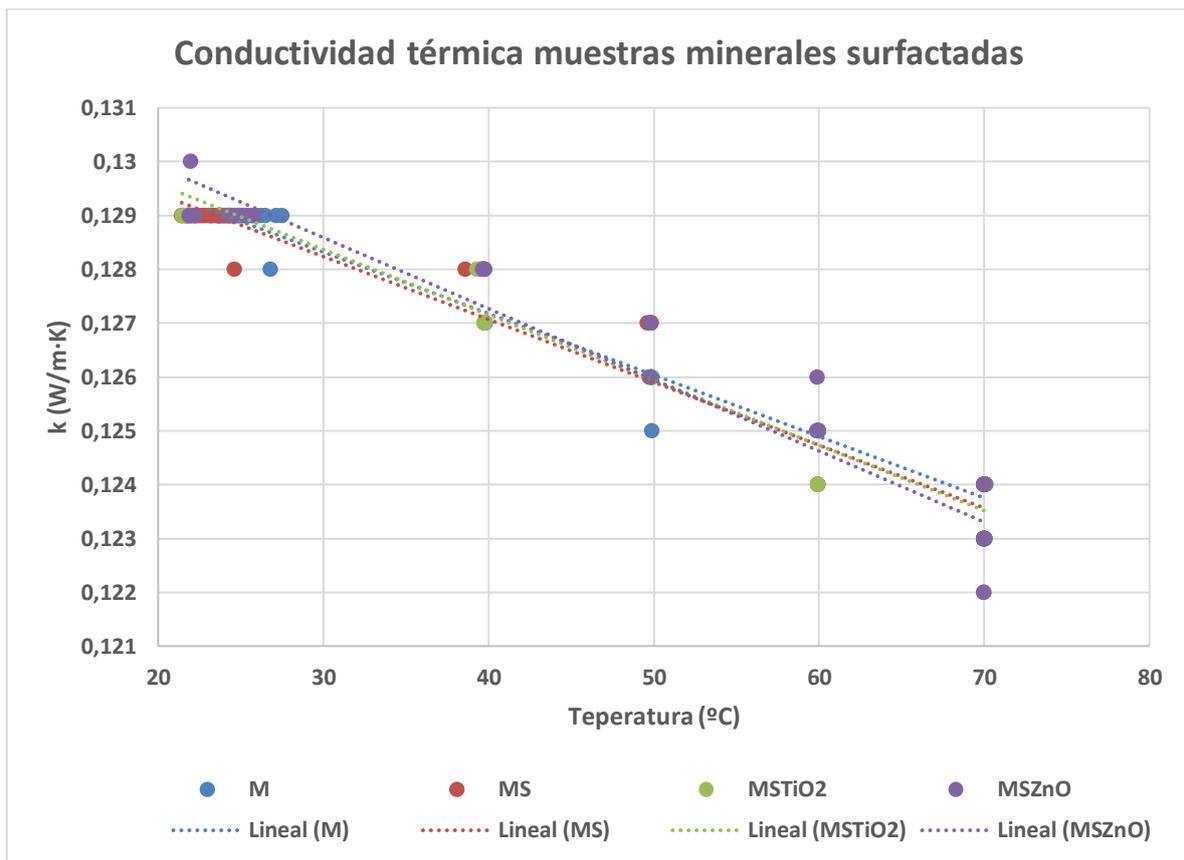


Figura 87: Conductividad de muestras minerales surfactadas.

5.2.5 Estabilidad

Al igual que se hizo con las muestras sin surfactar, se tomaron porciones en viales para comprobar la evolución temporal de su estabilidad, recogidas sus imágenes (Figura 88 y Figura 89).

En la Figura 88 se recogen los estados de las muestras en cuatro diferentes etapas correspondiéndose estas de izquierda a derecha a un blanco de aceite mineral, el nanofluido surfactado de aceite mineral con óxido de titanio, y por último el de óxido de zinc.

La estabilidad lograda vuelve a ser similar, tras cinco días a la que tuvo la primera muestra surfactada con esta concentración en ambos tipos de nanopartícula.



Figura 88: Muestras minerales surfactadas recientes y tras 1, 5 y 14 días.

En la Figura 89 igualmente cuatro etapas de la evolución temporal de las dispersiones son mostradas, con el mismo orden de nanofluidos que en el caso anterior. Comparando la muestra de zinc tras un día, totalmente sedimentada, con la imagen que tiene la misma muestra sin surfactante tras cinco días, se confirma que el efecto del surfactante con estas nanopartículas es perjudicial.

Respecto de la combinación surfactante-éster vegetal-TiO₂, su aspecto para cada periodo es similar al recogido en las muestras sin surfactar, estas muestras se han preparado próximas en el tiempo a la entrega de este trabajo, no habiendo habido tiempo suficiente para identificar si la dispersión es más duradera con el surfactante.



Figura 89: Muestras vegetales surfactadas recientes y tras 1, 6 y 22 días.

6 CONCLUSIONES

La investigación de nanofluidos dieléctricos ha experimentado un gran impulso en estos últimos años dentro de las estrategias para lograr tecnologías que permitan mejorar el diseño y la eficiencia de los transformadores, analizando los posibles beneficios de la adición de nanopartículas en fluidos dieléctricos. Sin embargo, tras un profundo estudio del estado actual de conocimiento de los nanofluidos dieléctricos se han detectado debilidades en dichas investigaciones, que no han tenido en cuenta ciertos aspectos, ya que en la mayoría de estas las nanopartículas y surfactantes solo se han probado en aceites minerales, aunque hay pocos ejemplos, y no se tienen apenas estudios en ésteres vegetales. El presente estudio intenta abordar alguno de estos aspectos como por ejemplo utilizar tanto aceites minerales como ésteres vegetales para crear nanofluidos con las mismas nanopartículas. Para ello se ha llevado a cabo la preparación y testeo de nanofluidos dieléctricos con dos fluidos base comerciales (un aceite mineral y un éster natural) y fracciones sólidas de nanopartículas (TiO_2 , ZnO y CuO). Algunas de estas combinaciones son las más habituales encontradas en la bibliografía, mientras que otras (las preparadas con CuO y ZnO) son poco frecuentes. El objetivo de incluir en este trabajo combinaciones ampliamente utilizadas ha sido emplearlas como referente contrastado que permita comparar los efectos de los distintos componentes sobre las propiedades de los nanofluidos.

Tras la medición de las principales propiedades (tensión alterna de ruptura, resistividad, factor de perdidas dieléctricas, conductividad térmica, humedad, acidez, densidad, viscosidad) de los fluidos dieléctricos en las muestras de nanofluidos con las nanopartículas propuestas TiO_2 , ZnO y CuO , se ha podido comprobar su potencial de cara a su aplicación en transformadores.

Se han detectado mejoras en la rigidez dieléctrica a través de aumentos en la tensión de ruptura (con incrementos de hasta un 44% en nanofluidos con base vegetal, y de hasta un 57,8% para los de base mineral), así como en la resistividad, y disminuciones del factor de disipación al comparar los resultados de los fluidos base con los nanofluidos, especialmente los de óxido de titanio y zinc, lo que ya se había detectado respecto al TiO_2 en la bibliografía consultada. Las mejoras aportadas por el ZnO en esta propiedad son del nivel de los vistos con otras nanopartículas. Los nanofluidos de CuO , sin embargo, no alcanzan lo visto con las otras dos composiciones. Adicionalmente, han podido detectarse las concentraciones óptimas para cada combinación nanopartícula y fluido, dentro de los rangos vistos en trabajos similares.

Respecto a propiedades que definen la capacidad refrigerante de estos fluidos, se puede decir, en vista de los resultados que la presencia de nanopartículas en las concentraciones utilizadas no supone ni una mejora ni un empeoramiento de las mismas. La conductividad térmica varía menos de 1% en ambos fluidos base, mientras que la viscosidad varía entre un -10 y un 25% respecto a lo visto en el aceite mineral y entre un -11 y 11% respecto al éster vegetal, con la densidad ocurre que se muestra prácticamente inalterada.

Otras propiedades analizadas han sido la acidez de los nanofluidos y su estabilidad, ya que estas pueden condicionar su aplicabilidad. En este caso se ha visto la influencia negativa de las nanopartículas, con aumentos del nivel de acidez de aproximadamente del doble respecto a ambos fluidos base. La estabilidad observada en las dispersiones preparadas en este trabajo ha sido inferior en tiempo en comparación con los resultados presentados en las referencias analizadas. En concreto se ha obtenido que los nanofluidos con base mineral están totalmente sedimentados al llegar a los 5-6 días después de la preparación, mientras que los de base vegetal superan la veintena en los casos de TiO_2 y ZnO , frente a algunas dispersiones entradas en la bibliografía que alcanzan varios meses. Aunque en el fluido más viscoso, el éster vegetal, la estabilidad es claramente superior frente a la del aceite mineral, se han observado indicios claros de sedimentación.

Con la intención de mejorar los resultados de estabilidad se prepararon y evaluaron muestras de los nanofluidos más prometedores, a las concentraciones óptimas, incluyendo durante la preparación la adición de un surfactante, el ácido esteárico, en diferentes concentraciones, utilizando como máximo un 15% en volumen. Solo en los que contienen TiO_2 esta presencia ha supuesto la mejora de la estabilidad, mayor cuanto más alta fue, siendo contraproducente en los nanofluidos de ZnO . Respecto al resto de propiedades la presencia de surfactante supuso un cambio de tendencia, ya que los nanofluidos surfactados demostraron perder parte de su capacidad dieléctrica, alcanzando niveles inferiores a los de los fluidos base, presentando valores entre un 11 y un 71% peores.

El análisis de los resultados obtenidos permite concluir que a pesar del potencial de mejora de las propiedades dieléctricas proporcionado por las nanopartículas, su adición deriva en una problemática relativa a su estabilidad y a un aumento de la acidez, que podría llegar a afectar a la estabilidad del papel aislante durante el funcionamiento del transformador. Los efectos adversos de la adición de nanopartículas pueden hacer peligrar, de no solucionarse, que estos nanofluidos puedan llegar a ser aplicables. Por otra parte, la adición de nanopartículas tampoco parece mejorar las capacidades refrigerantes, al menos en las concentraciones estudiadas en este trabajo. Sin embargo, los aspectos negativos encontrados en este trabajo no son suficientes para rechazar el uso de nanopartículas sin

una mayor profundización del estudio. Es necesario seguir trabajando en el estudio de las propiedades de los nanofluidos con otras concentraciones de nanopartícula, a fin de intentar lograr mejoras en las propiedades térmicas y de comprobar si mantienen las dieléctricas. La adición de otros surfactantes así como el estudio de otras concentraciones, deben ser estudiados, ya que pueden dar lugar a una interrelación más beneficiosa entre fluido y fracción sólida. Futuros trabajos en este campo deben abordar estos aspectos con el fin de lograr obtener nanofluidos eficaces y estables para su aplicación en transformadores.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. y. o. M, «Termoterapia en cáncer de próstata mediante el uso de nanopartículas magnéticas.,» 2007.
- [2] M. A. y. o. Alsina Esteller, «Las nanopartículas como vectores medicamentosos,» *Farmacia Clínica*, 1988.
- [3] M. Vallet-Regí, «Hoja de ruta para el diseño de sustitutos óseos.,» *Anales de la Real Sociedad Española de Química.*, 2014.
- [4] J. J. Gaitero, «Nanotecnología en construcción: algo más que nanopartículas.,» *Cemento-hormigón*, 2011.
- [5] X. y. o. Font, «Nanotecnología para el medio ambiente. Eliminación de contaminantes mediante nanomateriales.,» *Industria química. Equipos y plantas de proceso.*, 2014.
- [6] P. y. o. Vamsi Krishna, «Application of nanomaterials as coolants/lubricants in machining.,» *International Conference of Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies.*, 2013.
- [7] R. A. Bhogare y B. S. Kothawale, «A Review on applications and challenges of Nanofluids as coolant in Automobile Radiator.,» *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2013.
- [8] Y. y. o. Du, «Effect of Ageing on Insulating Property of Mineral Oil-Based TiO₂ nanofluids.,» de *International Conference on Dielectric Liquids*, 2011.
- [9] J. Fraile Mora, Máquinas Eléctricas, Madrid: McGraw Hill, 2003.
- [10] M. Á. Rodríguez Pozueta, Transformadores, 2008.
- [11] «<http://www.directindustry.com>,» [En línea]. Available: <http://www.directindustry.com/pt/prod/gebrueder-frei/product-16038-765611.html>. [Último acceso: 27 abril 2018].

- [12] «electricidadtransformadorjuioctello.blogspot.com,» [En línea]. Available: <http://electricidadtransformadorjuioctello.blogspot.com.es/2010/10/transformador.html>. [Último acceso: 27 abril 2018].
- [13] P. A. Pérez, Transformadores de distribución. Teoría, cálculo, construcción y pruebas., Reverte Ediciones, 2009.
- [14] «revolt.mx,» [En línea]. Available: <http://revolt.mx/productos/transformadores>. [Último acceso: 27 abril 2018].
- [15] M. Álvarez Pulido, Transformadores. Calculo fácil de transformadores y autotransformadores, monofásicos, trifásicos y de baja tensión., Marcombo Ediciones Técnicas., 2009.
- [16] «reinhausen.com,» [En línea]. Available: https://www.reinhausen.com/es/desktopdefault.aspx/tabid-992/1282_read-4836/. [Último acceso: 27 abril 2018].
- [17] «imefy.com,» [En línea]. Available: <http://www.imefy.com/es/transformadores-encapsulados-en-resina-epoxi/>. [Último acceso: 27 abril 2018].
- [18] «transformadoreshpindustrial.com,» [En línea]. Available: <http://www.transformadoreshpindustrial.com/transformadores-de-distribucion-y-potencia>. [Último acceso: 27 abril 2018].
- [19] «catalogometalurgico.com,» [En línea]. Available: <http://www.catalogometalurgico.com/products/view/845>. [Último acceso: 27 abril 2018].
- [20] AENOR. , *UNE-EN 60076-2. Transformadores de potencia. Parte 2: Calentamiento de transformadores sumergidos en líquido.*, 2013.
- [21] «skat.ihmc.us,» [En línea]. Available: <http://skat.ihmc.us/rid=1LPLJ4XH6-1P49WN3-1YZ1/Transformadores%20de%20potencia.cmap.cmap>. [Último acceso: 27 abril 2018].
- [22] J. Ramírez Vázquez, Materiales electrotécnicos, CEAC, 1998.
- [23] F. Fofana, «50 Years in the Development of Insulating Liquids,» *IEEE Electrical*

Insulation Magazine, 2013.

- [24] AENOR, *UNE-EN 61099. Líquidos aislantes. Especificaciones para ésteres orgánicos sintéticos nuevos para uso eléctrico.*, 2011.
- [25] «Themacs-engineering,» [En línea]. Available: <http://themacs-engineering.com/wp-content/uploads/2017/09/liquid-conductivity-ECTP-2017.pdf>. [Último acceso: 4 mayo 2018].
- [26] «wikipedia.org,» [En línea]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Puente_de_Wheatstone. [Último acceso: 4 mayo 2018].
- [27] AENOR, *UNE-EN 60422. Aceites minerales aislantes en equipos eléctricos. Líneas directrices para su supervisión y mantenimiento.*, 2013.
- [28] AENOR, «UNE-EN 60814. Determinación del contenido en agua por valoración coulométrica automática de Karl Fischer.,» 1999.
- [29] AENOR, «UNE-EN 62021. Determinación de la acidez en líquidos aislantes,» 2004.
- [30] G. D. y. o. Peppas, «Ultrastable Natural Ester-Based Nanofluids for High Voltage Insulation Applications,» *Applied Materials and Interfaces*, 2016.
- [31] A. Cavallini, «The effect of magnetite, graphene oxide and silicone oxide nanoparticles on dielectric withstand characteristics of mineral oil.,» *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, vol. 22, nº 5, pp. 2592 - 2600, 2015.
- [32] M. Nazari, « Dielectric breakdown strength of magnetic nanofluid based on insulation oil after impulse test.,» *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 399, pp. 1 - 4, 2016.
- [33] AENOR, «UNE-EN 60156. Líquidos aislantes. Determinación de la tensión de ruptura dieléctrica a frecuencia industrial. Método de ensayo.,» 2013.
- [34] AENOR, *UNE-EN 60296. Fluidos para aplicaciones electrotécnicas. Aceites minerales aislantes nuevos para transformadores y aparata de conexión.*, 2012.
- [35] AENOR, *UNE-EN 62770. Fluidos para aplicaciones electrotécnicas. Ésteres naturales*
-

nuevos para transformadores y equipos eléctricos similares., 2014.

- [36] AENOR, «UNE-EN 60247. Medida de la permitividad relativa, del factor de disipación dieléctrica y de la resistividad en corriente continua.» 2004.
- [37] «imseingenieria.blogspot.com.es,» [En línea]. Available: <http://imseingenieria.blogspot.com.es/2017/01/tangente-del-angulo-de-perdidas-tg-en.html>. [Último acceso: 23 abril 2018].
- [38] L. y. o. Pilsaru-Danescu, «Prototyping a Ferrofluid-Cooled Transformer,» *Transaction on Industry Application*, 2013.
- [39] V. y. o. Segal, «AC (60 Hz) and Impulse BreakDown Strength of a Colloidal Fluid used on Transformer Oil and Magnetite Nanoparticles.» de *International Symposium on Electrical Insulation*, 1998.
- [40] B. X. Du, X. L. Li y J. Li, «Thermal Conductivity and Dielectric Characteristics of Transformer Oil Filled with BN and Fe₃O₄ Nanoparticles,» *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015.
- [41] J. y. o. Li, « The Effect of Nanoparticle Surfactant Polarization on Trapping Depth of Vegetable Insulating Oil-Based Nanofluids. Phys.,» *Physics Letters A*, vol. 380, p. 604–608, 2016.
- [42] W. y. o. Li, «Thermo-physical properties of waste cooking oil-based nanofluids,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 112, pp. 784 - 792, 2017.
- [43] Y. y. o. Lv, «Effect of dispersion method on stability and dielectric strength of transformer oil-based TiO₂ nanofluids.,» *Nanoscale research letters*, vol. 11, nº 515, 2016.
- [44] Z. y. o. Zhang, «Electrical properties of nano-modified insulating vegetable oil.,» de *Conference Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, West Lafayette, 2010.
- [45] Y. y. o. Zhong, «Insulating properties and charge characteristics of natural ester fluid modified by TiO₂ semiconductive nanoparticles.,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, nº 1, pp. 135 - 140, 2013.

- [46] D. y. o. Mansour, « Heat transfer properties of transformer oil-based nanofluids filled with Al₂O₃ nanoparticles.,» de *IEEE International Conference on Power and Energy (PECon)*, 2014.
- [47] M. Chiesa y S. K. y Das, «Experimental investigation of the dielectric and cooling performance of colloidal suspensions.,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical engineering aspects*, vol. 335, pp. 88 - 97, 2009.
- [48] H. y. o. Jin, «Properties of Mineral Oil based Silica Nanofluids.,» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 21, nº 3, pp. 1100 - 1108, 2014.
- [49] M. y. o. Hanai, «Dependence of TiO₂ and ZnO nanoparticle concentration on electrical insulation characteristics of insulating oil.,» 2013.
- [50] Y. y. o. Hwang, «Thermal conductivity and lubrication characteristics of nanofluids.,» *Current Applied Physics.*, vol. 681, pp. 67 - 71, 2006.
- [51] R. Karthik, T. SreeRengaRaja y R. Madavan, «Enhancement of Critical Characteristics of Transformer Oil Using Nanomaterials.,» *Journal of Arab Science and Engineering*, vol. Vol. 38, pp. PP 2725-2733, 2013.
- [52] C. P. Sugumaran, «Experimental evaluation on dielectric and thermal characteristics of nano filler added transformer oil.,» de *International Conference on High Voltage Engineering and Application*, 2012.
- [53] S. Li, «The effect of ceria nanoparticles on the breakdown strength of transformer oil.,» de *IEEE 11th international conference on the properties and applications of dielectric materials (ICPADM)*, 2015.
- [54] P. y. o. Krishna Kumar, «Investigation on mixed insulating fluids with nano fluids and antioxidants.,» de *International Conference on Advances in Electrical Engineering.*, 2014.
- [55] J. y. o. Taha Tijerina, « Electrically insulating thermal nano-oils using 2D fillers.,» *ACS Nano*, vol. 6, nº 2, pp. 1214 - 1220, 2012.
- [56] D. Liu, «Characterization of high performance AlN nanoparticle-based transformer oil

- nanofluids.,» *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, vol. 23, nº 5, pp. 2757 - 2766, 2016.
- [57] P. y. o. Dhar, «Superior dielectric breakdown strength of graphene and carbon nanotube infused nano-oils.,» *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, vol. 23, nº 2, pp. 943 - 956, 2016.
- [58] Y. Z. y. o. Lv, «Recent progress in nanofluids on transformer oil: preparation and electrical insulation properties.,» *Electrical Insulation Magazine*, 2014.
- [59] Y.-z. y. o. Lv, «Effect of Dispersion Method on Stability and Dielectric Strength of Transformer Oil.Based Tio2 Nanofluids.,» *Nanoscale Research Letters*, 2016.
- [60] S. U. S. Choi, J. A. Eastman y y. otros, «Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles.,» *Heat Mass Transf*, vol. 45, p. 855 – 863, 2002.
- [61] S. M. S. y. o. Murshed, «Thermal Conductivity of Nanoparticle Suspensions (Nanofluid).,» de *IEEE Conference on Emerging Technologies Nanologies*, 2006.
- [62] H. y. o. Xie, «Dependence of the Thermal Conductivity of Nanoparticle-Fluid Mixture on the Base Fluid.,» *J. Mater. Sci. Lett*, vol. 21, pp. 1469 - 1471, 2002.
- [63] G. D. y. o. Peppas, «Statistical investigation of AC breakdown voltage of nanofluids compared with mineral and natural ester oil.,» *IET science, measurement & technology*, vol. 10, nº 6, p. 644, 2016.
- [64] E. y. o. Etefaghi, «Preparation and thermal properties of oil-based nanofluid from multi-walled carbon nanotubes and engine oil as nano-lubricant.,» *International Communication in Heat Mass Transfer*, vol. 46, p. 142–147, 2013.
- [65] J. y. o. Li, «Preparation of a Vegetable Oil-Based Nanofluids and Investigation of Its Breakdown and Dielectric Properties.,» *Electrical Insulation Magazine*, 2012.
- [66] M. y. o. Bakruthen, «Investigation of Critical Parameters if Insulating Mineral Oil Using Semiconductive Nanparticles.,» de *International Conference on Circuits, Power and Computing Technologies.*, 2013.
- [67] Y. y. o. Lv, «Recent progress in nanofluids based on transformer oil: preparation and

- electrical insulation properties.» *Electrical Insulation Magazine*, vol. 30, pp. 23 - 32, 2014.
- [68] B. y. o. Garcia, «Studying the loss of life of natural-ester-filled transformer insulation: impact of moisture on the aging rate of paper.» *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 33, nº 1, pp. 15 - 23, 2017.
- [69] W. y. o. Sima, « Effects of conductivity and permittivity of nanoparticle on transformer oil insulation performance: experiment and theory.» *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, nº 1, pp. 380 - 390, 2015.
- [70] Y. y. o. Du, «Effect of Semiconductive Nanoparticles on Insulating Performances of Transformer Oil.» *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012.
- [71] S. P. Schroeder y G. K. Morris, «Nanofluids in a Forced-Convection Liquid Cooling System. Benefits and Design Challenges.» de *12th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems.*, 2010.
- [72] R. Karthik, A. Cavallini y C. G. Azcarraga, «Investigation on the effect of nanoparticles in mineral oil.» *Conference on Electrical Insulation an Dielectric Phenomena*, 2014.
- [73] Y. y. o. Lv, « Nanoparticle effects on creeping flashover characteristics of oil/pressboard interface.» *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 21, pp. 556 - 562, 2014.
- [74] D. A. y. o. Mansour, «Effect of titania nanoparticles on the dielectric properties of transformer oil-based nanofluids.» de *Conference on Electric Insulations and Dielectric Phenomena*, 2012.
- [75] B. y. o. Du, «Preparation and breakdown strength of Fe₃O₄ nanofluid based on transformer oil.» de *International Conference on High Voltage Engineering and Application*, 2012.
- [76] Y. Xuan y Q. Li, «Heat transfer enhancement of nanofluids.» *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 1999.
- [77] Repsol, «Cátalogo de Aceites Minerales.» 2016.
-

- [78] AENOR, «UNE-EN 60475. Método de toma de muestras de líquidos aislantes.,» 2013.
- [79] «linealab.net,» [En línea]. Available: <http://linealab.net/balanzas-analiticas/11-balanza-analitica-radwag-as.html>. [Último acceso: 30 abril 2018].
- [80] «velp.com,» [En línea]. Available: http://www.velp.com/es/productos/lines/3/family/38/agitadores_magneticos_con_calefacci_n/25/are. [Último acceso: 30 abril 2018].
- [81] «elma-ultrasonic.com,» [En línea]. Available: <https://www.elma-ultrasonic.com/es/productos/equipos-de-ultrasonidos/elmasonic-p/#tabs|p222:features>. [Último acceso: 30 abril 2018].
- [82] *Manua de instruccione de Baur DTL 2a.*
- [83] «b2hv.com,» [En línea]. Available: http://www.b2hv.com/fileadmin/images_page/img_right/downloads/Datasheet-BA100-b2-oil-tester-DHV1207-Rev02.pdf. [Último acceso: 9 mayo 2018].
- [84] «metrohm.com,» [En línea]. Available: https://www.metrohm.com/en/products/karl-fischer-titration/?gclid=Cj0KCQjw_ZrXBRDXARIsAA8KauQrepX8tgS8Vp1toY4oOoD-YvvFhhKLg62IICE4DGz8QW_CIWaV1c8aApjhEALw_wcB. [Último acceso: 30 abril 2018].
- [85] «metrohm.com,» [En línea]. Available: <https://www.metrohm.com/es/productos/valoracion/titrino-plus/28480010>. [Último acceso: 30 abril 2018].
- [86] «archive-resources.coleparmer.com,» [En línea]. Available: https://archive-resources.coleparmer.com/Manual_pdfs/98941-00,10.pdf. [Último acceso: 9 mayo 2018].
- [87] «directindustry.es,» [En línea]. Available: <http://www.directindustry.es/prod/thermo-scientific-scientific-instruments-and-aut/product-7217-797351.html>. [Último acceso: 30 abril 2018].
- [88] «expins.com,» [En línea]. Available: <http://www.expins.com/p/pdf/108500.pdf>. [Último

acceso: 9 mayo 2018].

- [89] «lab-ferrer.com,» [En línea]. Available: <https://www.lab-ferrer.com/conductividad-termica/equipos-y-medidores-de-conductividad-y-resistividad-termica/kd2-pro.html>. [Último acceso: 30 abril 2018].
- [90] G. Martínez y H. Salavagione, «Nanocompuestos polímeros de grafeno: preparación y propiedades,» *Revista iberoamericana de polímeros.*, 2011.
- [91] «Aplicaciones de las nanopartículas,» *CarbonInspired*, 2012.
- [92] B. y. o. Du, «Influence of Monodisperse Fe₃O₄ Nanoparticle Size on Electrical Properties of Vegetable Oil-Based Nanofluids,» *Hindawi Publishing Corporation*, 2015.
- [93] S. Prem Kumar, M. Dev Anand y P. Gopu, «Heat transfer and Friction Factor Characteristics of Nano fluids in the circular straight channel under constant heat flux method,» de *International Conference on Control, Instrumentation, Communication and Computational Technologies*, 2014.
- [94] S. U. S. Choi y J. A. Eastman, «Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles,» de *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 1995.
- [95] S. Wtharana y K. A. Weliwita, «Suspended nanopaticles as a way to improve thermal energy transfer efficiency,» de *International Conference on Information ans Authomotion for Sustainability*, 2012.
- [96] T. S. Ramu, B. K. Keshavan y K. N. Balasubramanya Murthy, «Application of a class of nano fluids to improve the loadability of power transformer,» de *10th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 2012.
- [97] M. y. o. Rafiq, «Insulating and aging properties of transformer oil-based TiO₂ Nanofluids,» *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2014.
- [98] M. y. o. Rafiq, «Preparation and breakdown properties of mineral oil based alumina nanofluids,» de *International Conference of Emerging Technologies.*, 2015.
- [99] R. y. o. Liu, «Fundamental Research on the Application of Nano Dielectrics to

Transformers.,» de *Conference on Insulation and Dielectric Phenomena.*, 2011.

[100 AENOR, «UNE-EN ISO 12185. Petróleo crudo y productos petrolíferos. Determinación de la densidad. Método del tubo U oscilante.,» 1999.

[101 AENOR, «UNE-EN 16896. Productos petrolíferos y productos afines. Determinación de la viscosidad cinemática. Método por viscosímetro Stabinger.».

[102 L. y. o. Godson, «Experimental Investigation on the Thermal Conductivity and Viscosity of Silver-Deionized Water Nanofluid.,» *Experimental Heat Transfer*, 2010.

[103 M. Kole y T. K. Dey, «Investigation of thermal conductivity, viscosity, and electrical conductivity of graphene based nanofluids.,» *American Institute of Physics*, 2013.

[104 Z. Talaei, «The effect of carboxylic group concentration on the stability and thermal conductivity of carbon nanotube fluid as heat transfer media.,» de *8th International Vacuum Electron Sources Conference and Nanocarbon.*, 2010.

[105 Z. W. Ding, S. C. Chea y N. H. Saeid, «Parametric study of Heat Transfer Enhancement using Nanofluids.,» de *3rd International Conference of Energy and Environment.*, 2009.

[106 Y. y. o. Zhou, «Effect on electron shallow trap on breakdown performance of transformer oil-based nanofluids.,» *Journal of Applied Physics*, 2011.

[107 H. y. o. Jin, «AC breakdown voltage and viscosity of mineral oil based fullerene nanofluids.,» de *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2013.

[108 B. X. Du y X. L. Li, «High thermal conductivity transformer oil filled with BN nanoparticles.,» de *International Conference on Dielectric Liquids*, 2014.

[109 «[baur.eu](https://www.baur.eu),» [En línea]. Available: <https://www.baur.eu/es/products/insulating-oil-testing/deteccion-de-la-ruptura-dielctrica/dpa-75-c>. [Último acceso: 30 abril 2018].

[110 W. Yu y H. Xie, «A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications.,» *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, p. 17, 2012.

[111 Y. y. o. Zhong, «Insulating Properties and Charge Characteristics on Natural Ester Fluid

] Modified by TiO₂ Semiconductive Nanoparticles.,» *Transaction on Dielectric and Electrical Insulation*, 2013.

[112 C. P. y. o. Sugumaran, «Experimental evaluation on dielectric and thermal characteristics of nano filler added transformer oil.,» de *International Conference on High Voltage Engineering and Application*, 2012.